

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТАНУ ГІДРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ У ВОДОЙМІ-ОХОЛОДЖУВАЧІ ЗАПОРІЗЬКОЇ АЕС**

Представлено матеріали експериментальних досліджень та результати фізико-хімічного термодинамічного моделювання стану карбонатно-кальцієвої і карбонатно-магнієвої систем у воді водойми-охолоджувача Запорізької АЕС. Досліджено багаторічну динаміку складових зазначених гідрохімічних систем та їх внутрішньорічний розподіл. Показано, що в умовах підігрітих вод водойми-охолоджувача інтенсифікуються гідробіологічні і фізико-хімічні процеси, наслідком яких є зрушення рівноважного стану карбонатно-кальцієвої і карбонатно-магнієвої систем у бік утворення важкорозчинних сполук типу кальциту ( $\text{CaCO}_{3\text{тв.фаза}}$ ) і магнезиту ( $\text{MgCO}_{3\text{тв.фаза}}$ ). Встановлено, що карбонатно-кальцієва система як у водоймі-охолоджувачі, так і в Каховському водосховищі схильна до перебування в метастабільному пересиченому стані.

**Вступ**

З 1987 по 2001 рік на водоймі-охолоджувачі (ВО) Запорізької атомної електричної станції (ЗАЕС) проведені багаторічні комплексні гідрологічні, гідрофізичні і гідрохімічні дослідження, мета яких – вивчення основних закономірностей і умов формування хімічного складу та якості води в умовах значного теплового навантаження. До складу робіт входило поєднання різних за спрямуванням натурних досліджень на ВО ЗАЕС і прилеглий акваторії Каховського водосховища з експериментальними лабораторними роботами і розрахунками, що базуються на використанні методів комп'ютерного термодинамічного моделювання.

Запорізька АЕС, перший енергоблок якої був уведений в експлуатацію 1984 р., нині нараховує 6 енергоблоків сумарною

потужністю 6000 Мвт. АЕС розташована на лівому березі Каховського водосховища за 70 км нижче м. Запоріжжя і 160 км вище греблі Каховської ГЕС. Для охолодження конденсаторів турбін працюючих енергоблоків на АЕС використовується комбінована система охолодження, що включає 2 градирні і водойму-охолоджувач з комплексом бризкальних басейнів. Об'єм води у ВО складає 43 млн. м<sup>3</sup>, площа водного дзеркала – 9,5 км<sup>2</sup>, середня глибина 4-5 м, максимальна – 16 м. Від Каховського водосховища ВО відділена піщаною наливною дамбою. У водоймі-охолоджувачі внаслідок постійного штучного підігріву і надходження води з очисних споруд м. Енергодара та промислово-зливної каналізації проммайданчика АЕС і баків хімводоочистки складаються особливі умови формування гідрохімічного і гідробіологічного режиму.

Необхідно відзначити, що в останні роки досягнуто значних успіхів у дослідженні хімічного складу і якості води ВО теплових і атомних електростанцій [1-3], вивчений їхній гідробіологічний режим [2, 4-6], виконано оцінку теплового впливу об'єктів енергетики на водне середовище [5]. На прикладі ВО Південно-Української АЕС показано, що надходження до водойми-охолоджувача міських стічних вод призводить до значного підвищення чисельності гетеротрофних організмів, що свідчить про забруднення водойми [2]. Розробляються методи моделювання гідротермічних процесів у водоймах-охолоджувачах ТЕС і АЕС [7, 8]; розроблений метод теплового розрахунку ВО, що враховує швидкість вітру, трансформацію і щільність стратифікації, температуру і вологість шару повітря над водоймою [9, 10]. Проте досі не в повному обсязі досліджені процеси і фактори, що визначають стан основних гідрохімічних систем в умовах підігрітих вод атомних і теплових електростанцій.

У роботі представлені результати розрахунку стану карбонатно-кальцієвої і карбонатно-магнієвої систем ВО Запорізької АЕС і прилеглої акваторії Каховського водосховища, які є основними гідрохімічними системами, що визначають спрямованість гідрохімічних процесів в умовах підігрітих вод і негативно впливають на технологічні процеси, пов'язані з роботою теплообмінного устаткування АЕС.

Стан цих рівноважних систем визначає розчинення чи виведення в осад таких речовин як CaCO<sub>3</sub> і MgCO<sub>3</sub>. Осадження цих речовин призводить до утворення важкорозчинного накипу в системах

охолодження енергоблоків АЕС, що створює серйозні технічні і технологічні проблеми для нормальної експлуатації АЕС.

### Матеріали та методи досліджень

У якості вихідної інформації використано результати багаторічних експериментальних робіт, отриманих під час проведення експедиційних досліджень на ВО Запорізької АЕС та Каховському водосховищі. На основі даних про фізико-хімічні умови водного середовища, хімічний склад води та розчинні органічні речовини гумусового походження (гумінові та фульвокислоти), виконано розрахунки рівноважного розподілу складових карбонатно-кальцієвої та карбонатно-магнієвої гідрохімічних систем у досліджених водних об'єктах.

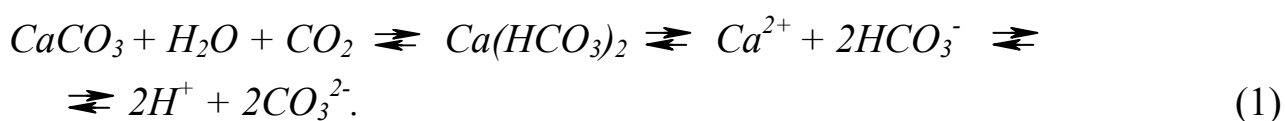
Розрахунки виконані з використанням програмно-моделюючого комплексу TETRA [15], розробленого нами на базі математичної моделі MINTEQA2 [16]. В основу розрахунків закладена модель термодинамічної хімічної рівноваги речовин у багатокомпонентних гетерогенних системах, що побудована на принципі “констант рівноваги”. Коефіцієнт активності обчислювали за рівнянням Дебая-Хюккеля.

#### *Карбонатно-кальцієва система*

Карбонатно-кальцієва система природних вод являє собою складну рівновагу, що включає в себе ряд рівноваг: адсорбційно-гідратаційну рівновагу розчину з газовим середовищем, багатоступінчасту дисоціацію в розчині і гетерогенну рівновагу розчину з твердою фазою.

Складові карбонатно-кальцієвої системи ( $H^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $H_2CO_3$ ,  $CO_2$  вільна) перебувають між собою у певних співвідношеннях, що залежать від температури ( $t$ ), коефіцієнтів активності іонів ( $f$ ) і тиску ( $P$ ). Умови водного середовища ( $t$ ,  $f$ ,  $P$ ) впливають на кількісні співвідношення між окремими елементами карбонатно-кальцієвої системи через її константи рівноваги ( $K_{H_2CO_3}$ ,  $K_{HCO_3^-}$ ,  $L_{CaCO_3}$ ).

Якщо в природній воді знаходяться  $CO_2$  вільна, іони  $Ca^{2+}$  і  $HCO_3^-$ , а у твердій фазі –  $CaCO_3$ , то між ними встановлюється рівновага, що описується рівнянням:



Перевага прямої реакції свідчить про розчинення карбонатних утворень у водному середовищі під впливом  $\text{CO}_2$ , зворотної – про накопичення карбонатних порід внаслідок розкладання бікарбонату кальцію. Розчинення твердої фази  $\text{CaCO}_3$  у воді відбувається в межах добутку його розчинності:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = L\text{CaCO}_3 = L. \quad (2)$$

При наявності у воді надлишку  $\text{CO}_2$  остання переводить слабозрчинний карбонат кальцію в більш розчинний бікарбонат кальцію за рівнянням (1) до встановлення рівноваги. Практично кількісна залежність у рівновазі визначається розчинністю твердої фази  $\text{CaCO}_3$  (2) і дисоціацією вугільної кислоти першого і другого ступеней.

Як відомо, до фізико-хімічних параметрів розчину, що впливають на стан рівноважних систем, належать: температура, тиск, іонна сила, коефіцієнти активності іонів, добуток розчинності, константи дисоціації вугільної кислоти.

Залежно від ступеня дисоціації вугільна кислота присутня в природних водах у чотирьох формах:  $\text{H}_2\text{CO}_3$  – власне вугільна кислота;  $\text{CO}_2$  – діоксид вуглецю,  $\text{HCO}_3^-$  – гідрокарбонати і  $\text{CO}_3^{2-}$  – карбонати. Кількісне співвідношення форм вугільної кислоти контролюється константами її дисоціації ( $K_1$  і  $K_2$ ). При наявності у воді твердої фази  $\text{CaCO}_3$  додатковим фактором, що лімітує концентрації компонентів карбонатно-кальцієвої системи, є добуток розчинності карбонату кальцію ( $L$ ).

#### *Карбонатно-магнієва система*

Між твердою фазою  $\text{MgCO}_3$ , вугільною кислотою і гідрокарбонатними іонами в природних водах існує динамічна рівновага відповідно до рівняння:

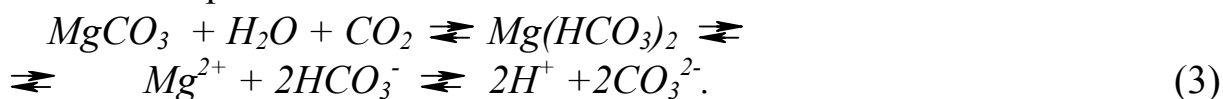


Схема розрахунку стану карбонатно-магнієвої системи аналогічна до приведеної вище при оцінці карбонатно-кальцієвої системи.

### **Оцінка рівноваги карбонатно-кальцієвої і карбонатно-магнієвої гідрохімічних систем у воді ВО ЗАЕС і Каховського водосховища**

Стан карбонатно-кальцієвої та карбонатно-магнієвої гідрохімічних систем визначається гетерогенною рівновагою між розчиненими

компонентами цих систем і твердими фазами (мінералами), що утворюються з відповідних іонів. Під час осадження твердих фаз для першої з них найбільш вірогідним є утворення кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ), а для другої – магнезиту ( $\text{MgCO}_3$ ).

Для характеристики ступеня насичення природної води карбонатом кальцію (магнію) користувались показником індексу насичення ( $SI$ ), що обчислюється як логарифм співвідношення добутку активностей іонів, які знаходяться в розчині, до добутку розчинності твердої фази, утвореної з цих іонів:

$$SI_{CaCO_3} = \lg \left( \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{L_{CaCO_3}} \right), \quad (4)$$

де  $a_{Ca}$ ,  $a_{CO_3}$  – активності розчинених іонів відповідно кальцію та карбонатних іонів;  $L_{CaCO_3}$  – добуток розчинності карбонату кальцію (кальциту). Аналогічно визначали індекс насичення для магнезиту –  $SI_{MgCO_3}$ . Як видно з формули, у разі додатної величини  $SI$  розчин пересичений відносно відповідного мінералу. При від’ємних значеннях  $SI$  система недонасичена відносно твердої фази. У стані термодинамічної рівноваги  $SI=0$ . Отже, більше абсолютне значення індексу насичення свідчить про більше відхилення системи від стану рівноваги, а при додатних значеннях – про більшу вірогідність осадження мінералу.

Багаторічні спостереження, проведені на водоймі-охолоджувачі Запорізької АЕС, свідчать про значне теплове навантаження на екосистему ВО. Так, порівнюючи за 1996-2000 рр. температуру води у водоймі-охолоджувачі АЕС і прилеглий акваторії Каховського водосховища, видно, що у ВО температура води на 5-18 градусів вище порівняно з природними умовами протягом усього року (рис. 1).

Найбільша різниця в температурі води досліджуваних об’єктів відзначалася в холодну пору року. Про значне підвищення температури води у водоймі-охолоджувачі ЗАЕС свідчать не лише фактичні, а й осереднені дані. Так, середня багаторічна (1996-2000 рр.) температура води у ВО становить  $22,8^\circ\text{C}$ , а у Каховському водосховищі –  $12,4^\circ\text{C}$ .

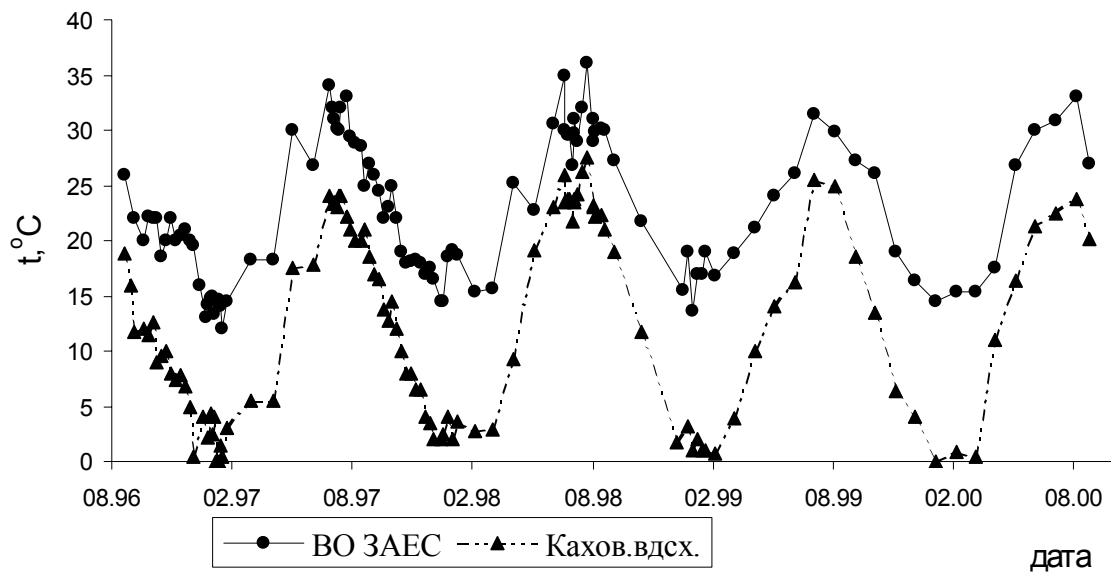


Рис. 1. Динаміка температури води ВО ЗАЕС і Каховського водосховища (1996-2000 рр.)

На рис. 2 представлено просторовий розподіл температурних полів водойми-охолоджувача ЗАЕС у серпні 1996 р. Залежно від напрямку та швидкості вітру конфігурації ізоліній, що відображають температуру поверхневого (1,0 м) шару води, дещо відрізняються. Проте різниця температури води у скидному та підводному каналі ( $\Delta t$ ), практично залишалася незмінною і становила 9-12 °С.

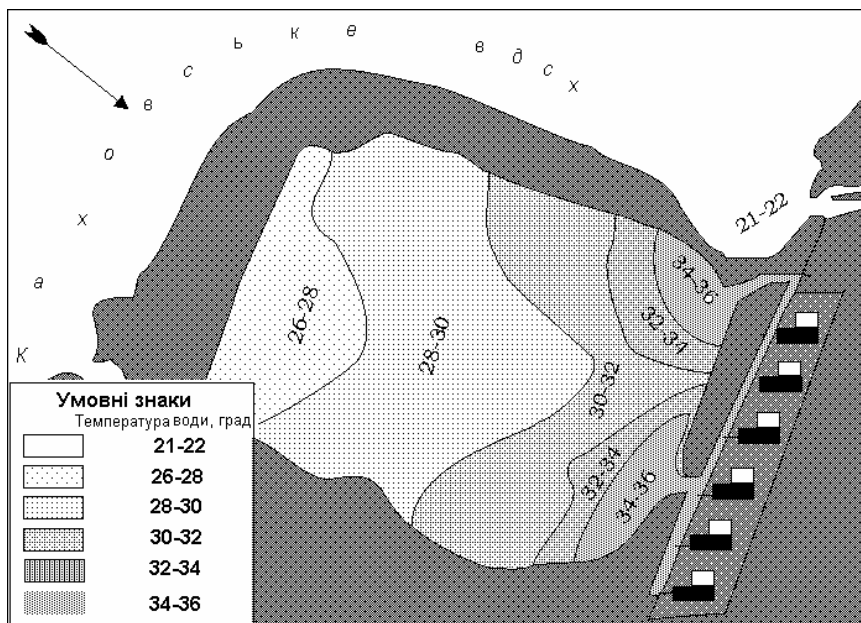


Рис. 2. Розподіл температурних полів у водоймі-охолоджувачі ЗАЕС у серпні 1996 р.

Наслідком значного теплового навантаження на екосистему ВО ЗАЕС є випаровувальне концентрування і накопичення легкорозчинних

хлоридних і сульфатних солей натрію і калію (рис. 3). У ВО прискорюється кругообіг сполук азоту, біодеградація та трансформація органічних речовин. В умовах підвищеної температури води та при надходженні додаткової кількості сполук азоту і фосфору з очисних споруд м. Енергодара і промислової каналізації у воді ВО інтенсифікуються гідробіологічні процеси, наслідком яких є зростання біомаси фітопланктону, який у процесі життєдіяльності споживає розчинений у воді діоксид вуглецю ( $\text{CO}_2$ ). Це, у свою чергу, призводить до підвищення рН води і відповідного зсуву стану карбонатно-кальцієвої та карбонатно-магнієвої систем у бік утворення важкорозчинних сполук типу кальциту ( $\text{CaCO}_3_{\text{ТВ.}}$ ) і магнезиту ( $\text{MgCO}_3_{\text{ТВ.}}$ ).

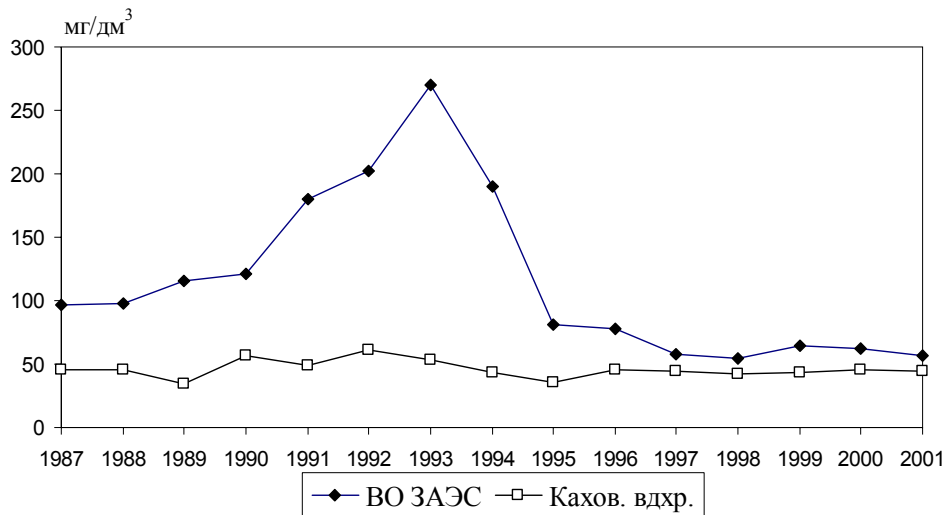


Рис. 3. Динаміка  $\text{SO}_4^{2-}$  у воді ВО ЗАЕС і Каховському водосховищі

Для моделювання стану рівноваги гідрохімічних систем в якості вихідних даних були використані валові концентрації розчинених хімічних компонентів: макроіонів, біогенних речовин, важких металів, фульво- і гумінових кислот.

Виконані розрахунки свідчать, що у ВО ЗАЕС вода істотно пересичена як відносно кальциту, так і відносно магнезиту, а індекси насичення становили в середньому відповідно 0,74 та 0,30. Враховуючи те, що величина  $SI$  є логарифмом, фактичне пересичення становило 5,7 ( $10^{0,745}$ ) та 2,3 ( $10^{0,299}$ ) рази. Найвищий ступінь пересичення спостерігався в теплу пору року (табл.). Варто зазначити, що для магнезиту взагалі не спостерігалось пересичення.

Таблиця

Динаміка індексу насичення води ВО ЗАЕС відносно кальциту і магнезиту (1999 р.)

Період	Кальцит		Магnezит	
	індекс насичення	ступінь пересичення (рази)	індекс насичення	ступінь пересичення (рази)
січень	0,641	4,37	0,03	1,07
лютий	0,654	4,51	0,041	1,10
березень	0,753	5,67	0,198	1,58
квітень	0,885	7,67	0,257	1,81
травень	0,797	6,27	0,282	1,91
червень	0,781	6,04	0,424	2,65
липень	0,887	7,71	0,746	5,57
серпень	0,814	6,52	0,623	4,20
вересень	0,777	5,98	0,555	3,59
жовтень	0,731	5,38	0,293	1,96
листопад	0,624	4,21	0,141	1,38
грудень	0,591	3,90	0,002	1,00
середнє за рік	0,745	5,68	0,299	2,32

Аналіз отриманих даних дозволив виділити три групи чинників, що впливають на стан досліджуваних гідрохімічних систем:

- вміст розчинених іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ;
- значення величини рН;
- температура води.

Внаслідок випаровувального концентрування концентрації розчинених іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  у ВО більш високі порівняно з їх вмістом у воді Каховського водосховища (рис. 4), що спричинило зростання насичення системи відносно кальциту і магнезиту (збільшується значення чисельника у формулі визначення  $SI$ ). Вагоме значення цей чинник справляв за умови повної відсутності водообміну ВО з Каховським водосховищем. З 1993 року для поповнення витрат води внаслідок випаровування розпочато здійснення періодичного водообміну (так званих продувок) водойми-охолоджувача з Каховським водосховищем. Внаслідок цього технологічного рішення зменшилась

загальна мінералізація води водойми-охолоджувача і вміст окремих головних іонів (рис. 4).

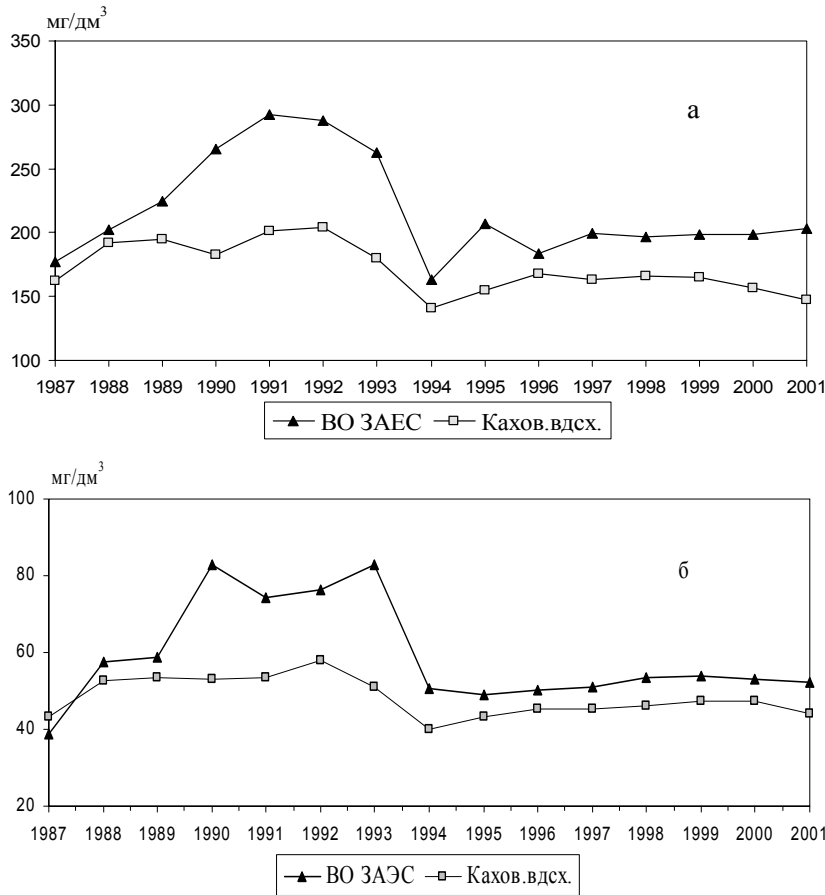


Рис. 4. Динаміка вмісту іонів  $\text{HCO}_3^-$  (а) і  $\text{Ca}^{2+}$  (б) у воді ВО ЗАЕС і Каховському водосховищі (1987-2001 рр.)

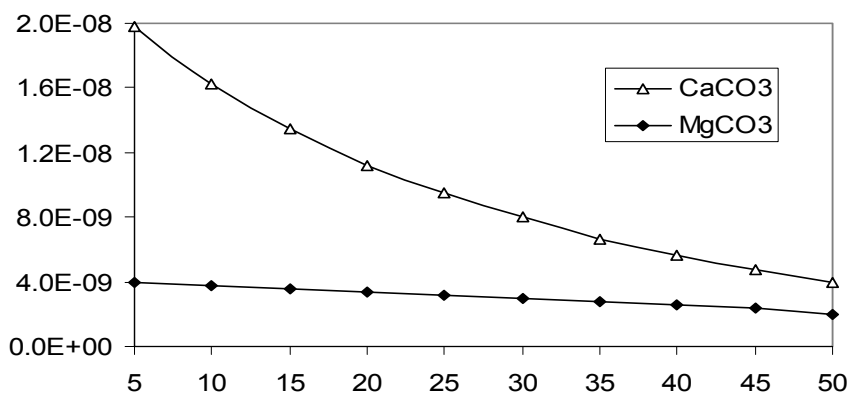


Рис. 5. Залежність величини добутку розчинності кальциту і магнезиту від температури

На рис. 6 наведено результати моделювання впливу зміни рН на ступінь насичення системи відносно кальциту і магнезиту. Для кальциту

індекс насичення зростає прямолінійно при  $6 < \text{pH} < 8,5$ . При подальшому підвищенні рН індекс насичення зменшувався внаслідок збільшення частки гідроксокомплексів кальцію при високих значеннях рН.  $SI_{\text{MgCO}_3}$  зростає практично лінійно у діапазоні рН 6,0 – 9,5.

Присутність у воді розчиненого  $\text{CO}_2$  впливає на стан розглянутих гідрохімічних систем таким чином, що зі збільшенням у воді розчиненого  $\text{CO}_2$  насиченість системи відносно відповідного мінералу зменшується. Отже, чим нижчі значення рН води, тим система менш насичена.

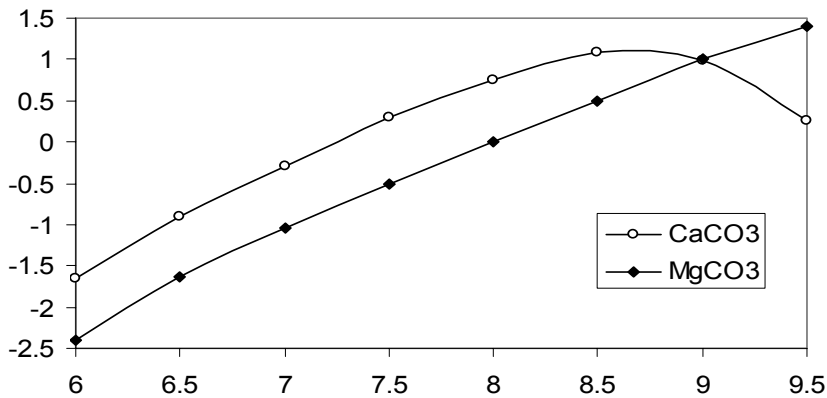


Рис. 6. Динаміка ступеня насичення модельної системи відносно кальциту і магнезиту зі зростанням рН

Підвищення величини рН призводить до збільшення насичення карбонатно-кальцієвої і карбонатно-магнієвої гідрохімічних систем, зсуву рівноваги вправо і пересичення води слабо розчинними карбонатом кальцію і магнію (рис. 7, 8).

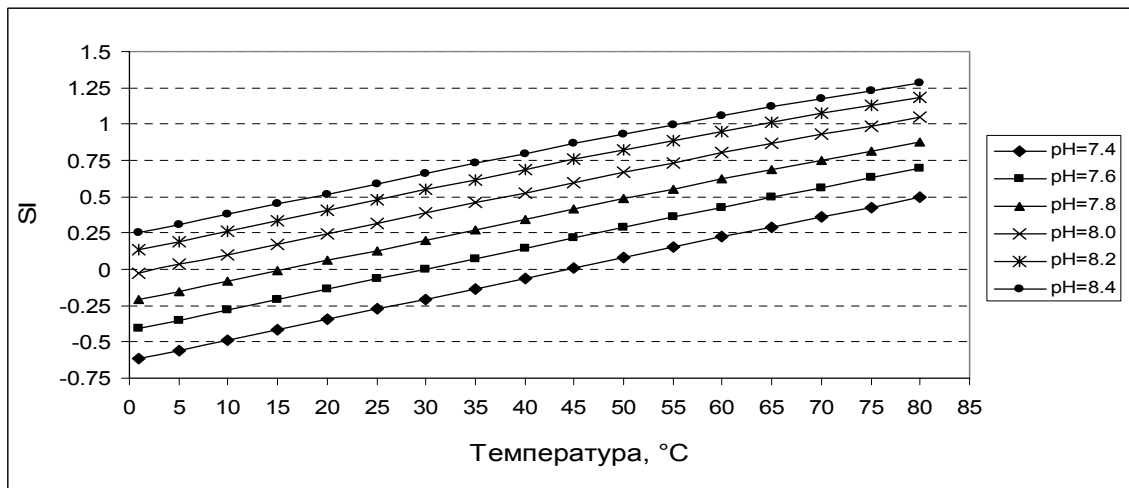


Рис. 7. Залежність індексу насичення відносно кальциту від температури води у ВО ЗАЕС при рН 7,4–8,4

Необхідно зазначити, що характер гідробіологічних і фізико-хімічних процесів у ВО такий, що значення вмісту  $\text{CO}_2$  незначні або він взагалі

відсутній, а середнє багаторічне значення рН становить 8,35. Високі значення рН і температури води (середня річна температура води 22,8°C) створюють у водоймі-охолоджувачі сприятливі умови для пересичення води відносно кальциту і магнезиту.

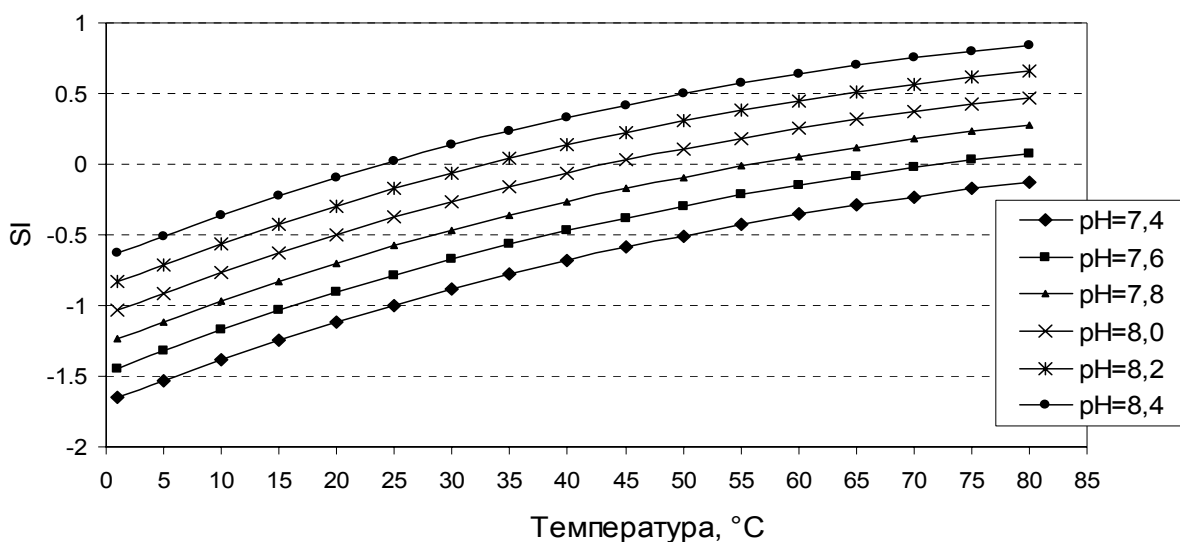


Рис. 8. Залежність індексу насичення відносно магнезиту від температури води ВО ЗАЕС при рН 7,4-8,4

Стан карбонатно-кальцієвої і карбонатно-магнієвої гідрохімічних систем ВО ЗАЕС істотно залежить від сезону. Взимку  $SI_{CaCO_3}$ , як правило, не перевищував 0,6 (ступінь пересичення 3-4 рази), що характерно для природних вод. Проте в теплу пору року вода значно пересичена відносно  $CaCO_3$  ( $SI_{CaCO_3} = 0,75-0,89$ , ступінь пересичення 5-8 разів), що свідчить про високу ймовірність утворення твердої фази. Що ж до карбонатно-магнієвої системи, то її рівновага зсунута у бік незначного пересичення влітку, а в холодну пору року стан системи близький до рівноваги (табл., рис. 9).

Результати натурних досліджень, представлені на рис. 9, підтвердили теоретичні припущення та результати термодинамічних розрахунків щодо зсуву рівноважного стану карбонатно-кальцієвої системи у бік утворення  $CaCO_{3(тв. фаза)}$  у весняно-літній період не тільки у водоймі-охолоджувачі, а й у Каховському водосховищі.

Порівнюючи стан досліджуваних гідрохімічних систем у ВО ЗАЕС і Каховському водосховищі, варто відзначити, що у водоймі-охолоджувачі спостерігалось значно вище пересичення води відносно кальциту та магнезиту, внаслідок чого зростає ймовірність утворення твердих фаз

відповідних мінералів (див. рис. 9). У Каховському водосховищі стан карбонатно-кальцієвої системи характеризується як пересичений відносно  $\text{CaCO}_3$  тільки в теплу пору року, а рівновага карбонатно-магнієвої система зсунута у бік недонасичення відносно магнезиту практично протягом усього року (див. рис. 9).

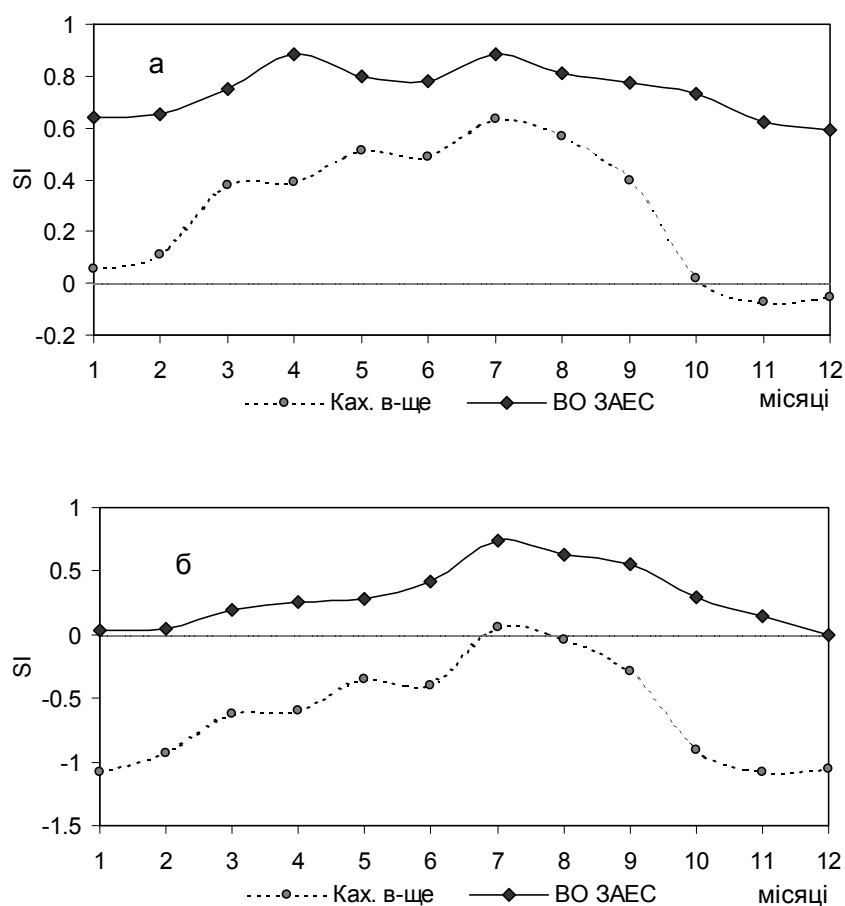


Рис. 9. Динаміка індексу насичення відносно кальциту (а) і магнезиту (б) протягом року у воді Каховського водосховища і ВО ЗАЕС (1999р.)

Основною складністю при описанні карбонатно-кальцієвої рівноваги природних вод є її схильність до утворення пересичених метастабільних розчинів  $\text{CaCO}_3$ . На думку дослідників цього явища [11] причиною утворення пересичених розчинів карбонату кальцію є невисокі концентрації  $\text{CO}_3^{2-}$ , що спостерігаються у природних водах при існуючих у них величинах рН, які значно нижчі концентрацій гідрокарбонатних іонів. За таких співвідношень необхідна для початку кристалізації просторова орієнтація іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  буде утруднена великою кількістю оточуючих іонів  $\text{HCO}_3^-$ , з якими відбувається безперервний обмін відповідно до рівняння:  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ .

У роботі [13] визначили верхню межу метастабільного розчину  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  за умови пересичення розчину в 3,5 разу (при  $\rho_{\text{CO}_2} = 13 \times 10^{-4}$  атм. і  $t = 25^\circ\text{C}$ ). Проте пересичення розчину у стані лабільності може змінюватись у значно більших межах від нормального стану системи. Наприклад, споживання вуглекислого газу при фотосинтезі спричиняє в природній воді значний зсув карбонатної рівноваги до величини  $\text{pH} = 9$ . Разом з тим, збільшення концентрації карбонатних іонів у більшості випадків не викликає виведення в осад карбонату кальцію. Здатність розчинів  $\text{CaCO}_3$  утворювати значні пересичення пояснює відносну стійкість іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ , що спостерігається в природних водах. За відсутності такої стабільності при незначній зміні  $\text{CO}_2$  і відповідній зміні  $\text{pH}$  і  $\text{CO}_3^{2-}$  відбувалося б систематичне осадження  $\text{CaCO}_3$ . А так як перехід  $\text{CaCO}_3$  із осаду назад у розчин можливий лише за присутності агресивної  $\text{CO}_2$ , то процес протікав би в одному напрямку, виводячи із розчину іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{HCO}_3^-$ .

Для характеристики пересичення розчину запропоновано визначати співвідношення експериментальної константи карбонатної рівноваги  $K_p = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} * a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$  до теоретичної  $K_p = \frac{K_1 K_{\text{CaCO}_3}}{K_2}$ .

Р. Гаррелсом [14] запропоновано оцінювати ступінь пересичення води карбонатом кальцію  $K_s$  за формулою:  $K_s = [\text{Ca}^{2+}] / [\text{Ca}^{2+}]_p$ ,

де  $[\text{Ca}^{2+}]_p$  – рівноважна концентрація іона кальцію, що визначається за формулою:

$$[\text{Ca}^{2+}]_p = \frac{L_0}{[\text{CO}_3^{2-}] \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}. \quad (5)$$

Характерною рисою природних вод є те, що стан пересичення для карбонатно-кальцієвої системи може спостерігатися протягом тривалого часу без утворення твердої фази. Причинами цього є: утворення на початковій стадії твердої фази карбонату кальцію в надзвичайно дисперсійному стані, близькому до колоїдного, розчинність якого значно вище, ніж макрокристалів; утворення на поверхні часток карбонату кальцію органічних сполук з іонами кальцію; утворення іонних пар  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  з іншими іонами. Завдяки цьому пересичення карбонатом кальцію в 2-3 рази в природних водах є постійним явищем, а в окремих випадках спостерігалось пересичення води до 50 разів.

Метастабільна рівновага може бути порушена введенням твердих

тіл, що сприяють утворенню центрів кристалізації. Особливо сприятливим для утворення твердої фази буде введення дрібних кристалів солей, іони яких знаходяться в розчині у пересиченому стані, тобто  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ . Чим менше пересичення, тим важче його позбутися. При значному пересиченні випадіння перших порцій кристалів відбувається відносно легко, а це викликає у подальшому спонтанне виділення твердої фази і більш швидке усунення метастабільного стану.

Досліди, проведені [11] показали, що в якості каталізатора осадження карбонату кальцію може виступати уламковий  $\text{CaCO}_3$ , дрібні частки вапняних черепашок, пісок, залишки рослин і т. ін. Отримані результати свідчать, що присутність у пересиченому розчині сторонніх тіл рослинного походження (кора дерев, сухе та зелене листя) не прискорює виділення із розчину  $\text{CaCO}_3$ , стабілізуючи карбонатну систему.

У разі використання хімічно чистого  $\text{CaCO}_3$  осад випадає вже на другий день. Подальше осадження кальциту протікає наскільки інтенсивно, що вже на десятий день встановлюється рівновага, у той час як за відсутності додатково введеного  $\text{CaCO}_3$  – тільки починається осадження карбонату кальцію. Аналогічно до хімічно чистого  $\text{CaCO}_3$  впливають на швидкість утворення твердої фази кристали кальциту та арагоніту.

У роботах [7, 8] показано, що ступінь пересичення карбонатом кальцію у водоймах-охолоджувачах досягав 33 разів, причому в інтервалі температур 15-30°C кількість карбонатів була максимальною. Якщо температура перевищувала 30°C, ступінь пересичення карбонатом кальцію в підігрітих зонах був нижчим порівняно з водозаборами. Це пояснюється зменшенням стійкості пересичених розчинів в умовах інтенсивної циркуляції, а також активного фотосинтезу, коли дрібні частинки органічної речовини прискорюють кристалізацію мінералу. Випадінню твердої фази також сприяють водні організми, що використовують карбонат кальцію для побудови скелету, процеси фотосинтезу поблизу клітин водоростей чи водних рослин, де ступінь пересичення може бути надзвичайно високим.

## **Висновки**

1. У водоймах-охолоджувачах АЕС більш часто, ніж у природних водних об'єктах, створюються умови, що призводять до зсуву карбонатно-кальцієвої рівноваги і до утворення хомогенного

карбонату кальцію. Умови розчинності карбонату кальцію у воді визначаються міжфазовою рівновагою карбонату кальцію між його розчиненою і твердою фазами (мінералами), що утворюються з відповідних іонів і контролюються кількістю іонів кальцію (за винятком комплексних сполук), розчиненого  $\text{CO}_2$  і залежать від загальної мінералізації води.

2. Проведене термодинамічне моделювання стану карбонатно-кальцієвої і карбонатно-магнієвої гідрохімічних систем на прикладі водойми-охолоджувача Запорізької АЕС показало, що підвищення температури води призводить до збільшення індексу насичення стосовно кальциту і магнезиту. Температура води водойми-охолоджувача на  $5-18^\circ\text{C}$  вища порівняно із джерелом живлення, що сприяє утворенню стану пересичення відносно кальциту. Насичення води стосовно кальциту буде спостерігатися за умови досягнення температури води  $30^\circ\text{C}$ , а магнезиту –  $75^\circ\text{C}$ . Найбільш імовірним мінералом, що утворить у водоймі-охолоджувачі твердий осад, буде карбонат кальцію.

3. Збільшення величини рН води призводить до збільшення насичення карбонатно-кальцієвої і карбонатно-магнієвої гідрохімічних систем. Для магнезиту простежується лінійне зростання значення  $SI_{\text{MgCO}_3}$  у діапазоні рН 6,0-9,5. Для кальциту спостерігалось лінійне зростання  $SI_{\text{CaCO}_3}$  у діапазоні рН 6,0-8,5. За умови перевищення значень рН величини 8,5 індекс насичення зменшується, що обумовлено збільшенням частки гідроксокомплексів кальцію в розчині при високих значеннях рН. Для кальциту лімітуючим значенням рН для переходу  $SI_{\text{CaCO}_3}$  до області додатних величин є 7,25 одиниць; а для магнезиту ця величина становить 8,0 одиниць.

4. Період найвищої температури води у ВО ЗАЕС співпадає з найбільшою інтенсивністю розвитку гідробіонтів, що спричиняє різке збільшення значень рН і створює умови для пересичення системи відносно карбонату кальцію.

5. Зростання концентрацій головних іонів, що виникає внаслідок випарувального концентрування у водоймі-охолоджувачі, призводить до підвищення індексу насичення води стосовно відповідних мінералів.

6. Карбонатно-кальцієва гідрохімічна система схильна до перебування у метастабільному пересиченому стані.

\* \*

*Представлены материалы экспериментальных исследований и результаты физико-химического термодинамического моделирования состояния карбонатно-кальциевой и карбонатно-магниевого систем в воде водоема-охладителя Запорожской АЭС и прилегающей акватории Каховского водохранилища. Исследована многолетняя динамика составляющих указанных гидрохимических систем и их внутригодовое распределение. Показано, что в условиях подогретых вод водоема-охладителя интенсифицируются гидробиологические и физико-химические процессы, следствием которых является сдвиг равновесного состояния карбонатно-кальциевой и карбонатно-магниевого систем в сторону образования труднорастворимых соединений типа кальцита ( $\text{CaCO}_3$  тв.фаза) и магнезита ( $\text{MgCO}_3$  тв.фаза).*

*Установлено, что карбонатно-кальциевая система как в воде водоема-охладителя, так и Каховском водохранилище склонна к пребыванию в метастабильном пересыщенном состоянии.*

\* \*

1. Ромась М.І. Гідрохімія водних об'єктів атомної і теплової енергетики: Монографія – К.: ВПЦ “Київський ун-т”, 2002. – 532 с.
2. Сергеева О.А., Калиниченко Р.А., Кошелева С.И., Ленчина Л.Г. Химический состав воды и планктон водоема-охладителя Южно-Украинской АЭС // Гидробиол. журн. -1988. - 24, №6. - С. 8 - 14.
3. Кошелева С.И. Гидрохимический режим водоемов в условиях подогрева // Гидробиол. журн. – 1976. – №1. – С. 100-111.
4. Шиманский Б.А. Техничко-гидробиологическая характеристика водохранилищ-охладителей тепловых электростанций // Гидробиол. журн. – 1965.– № 2.– С. 22-26.
5. Браславский А.П., Кумарина М.Н., Смирнова М.Е. Тепловое влияние объектов энергетики на водную среду. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 252с.
6. Гидробиология водоемов-охладителей тепловых и атомных электростанций Украины / Протасов А.А., Сергеева О.А., Кошелева С.И. и др. – К.: Наук. думка, 1991. – 192 с.
7. Макаров И.И., Соколов А.С., Шульман С.Г. Моделирование гидротермических процессов в водохранилищах-охладителях ТЭС и АЭС. – М.: Энергоиздат, 1986. – 182 с.

8. *Киссин В.А.* Моделирование гидротермических процессов в водоемах-охладителях: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. К., 1992. – 22 с.
9. *Никитин И. К., Костин А. Г., Доманов В. Н.* Тепловой расчет водоема-охладителя с учетом трансформации и плотностной стратификации воздушного потока над его поверхностью // Труды координационных совещаний по гидротехнике. – Вып. 115. – Л.: Энергия, 1977. – С. 79-85.
10. *Костин А. Г.* Приближенный тепловой расчет подогреваемых водоемов, работающих в нестационарных условиях // Турбулентные и стратифицированные течения. – К.: Наук. думка, 1979. – С. 137-147.
11. *Алекин О.А., Моричева Н.П.* Факторы, нарушающие пересыщенность растворов карбоната кальция // Гидрохимические материалы. – Т. 37 . – 1964. – С. 42-48.
12. Справочник по гидрохимии / Под ред. *А.М.Никанорова.* – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 391 с.
13. *Товбин М.В., Коненко А.Д.* Устойчивость пересыщенных растворов в системе  $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  // Укр. хим. журн. – Т.20, Вып. 5, 1954.– С. 578-582.
14. *Гаррелс Р., Крайст Ч.* Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1969.– 367 с.
15. *Peleshenko V.I., Osadchi V.I., Kirnichni V.V.* Mathematical modeling of metal speciation in natural waters: Hydrological, Chemical and Biological Process of Contaminants in Aquatic Environments. – IAHS Publication № 219, 1994. – P. 261-270.
16. *Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.J.* MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3,0 user' manual. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, 1990.