

UZDATNIANIE WODY DO CELÓW PRZEMYSŁOWYCH

WSTĘP

Woda w czystej postaci (jako H₂O) nie występuje w przyrodzie. Jest ona zawsze roztworem soli, kwasów i zasad oraz gazów. W pewnych przypadkach ilość substancji rozpuszczonych jest mała, np. w wodach opadowych, w innych znaczna np. w wodach morskich. Zawartość soli w wodach słodkich nie przekracza 0,5 g/dm³. Zasolenie wód morskich jest znacznie większe np. 3,6 g/dm³ dla Bałtyku, 6 g/dm³ dla Atlantyku.

Chemiczne właściwości i skład wód słodkich

Odczyn wody wynosi zwykle 6,5 do 8,5 jednostek pH.

Pojęcie **twardości wody** wiąże się przede wszystkim z wytrącaniem się nierozpuszczalnych osadów. Właściwość ta jest związana głównie z występowaniem w wodzie soli wapniowych i magnezowych, aczkolwiek przyczyniają się do tego w mniejszym stopniu - również sole żelaza, glinu i manganu. Rozróżnia się twardość przemijającą (tzw. twardość węglanową) i twardość stałą. Twardość węglanowa pochodzi od zawartych w wodzie wodorowęglanów wapnia i magnezu: Ca(HCO₃)₂ i Mg(HCO₃)₂. Usuwa się ją między innymi przez zagotowanie wody. Twardość stała pochodzi od innych rozpuszczalnych soli wapnia i magnezu. Jednostką twardości wody jest **1 mval/dm³** (1 milirównoważnik chemiczny/dm³) związku lub jonu powodującego twardość. Używa się również potocznie niemieckich stopni twardości:

$$1^{\circ}\text{n} = 10 \text{ mg CaO/dm}^3 \quad (1)$$

Twardość węglanowa wody jest powodem osadzania się w instalacjach wodnych pracujących w podwyższonej temperaturze kamienia kotłowego. Proces ten polega na przemianie kwaśnych węglanów wapnia i magnezu w dużo trudniej rozpuszczalne węglany lub wodorotlenki, które odkładają się na ogrzanych elementach obiegów wodnych, tworząc kamień kotłowy. Proces tworzenia się kamienia kotłowego ilustrują poniższe reakcje:



oraz

Powstały w reakcji (2) węglan magnezu, w przeciwieństwie do węglanu wapnia, ulega pod wpływem wody dalszemu przekształceniu:



– **Dwutlenek węgla**. występuje w wodzie w dwóch postaciach: jako wolny i związany. Wolny dwutlenek węgla występuje w wodzie w postaci rozpuszczonej. Związany dwutlenek węgla występuje w związkach jako wodorowęglan lub węglan.

– **Żelazo** występuje w postaci rozpuszczonej jako wodorowęglan lub siarczan. Obecność żelaza w wodzie może być przyczyną rozwoju bakterii żelazistych powodujących zarastanie rurociągów.

– **Chlorki i siarczany** występują we wszystkich wodach naturalnych. Duża zawartość siarczanów może być powodem korozji betonu. Wytrącające się siarczany wapnia również mogą tworzyć kamień kotłowy.

Nie oczyszczona woda użyta do celów chłodniczych powoduje korozję instalacji oraz jej zarastanie wytrąconymi z wody solami, głównie węglanami.

Woda przeznaczona do celów kotłowych winna być tak uzdatniona, aby nie tworzyła kamienia kotłowego, nie powodowała korozji urządzeń kotłowych i nie pieniała się.

Kamień kotłowy zależnie od składu dzieli się na **węglanowy**, wywoływany węglanami wapnia i magnezu, **siarczanowy** spowodowany siarczanami wapnia oraz **krzemianowy** powodowany krzemionką oraz krzemianami wapnia i magnezu.

Zmniejsza on przewodnictwo cieplne, a zatem obniża sprawność kotła, a nawet może być przyczyną jego awarii.

Powstania kamienia kotłowego można uniknąć przez zmiękczenie wody bądź demineralizację łącznie z usunięciem krzemionki.

Pienienie wody kotłowej stwarza niebezpieczeństwo zanieczyszczenia pary, obniża wydajność kotła, powoduje tworzenie się osadów na łopatkach turbin i utrudnia eksploatację pary w obiegu. Pienienie jest spowodowane obecnością związków organicznych oraz nadmiarem alkaliów w wodzie i jej ogólnym zasoleniem. Można go uniknąć przez usunięcie z wody związków organicznych oraz utrzymanie dopuszczalnej alkaliczności wody kotłowej.

Korozyjność wody kotłowej jest wywołana głównie obecnością dwutlenku węgla i tlenu w wodzie; aby jej zapobiec, należy wodę odgazować, pozbawić tlenu i utrzymać odpowiednie *pH*.

Uzdatnianie wody do celów kotłowych

Wstępne oczyszczanie polega na filtracji wody, która ma na celu usunięcie drobnych cząstek znajdujących się w wodzie oraz na odolejaniu wody. Oleje tworzą połączenia organometaliczne i osady na ściankach rur i innych ogrzewanych powierzchniach, co powoduje spadek przewodnictwa cieplnego i przyspieszenie korozji. Oleje usuwa się wstępnie przez sorpcję na filtrach koksowych, a dokładniej przez sorpcję na węglach aktywnych. Często stosuje się jeszcze inne metody odolejania.

Zmiękczenie wody odbywa się przez strącanie węglanów metodą termiczną, wapnem, ługiem sodowym, fosforanami, bądź węglanem sodu.

– Zmiękczenie przez strącanie węglanów **metodą termiczną** polega na podgrzaniu wody, w wyniku czego wytrącają się osady kamienia kotłowego zgodnie z wcześniej podanymi równaniami reakcji

– Zmiękczenie za pomocą **wapna** ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), które powoduje wytrącanie z wody węglanów wapnia. Pozostałe w wodzie sole niewęglanowe wytrąca się dodatkiem sody (Na_2CO_3):



Strącanie soli magnezu można opisać równaniami:



Węglan magnezu (MgCO_3) o stosunkowo sporej rozpuszczalności w wodzie reaguje dalej z wapnem:

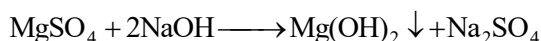
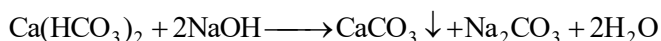
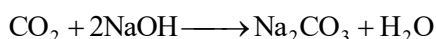


– Zmiękczenie **węglanem sodu** (CaCO_3) (źródło jonów węglanowych) odbywa się w myśl reakcji:



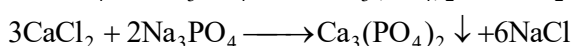
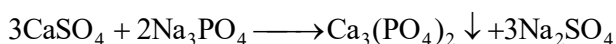
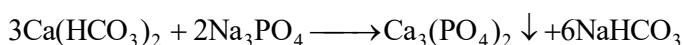
Analogiczna reakcja zachodzi dla soli magnezu.

– Zmiękczenie przez strącanie **ługiem sodowym** (NaOH) opisują równania:



(8)

– Zmiękczenie przez **strącanie fosforanami** (Na_3PO_4):



(9)

Analogiczne reakcje zachodzą dla soli magnezu.

W celu **demineralizacji wody** stosuje się metodę wymiany jonowej.

Jonity są to organiczne substancje polimeryczne, nierozpuszczalne w wodzie, zawierające grupę zdolną wymieniać jony. W zależności od tego, czy wymieniają kationy, czy aniony, nazywane są kationitami lub anionitami. **Kationity** mają charakter kwasów, **anionity** mają charakter zasad lub ich soli.

Kationity mają najczęściej grupy $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ lub ich sole, natomiast anionity mają grupy $-\text{NH}_3^+ \text{OH}^-$, $=\text{NH}_2^+ \text{OH}^-$, $\equiv\text{NH}^+ \text{OH}^-$, $\equiv\text{N}^+ \text{OH}^-$ lub ich sole. Makrocząsteczkę kationitu lub anionitu można przedstawić następująco:



Gdzie:

R – makrocząsteczka organiczna, do której jest przyłączona grupa funkcyjna.

Jonity mają zdolność dysocjacji elektrolitycznej oraz wymiany jonowej:



Oraz



Woda zawierająca Ca^{2+} i SO_4^{2-} po przejściu kolejno przez złożę anionitu i kationitu zostanie całkowicie pozbawiona tych jonów (zdemineralizowana). Powstałe w wymianie jony H^+ i OH^- utworzą cząsteczkę wody. Jonity w analogiczny sposób zatrzymują inne jony, zarówno kationy, jak i aniony. Metoda ta pozwala więc na pełną demineralizację wody.

Odkrzemianie wody polega na usunięciu krzemionki zawartej w wodzie, przez strącanie chemiczne wapnem:



lub przez dodanie kwasu fluorowodorowego do wody



CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zbadanie skuteczności zmiękczenia wody wodociągowej metodą termiczną (gotowanie i destylowanie) oraz metodą wymiany jonowej.

SZKŁO I DROBNY SPRZĘT

Kolumny z jonitami.
Czajnik elektryczny.
Kolbki do miareczkowania 125 cm³ – 3 szt
Zlewki 100 cm³ – 2 szt
Zlewki 75 cm³ – 2 szt
Pipeta 50 cm³ – 1 szt.
Pipeta miarowa 10 cm³ – 1 szt
Biureta ze statywem
Lejek
Łopatka metalowa
Cylinder 10 cm³ lub 25 cm³

ODCZYNNIKI

Roztwór EDTA 0,05 mol dm⁻³ (wersenian sodu)
Bufor amoniakalny $pH = 10$
Czerń eriochromowa T + NaCl (1do 100)

WYKONANIE ĆWICZENIA

Do badań należy przygotować następujące próbki wody:

- woda wodociągowa (surowa)
- woda wodociągowa zmięczona metodą termiczną (gotowanie).
Zagotować 200 cm³ wody. Stan wrzenia utrzymać przez 10 min.
- woda wodociągowa zmięczona metodą wymiany jonowej.
Przez kolumny z anionitem, a następnie z kationitem przesączyć 200 cm³ wody surowej

UWAGA!

Poziom wody w kolumnach z jonitami powinien być zawsze wyższy niż poziom jonitów.

- woda destylowana

Pobrać 50 cm³ badanej wody do kolbki stożkowej. Dodać 5 cm³ buforu o $pH = 10$ oraz szczyptę czerni eriochromowej. Zmiareczkować próbkę 0,1 N roztworem wersenianu do momentu, gdy fioletowo-czerwona barwa zmieni się na niebieską.

Mechanizm opisanej procedury jest następujący. Zawarte w wodzie jony Mg²⁺ oraz Ca²⁺ reagują z wersenianem sodu (EDTA) dając połączenia kompleksowe. Wprowadzona we wstępnej fazie do wody czerni eriochromowa daje również połączenie kompleksowe z jonami Mg²⁺, przy czym połączenie to jest barwne, ale słabsze od połączenia z EDTA. Na początku analizy roztwór jest więc barwny. Podczas miareczkowania (dodawania roztworu EDTA) najpierw jony Ca²⁺ a później jony Mg²⁺ zostają związane przy pomocy EDTA. Gdy już cała ilość Mg²⁺ zostanie związana z EDTA, zabarwienie roztworu zmieni się z powodu zniknięcia połączenia czerni eriochromowej z Mg²⁺. Moment zmiany zabarwienia oznacza koniec miareczkowania. Stężenie jonów Ca²⁺ oraz Mg²⁺ w badanym roztworze można obliczyć, wiedząc, że na każdy jon Ca²⁺ lub Mg²⁺ zużyto jedną cząsteczkę EDTA.

Dlatego:

$$N = \frac{N_{\text{EDTA}} \cdot V \cdot 1000}{50} = 20 \cdot N_{\text{EDTA}} \cdot V \quad (14)$$

gdzie:

N – szukana normalność roztworu (twardość wody),

N_{EDTA} – normalność roztworu EDTA

V – objętość (w cm^3) roztworu EDTA zużytego do zmiareczkowania próbki

Oznaczanie należy wykonać trzykrotnie; za wynik przyjąć średnią.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

Porównać skuteczność zastosowanych metod oczyszczania wody opierając się na wynikach miareczkowania.

Wzór tabeli i schematu opracowania

..... <i>Wydział</i> <i>Imię i Nazwisko studenta</i> <i>Data wykonywania ćwiczenia:</i>
..... <i>Kierunek</i> <i>Studia niestacjonarne</i>		
<i>Nr grupy:</i> <i>Nr ćwiczenia:</i> <i>Nazwisko Prowadzącego:</i>
<i>Nr zespołu:</i>		

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Pomiary:
4. Obliczenia:
5. Wykresy:
6. Wnioski:

template wzór