UZDATNIANIE WODY DO CELÓW PRZEMYSŁOWYCH

WSTĘP

Woda w postaci czystej chemicznie nie występuje w przyrodzie. Jest ona zawsze roztworem soli, kwasów i zasad oraz gazów, które pochodzą z oddziaływań wody ze środowiskiem (np. rozpuszczanie minerałów ze skał, rozpuszczanie CO_2 z powietrza w wodzie). 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/dm^3. Zasolenie wód morskich i oceanicznych jest znacznie większe np. 3,6 g/ dm^3 dla Bałtyku, 6 g/ dm^3 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: $Ca(HCO_3)_2$ i $Mg(HCO_3)_2$. Usuwa się ją między innymi przez zagotowanie wody. Twardość stała pochodzi od innych rozpuszczalnych soli wapnia i magnezu. Jednostką twardości wody jest **1 mval/dm^3** (1 milirównoważnik chemiczny/dm^3) związku lub jonu powodującego twardość. Używa się również potocznie niemieckich stopni twardości:

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

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:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (2)$$

Oraz

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

$$MgCO_3 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + CO_2 \qquad (3)$$

– **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.

Nieoczyszczona 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 pieniła 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 zmiękczanie 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.

Zmiękczanie wody odbywa się przez strącanie węglanów metodą termiczną, wapnem, ługiem sodowym, fosforanami, bądź węglanem sodu.
– Zmiękczanie przez strącanie węglanów **metodą termiczną** polega na podgrzaniu wody, w wyniku czego wytrącają się osady kamienia kotłowego zgodnie z wcześniej podanymi równaniami reakcji
– Zmiękczanie za pomocą **wapna** ($Ca(OH)_2$), które powoduje wytrącanie z wody węglanów wapnia. Pozostałe w wodzie sole niewęglanowe wytrąca się dodatkiem sody (Na_2CO_3):

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O \qquad (4)$$

Strącanie soli magnezu można opisać równaniami:

$$Ca(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 + CaCO_3\downarrow + 2H_2O \qquad (5)$$

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

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaCO_3 \qquad (6)$$

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

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \qquad (7)$$

Analogiczna reakcja zachodzi dla soli magnezu.
– Zmiękczanie przez strącanie **ługiem sodowym** (NaOH) opisują równania:

$$\begin{aligned}
&CO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O \\
&Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O \\
&Mg(HCO_3)_2 + 4NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2Na_2CO_3 + 2H_2O \\
&MgSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4
\end{aligned} \tag{8}$$

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

$$\begin{aligned}
&3Ca(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaHCO_3 \\
&3CaSO_4 + 2Na_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 3Na_2SO_4 \\
&3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl
\end{aligned} \tag{9}$$

Analogiczne reakcje zachodzą dla soli magnezu.

Szczególnym przypadkiem uzdatniania wody jest **demineralizacja,** która polega na usunięciu z wody wszelkich jonów. W tym celu stosuje się m.in. 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 zawierają najczęściej grupy $-SO_3H$, -COOH, -OH lub ich sole, natomiast anionity mają grupy $-NH_3^+OH^-$, $=NH_2^+OH^-$, $\equiv NH^+OH^-$, $\equiv N^+OH^-$ lub ich sole. Makrocząsteczkę kationitu lub anionitu można przedstawić następująco:

RSO_3H, RCOOH, ROH, RNH_3OH itd.

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

Jonity mają zdolność dysocjacji elektrolitycznej oraz wymiany jonowej:

$$RSO_3H \rightleftharpoons RSO_3^- + H \tag{10}$$

Oraz

$$RNOH \rightleftharpoons RN^- + OH^- \tag{11}$$

Woda zawierająca Ca^{2+} i SO_4^{2-} po przejściu kolejno przez złoże 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:

$$SiO_3^{2-} + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSiO_3 + 2OH^- \tag{12}$$

lub przez dodanie kwasu fluorowodorowego do wody

$$SiO_3^{2-} + 8HF \rightarrow H_2SiF_6 + 3H_2O + 2F^- \tag{13}$$

CEL ĆWICZENIA

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

SZKŁO i DROBNY SPRZĘT

2 kolumny z jonitami
Czajnik elektryczny
Kolby stożkowe do miareczkowania 125 cm^3 – 3 szt.
Zlewki 100 cm^3 – 2 szt.
Zlewki 75 cm^3 – 2 szt.
Pipeta 50 cm^3 – 1 szt.
Pipeta miarowa 10 cm^3 – 1 szt.
Biureta ze statywem
Lejek
Łopatka metalowa
Cylinder 10 cm^3 lub 25 cm^3

ODCZYNNIKI

Roztwór EDTA (wersenian sodu) 0,1 N (tożsame z: 0,1 val dm^{-3} oraz 0,05 mol dm^{-3})
Bufor amoniakalny pH = 10
Czerń eriochromowa T + NaCl (1 do 100)

WYKONANIE ĆWICZENIA

Do badań należy przygotować następujące próbki wody:

a) woda wodociągowa (surowa)
b) woda wodociągowa zmiękczona metodą termiczną (gotowanie).
   Zagotować 200 cm^3 wody. Stan wrzenia utrzymać przez 10 min.
c) woda wodociągowa zmiękczona metodą wymiany jonowej.
   Przez kolumny z anionitem, a następnie z kationitem przesączyć 200 cm^3 wody surowej
   UWAGA!
   Poziom wody w kolumnach z jonitami powinien być zawsze wyższy niż poziom jonitów.
d) woda destylowana

Pobrać 50 cm^3 badanej wody do kolbki stożkowej. Dodać 5 cm^3 buforu o pH = 10 oraz szczyptę czerni eriochromowej. Zmiareczkować próbkę 0,1 N roztworem werseniana do momentu, gdy fiołkowo - czerwona barwa zmieni się na niebieską.
Mechanizm opisanej procedury jest następujący. Zawarte w wodzie jony Mg^{2+} oraz Ca^{2+} reagują z werseniana sodu (EDTA) dając połączenia kompleksowe. Wprowadzona we wstępnej fazie do wody czerń eriochromowa daje również połączenie kompleksowe z jonami Mg^{2+} , 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 Ca^{2+} a później jony Mg^{2+} zostają związane przy pomocy EDTA. Gdy już cała ilość Mg^{2+} zostanie związana z EDTA, zabarwienie roztworu zmieni się z powodu zniknięcia połączenia czerni eriochromowej z Mg^{2+}. Moment zmiany zabarwienia oznacza koniec miareczkowania. Stężenie jonów Ca^{2+} oraz Mg^{2+} w badanym roztworze można obliczyć, wiedząc, że na każdy jon Ca^{2+} lub Mg^{2+} zużyto jedną cząsteczkę EDTA.
Dlatego:

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

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

…….. *Wydział* ……. *Kierunek* *Studia stacjonarne/niestacjonarne*	…… *Imię i Nazwisko studenta*	……... *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …….. *Nr zespołu:* …….	……..…… *Nr ćwiczenia:*	……. *Nazwisko Prowadzącego:*

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

template

…….. *Wydział* ……. *Kierunek* *Studia stacjonarne/niestacjonarne*	…… *Imię i Nazwisko studenta*	…….... *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …….. *Nr zespołu:* …….	……..…… *Nr ćwiczenia:*	……. *Nazwisko Prowadzącego:*