

Лекция 24

ХИМИЯ ВОДЫ

План лекции

1. Введение. Роль воды в природе и жизни человека.
2. Физические и химические свойства воды. Аномальные свойства воды – следствие структуры ее молекулы.
3. Состав природных вод. Классификация примесей.
4. Основные технологические показатели воды: солесодержание, жесткость, щелочность. Определение общей, карбонатной и некарбонатной жесткости.
5. Основные методы очистки природных и сточных вод: грубая и глубокая очистка.
6. Выводы.

Введение

Вода H_2O - наиболее распространенное соединение на Земле, главное химическое вещество в природе.

Вода покрывает 4/5 земной поверхности.

Общий запас воды на Земле - $1,4 \cdot 10^{18}$ тонн,

основная часть - 97,2 % приходится на Мировой океан.

Остальные запасы воды распределены следующим образом (%):

- ледники и ледниковые шапки - 2,15;

- подземные воды - 0,625;

- пресные озера и реки – $9 \cdot 10^{-3}$;

- соленые озера и внутренние моря – $8 \cdot 10^{-3}$;

- атмосфера – 10^{-3} ;

- реки – 10^{-4} .

Запасы пресной воды, доступной для использования, составляют всего **0,15 %** объема гидросферы (около 0,2 млн. км³).

Пресные природные воды применяются в *сельском хозяйстве* (около 82%), в *быту* (около 10%), в *промышленности* (около 8%)

Вода - единственное соединение – существует **в трех агрегатных состояниях** в природных условиях.

Вода входит в состав многих минералов, горных пород и почвы.

Тело человека **на 2/3** состоит из воды, пищевые продукты **> 90%**.

Вода играет *исключительно* важную роль в природе, в жизнедеятельности растений, животных и человека, в технике, сельском хозяйстве и медицине, в технологических процессах в различных отраслях народного хозяйства.

На тепловых и атомных электростанциях вода - основное рабочее вещество - теплоноситель, охлаждающий агент, рабочее тело;

на гидроэлектростанциях - носитель механической энергии.

Исключительная роль воды в природе и технике - следствие ее удивительных свойств.

Физические свойства воды.

- Температура плавления воды - 0°C ,
- Температура кипения - 100°C ,
- Плотность при 20°C — $0,998 \text{ г/см}^3$, макс. при 4°C — $1,0 \text{ г/см}^3$
- Диэлектрическая проницаемость ξ – 78,5 при 298 К
- Энтальпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 5,99 \text{ кДж/моль}$
- Энтальпия испарения $\Delta H_{\text{исп}}^0 = 40,66 \text{ кДж/моль}$
- Удельная теплоемкость $c_p = 4,18 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$
- Поверхностное натяжение $\sigma = 58,8 \text{ Дж/м}^2$

Аномальные свойства воды

Свойства воды существенно **отличаются** от свойств водородных соединений элементов-аналогов VI группы (H_2S , H_2Se , H_2Te).

Аномально **высокие температуры кипения** $T_{\text{кип}}$ и плавления $T_{\text{пл}}$, энтальпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ →

Вода при обычных условиях - жидкая, H_2S , H_2Se , H_2Te — газы.

При кристаллизации (замерзании) **плотность** воды уменьшается →

Водоемы **не промерзают** до дна зимой, **сохраняется жизнь**.

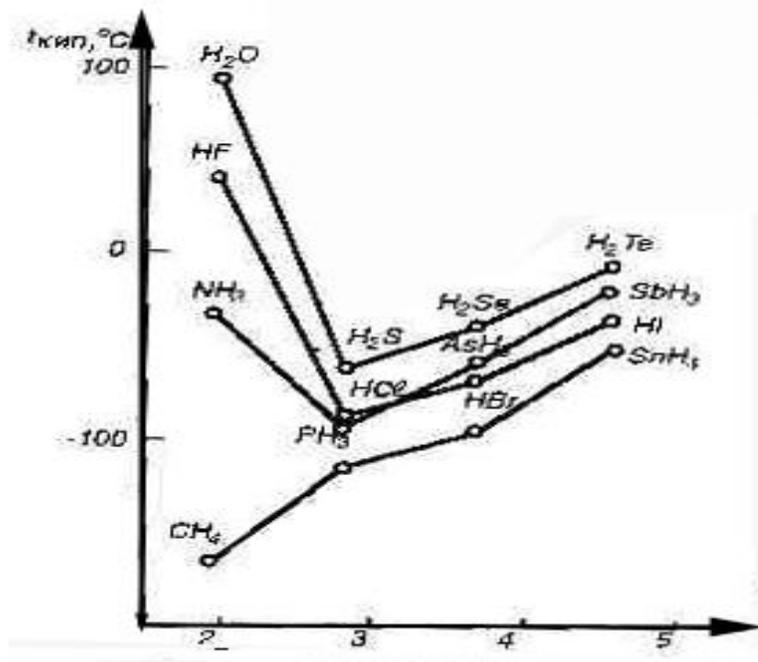
Очень высокая диэлектрическая проницаемость ξ .

При 298 К ξ для $\text{H}_2\text{O} = 78,5$; для H_2S $\xi < 10$.

Сильно полярная молекула ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84D$) → Вода – **универсальный растворитель**, особенно хороший для полярных и ионных соединений.

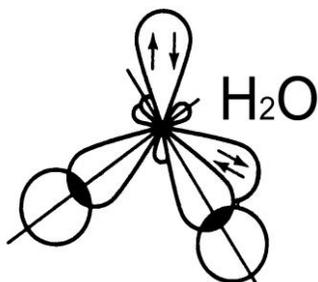
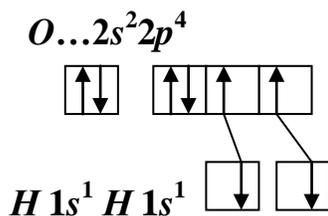
Большая теплоемкость: в жару аккумулирует тепло, ночью отдает → **важный регулятор** климатических условий, **теплообменных процессов**.

Высокое поверхностное натяжение → легко поднимается по **капиллярным сосудам**, из земли – в корни, выше – к листьям.



Структура молекулы воды

Аномальные свойства воды обусловлены: полярностью молекул, наличием не поделенных пар электронов у атомов кислорода и образованием *водородных связей*.



Таким образом, молекула воды может быть представлена в виде **равнобедренного треугольника**, в **вершине** которого расположен **атом кислорода**, а в **основании** - два атома водорода.

Две пары электронов **обобществлены** между атомами водорода и атомом кислорода – образуют две **ковалентные полярные связи** по **обменному механизму**. **Угол между связями** $\approx 105^\circ$. Две **свободные пары электронов** направлены к двум другим **вершинам тетраэдра** (sp^3 -гибридизация орбиталей кислорода).

Сильное смещение электронных пар от атомов водорода к атому кислорода + наличие двух неподеленных пар электронов у кислорода → образование 4-х водородных связей в каждой молекуле с соседними молекулами воды.

Водородные связи пронизывают весь объем воды и обуславливают ассоциацию молекул воды в жидком состоянии, высокие температуры плавления и парообразования, высокую диэлектрическую проницаемость, максимальную плотность при 4°C, тетраэдрическую структуру льда малой плотности с большими пустотами.

Клатраты – соединения включения. Например, включения CH_4 .

При плавлении происходит частичное разрушение структуры льда, сближение молекул → плотность воды возрастает.

Но! Повышение температуры усиливает движение молекул → снижает плотность. → выше 4°C последний эффект начинает превалировать и плотность воды понижается. Но! В жидкой воде молекулы ассоциированы, → повышенная температура испарения воды и диэлектрическая проницаемость.

При испарении воды ассоциаты разрушаются →

водяной пар при невысоких давлениях состоит из свободных молекул H_2O .

По мере повышения давления происходит ассоциация молекул и пар приближается по своей структуре к жидкому состоянию.

Химические свойства воды

Важнейшие группы реакций:

1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ:

Вода частично диссоциирует на ионы водорода и гидроксида (самоионизация):



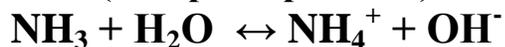
Протон взаимодействует с H_2O , образуя ион гидроксония H_3O^+



Суммарно: $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow$

Вода - амфотерное соединение

т.е. может быть как кислотой (донором протонов):



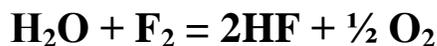
так и основанием (акцептором протонов):



2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ:

Вода может быть как окислителем, так и восстановителем.

Сильные окислители - окисляют H_2O с выделением кислорода



С хлором -



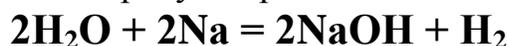
Восстановитель – в биологических процессах:



источник кислорода и восстановитель фосфатных соединений при фотосинтезе $\text{АДФ} \rightarrow \text{АТФ}$

Сильные восстановители - восстанавливают H_2O с выделением водорода

А) вода окисляет металлы в ряду напряжений левее водорода:

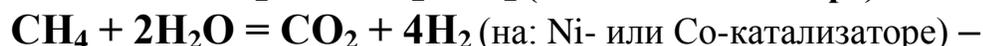


Б) Пароводяная коррозия:



В) Реакции конверсии

При повышенных температурах



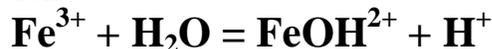
конверсия метана - реакция получения водорода в промышленности

3. ГИДРАТАЦИЯ:

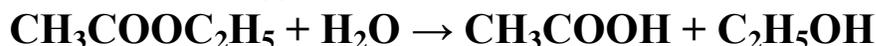
Вода - хороший лиганд (донор электронных пар), координируется как катионами $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$, так и анионами $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n-}$, образуя гидраты.

4. ГИДРОЛИЗ

Вода взаимодействует с анионами слабых кислот и катионами слабых оснований - гидролиз солей:



гидролиз органических соединений:



этилацетат

уксусная к-та

этанол

5. Вода катализирует протекание многих реакций.

Состав природных вод –

определяется взаимодействием воды с атмосферой, почвой, растительностью, минералами и различными породами при непрерывном круговороте воды в природе.

Природная вода - сложная многокомпонентная система, в составе которой: растворенные в воде вещества, газы, дисперсные частицы и микроорганизмы.

Примеси, при определенных концентрациях, могут вызвать **коррозионные разрушения** оборудования, **солевые отложения**, быть **опасными** для человека и животных. → Качество используемой воды **нормируется**: для питьевой воды и рыбоводства, в энергетике.

ПДК (предельно допустимые концентрации): [мг/л, ppm (промилле)].

**Максимально допустимая концентрация ионов
в питьевой воде (c_{max} , мг/л)**

Ион	c_{max}	Ион	c_{max}	Ион	c_{max}
Be^{2+}	$2 \cdot 10^{-4}$	Mo^{2+}	0,25	PO_4^{3-}	3,5
Se^{6+}	$1 \cdot 10^{-3}$	Fe^{2+}, Fe^{3+}	0,25	Zn^{2+}	5,0
Pb^{2+}	0,03	Al^{3+}	0,5	NO_3^-	45
As^{3+}, As^{5+}	0,05	F^-	0,7-1,5	Cl^-	350
Mn^{2+}	0,1	Cu^{2+}	1,0	SO_4^{2-}	500

Сточные воды

Вода, **использованная** на производственные или бытовые нужды и получившая загрязнения, которые изменили ее свойства, и **подлежащая очистке** или **удалению** с данного объекта или населенного пункта, называется **сточной**.

Расход чистой воды на Земле составляет **около 40%** речных стоков. Реки и моря загрязняются **токсичными металлами, поверхностно-активными веществами, нефтепродуктами** и т.д.

Различают **производственные, бытовые и сельскохозяйственные** стоки.

Виды производственных сточных вод в зависимости от назначения исходной воды:

- а) реакционные воды, в которых вода является продуктом реакции;
- б) исходные воды, содержащиеся в сырье или реагентах, например воды углей;
- в) маточные водные растворы, образующиеся в результате протекания реакций в водных средах;
- г) промывные воды, образующиеся после промывки сырья, продуктов реакции и оборудования;
- д) охлаждающие воды, используемые для охлаждения аппаратов и продуктов.

Состав примесей производственных стоков разнообразен и зависит от типа производства.

Наибольшее количество примесей – в сточных водах **химической, горно-металлургической, целлюлозно-бумажной, нефте- и углеперерабатывающей** отраслей;

- содержат кислоты или щелочи, соли, нефтепродукты, продукты переработки углей и др.

- могут содержать токсичные вещества такие, как цианиды, соединения мышьяка, селена, ртути, свинца, кадмия.

Наибольшие объемы воды – потребляет энергетика:

На производство 1 кВтч электроэнергии требуется 200—400 л воды.

Для работы ТЭЦ мощностью 1000 МВт необходимо **1,2—1,6 км³ воды в год**, а АЭС такой же мощности — **3 км³ в год**.

На станциях большой мощности в сутки сбрасывается **1000 т и более воды**, загрязненной примесями.

Загрязненность различных видов производственных стоков **различна**.

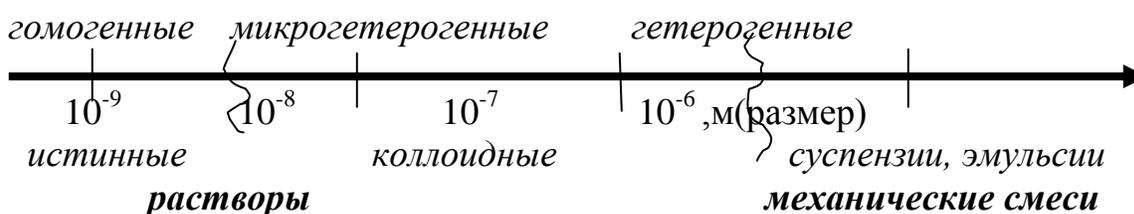
Например, охлаждающие воды ТЭС- **мало загрязнены**.

→ Для каждого вида сточных вод применяют свой метод очистки.

Классификация примесей и технологические показатели сточных вод такие же, как и для природных вод.

Классификация примесей природных и сточных вод

По размеру: истинно растворенные, или ионно-дисперсные (<1 нм); коллоидные (от 5 до 200 нм); и взвешенные, или грубодисперсные ($>0,1$ мкм).



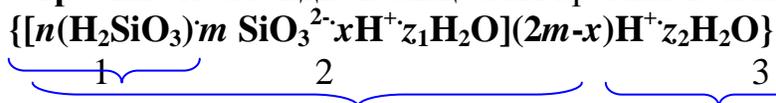
По химическому составу: органические и неорганические.

Органические - имеют *сложный состав*, находятся во *взвешенном, коллоидном или истинно растворенном состоянии*.

Неорганические – могут находиться в виде *коллоидных частиц*, но основном в виде *ионов*: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и *растворенных газов* N_2 , O_2 , CO_2 и др.

Коллоидные растворы

Строение коллоидной мицеллы кремниевой кислоты:



1- ядро(нейтрально)

1+2 - коллоидная

частица имеет заряд!

1+2+3 – мицелла нейтральна

3 – диффузный слой

Свойства коллоидных систем :

агрегативная устойчивость- устойчивость во времени вследствие одинакового заряда коллоидных частиц (взаимное отталкивание)

кинетическая устойчивость – устойчивость во времени вследствие теплового, броуновского движения (не оседают на дно);

эффект Тиндаля –видимый в темноте световой луч вследствие рассеяния света коллоидными частицами;

электрофорез – движение частиц дисперсной фазы к одному из электродов под действием пост.тока вследствие заряда коллоидных частиц

Природные коллоидные системы: кровь, лимфа, молоко, туман, пыль и т.д.

Коллоидные примеси в воде: органические, кремниевые кислоты.

Основные технологические показатели воды

Содержание взвешенных веществ (мутность), мг/л

Определяется– по *эталонам мутности* или по *массе отфильтрованного осадка*. В питательной воде – не допускается.

Общее солесодержание S, мг/л, г/л –суммарная концентраций всех солей.

Воды рек - невысокое солесодержание: 0,5-0,6 г/л.

Подземные воды - более высокое солесодержание.

Воды океанов и открытых морей - примерно одинаково ≈ 35 г/л.

Солесодержание внутренних морей - ниже, чем океанов.

(Солесодержание Каспийского моря 3-13 г/л, Черного моря 17-18 г/л).

В теплоэнергетике нормируется содержание отдельных ионов: меди, железа и др.

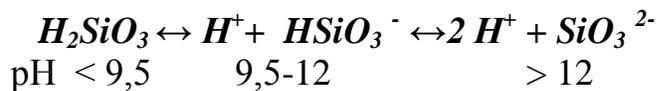
Прямоточные котлы: максимальное общее солесодержание – 0,1-0,5 мг/л

Соединения в пересчете на: Fe -5 мкг/л; Na -5 мкг/л; Cu – 5 мкг/л

Жесткость воды равна суммарной концентрации ионов кальция и магния в ммоль экв/л: $J_0 = ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])$.

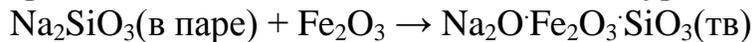
Различают *общую J_0 , карбонатную J_k и некарбонатную $J_{нк}$ жесткость.*

Концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , эквивалентная содержанию ионов HCO_3^- (то есть концентрация солей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$), определяет карбонатную жесткость.



pH < 9,5 9,5-12 > 12

Кремнесиликатная накипь на лопатках турбин:



Прямоточные котлы: 10-20 мкг/л

Барабанные котлы: до 50 мкг/л

ПРИМЕР 1. Расчет солесодержания и жесткости воды.

Состав примесей, мг/л: NaCl – 5,85; CaCl₂ – 11,1; MgSO₄ – 6; Ca(HCO₃)₂ – 81;

Mg(HCO₃)₂ – 36,5

1) По определению, **солесодержание** – суммарная концентрация **всех солей** в г/л:

$$S = (5,85 + 11,1 + 6 + 81 + 36,5) \cdot 10^{-3} = 0,14 \text{ г/л}$$

2) По определению, **общая жесткость** – суммарная концентрация **всех солей кальция и магния** в ммоль экв/л: $J_0 = m_1/(M_{Э1} \cdot V) + m_2/(M_{Э2} \cdot V) + \dots =$

$$= (11,1 \cdot 10^{-3}/55,5 + 6 \cdot 10^{-3}/60 + 81 \cdot 10^{-3}/81 + 36,5 \cdot 10^{-3}/73) \cdot 10^3 = 1,8 \text{ ммоль экв/л}$$

Следует помнить!

$\mathcal{E}(Ca^{2+}) = 1/2 Ca^{2+}$ – эквивалент иона кальция,

$\mathcal{E}(Mg^{2+}) = 1/2 Mg^{2+}$ – эквивалент иона магния ,

молярные массы эквивалентов солей жесткости равны:

$$M_э(Ca^{2+}) = 1/2 M(Ca^{2+}) = 20 \text{ г/моль},$$

$$M_э(Mg^{2+}) = 1/2 M(Mg^{2+}) = 12 \text{ г/моль},$$

$$M_э(CaCl_2) = 111/2 = 55,5 \text{ г/моль},$$

$$M_э(MgSO_4) = 120/2 = 60 \text{ г/моль и т.д., где } M \text{ – молярная масса.}$$

3) По определению, **карбонатная жесткость** J_k – это часть J_0 , обусловленная содержанием в воде только **бикарбонатов кальция и магния** →

$$J_k = (81 \cdot 10^{-3}/81 + 36,5 \cdot 10^{-3}/73) \cdot 10^3 = 1,5 \text{ ммоль экв/л}$$

$$J_{нк} = J_0 - J_k = 1,8 - 1,5 = 0,3 \text{ ммоль экв/л}$$

Определение общей жесткости J_0 воды комплексонометрическим методом.

Метод титрования **трилоном Б (комплексом III)** с индикатором – «кислотный хром синий». В присутствии ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} – **розовый цвет раствора, в отсутствие – голубой.**

Трилон Б (комплексон III)- двузамещенная натриевая соль

этилендиаминтетрауксусной кислоты – связывает ионы жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} в прочный комплекс.

В конце титрования **индикатор** изменяет окраску с розовой на голубую.

Расчет по **закону эквивалентов**:

$$J_0 = c_{эКТБ} \cdot V_{ТБ} \cdot 1000 / V_{\text{воды}},$$

$c_{эКТБ}$ – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль экв/л;

$V_{\text{ТБ}}$ - расход трилона Б на титрование, мл;

$V_{\text{воды}}$ - объем анализируемой воды, мл.

Определение карбонатной жесткости $J_{\text{к}}$ воды титрованием.

$J_{\text{к}}$ в ммоль экв/л определяется титрованием пробы воды раствором **0,1н соляной кислоты HCl** в присутствии индикатора **метилоранжа** (1—2 капли) до перехода **желтой** окраски раствора в оранжевую.

Механизм - анион HCO_3^- гидролизуется: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

HCl сдвигает равновесие вправо, **связывая** количество OH^- , эквивалентное концентрации ионов HCO_3^-



Расчет по *закону эквивалентов*:

$$J_{\text{к}} = c_{\text{экHCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000 / V_{\text{воды}},$$

$c_{\text{экHCl}}$ – молярная концентрация эквивалента HCl, моль экв/л;

V_{HCl} - расход HCl на титрование, мл;

$V_{\text{воды}}$ - объем анализируемой воды, мл.

Некарбонатную жесткость $J_{\text{нк}}$ в ммоль/л определяют по разности:

$$J_{\text{нк}} = J_{\text{о}} - J_{\text{к}}.$$

Соли жесткости и другие малорастворимые примеси технических вод **осаждаются** на стенках котлов и других аппаратов, снижая эффективность этих устройств. Хлориды натрия и силикаты переходят в пар → осаждаются на лопатках турбин, → снижают КПД электростанции. Растворенные в воде кислород, диоксид углерода, ионы железа и нитрит-ионы вызывают коррозию металлов.

→ природные воды использовать на ТЭС или АЭС без предварительной очистки - нельзя.

Основные методы очистки воды:

деструктивные – примеси удаляют в измененном виде, не используют;

регенеративные – примеси регенерируют и используют (ценные материалы).

Выбор метода удаления примесей из воды определяется характером и свойствами примесей, их количеством и стоимостью.

Методы грубой очистки. (Предварительная очистка).

Взвешенные примеси удаляют из воды *отстаиванием* и *фильтрованием*,
коллоидные примеси - *коагуляцией*;

ионные примеси можно перевести в малорастворимые соединения (**метод осаднения**) с последующим отстаиванием и фильтрованием, **примеси-окислители** можно устранить **восстановлением**, **примеси-восстановители** — **окислением**, **растворенные газы** – барботаж (продувка) водяным паром, азотом, нагрев, введение восстановителей и др. реагентов.

Методы глубокой очистки.

Для удаления молекулярных, незаряженных примесей широко используется **адсорбция**, причем незаряженные примеси адсорбируются на активированном угле или других адсорбентах.

Ионы — на ионообменных веществах (**метод ионного обмена**).

Заряженные примеси можно удалить **электрохимическими методами**. Знание состава и свойств примесей позволяет выбрать оптимальный способ очистки воды.

Коагуляция

– нарушение агрегативной устойчивости коллоидных частиц и объединение их в крупные агрегаты.

Седиментация – выпадение (оседание) твердой фазы в результате коагуляции.

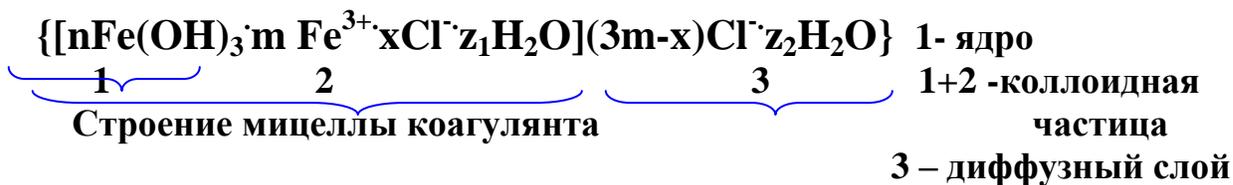
Коагулянты - вещества, вызывающие коагуляцию. Имеют противоположный знак заряда коллоидной частицы, адсорбируются на ядре мицеллы, снижая заряд частицы, → нарушают агрегативную устойчивость.

Эффективность коагуляции зависит от pH и T.

Для природных вод (отрицательных коллоидных частиц) **коагулянты**:

соли алюминия $Al_2(SO_4)_3$ – для питьевой воды (pH 6,5÷7,5);

соли железа $FeCl_3$ - для питательной ТЭС (pH>10, 40-60°C)

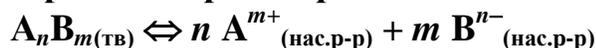


При коагуляции **снижаются**: кремнесодержание и окисляемость.

Метод осаднения.

Напоминание:

в насыщенных растворах мало растворимых веществ:



$$ПР = a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m \approx c_{Am+}^n \cdot c_{Bn-}^m = const \rightarrow$$

концентрацию иона A^{m+} можно уменьшить, увеличивая концентрацию иона B^{n-} .

*Умягчение воды содо-известковым методом
(снижение жесткости)*

Концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} можно снизить увеличением концентрации ионов CO_3^{2-} и OH^- :

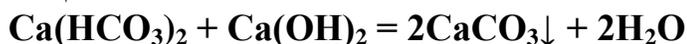
$$ПР_{CaCO_3} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{(CO_3)^{2-}} = 4,8 \cdot 10^{-9} ;$$

$$ПР_{Mg(OH)_2} = a_{Mg^{2+}} \cdot (a_{OH^-})^2 = 5,5 \cdot 10^{-12}$$

(первым выпадает в осадок вещество с меньшим ПР).

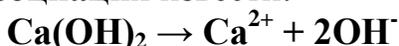
Для снижения карбонатной жесткости в воду вводят известь $Ca(OH)_2$.

В общем виде реакции

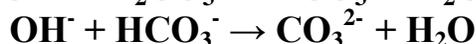
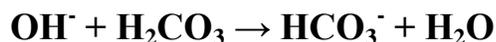


Механизм:

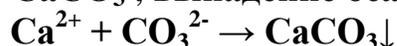
Электролитическая диссоциация извести:



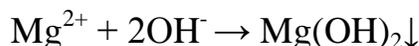
возрастание рН воды \rightarrow смещение углекислотного равновесия в сторону образования карбонат-ионов:



Достижение величины ПР $CaCO_3$, выпадение осадка:

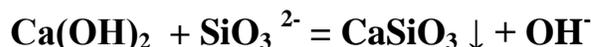


Увеличение концентрации OH^- \rightarrow достижение величины ПР $Mg(OH)_2$
выпадение осадка:



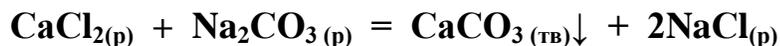
Таким образом: снижение концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} \rightarrow умягчение,
 $HCO_3^- \rightarrow$ снижение щелочности.

Кроме умягчения - снижение кремнесодержания:

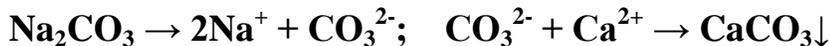


Для снижения некарбонатной жесткости в воду вводят соду Na_2CO_3 .

В общем виде реакции



Механизм:



Массы соды Na_2CO_3 и извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, теоретически необходимые для полного умягчения воды, без избытка и без учета частичного растворения продуктов реакции, рассчитывают по закону эквивалентов:

$$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = J_k \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \cdot V_B,$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = J_{\text{нк}} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_B,$$

$J_{\text{нк}}$ – некарбонатная жесткость воды, ммоль экв/л;

J_k – карбонатная жесткость воды, ммоль экв/л;

V_B – объем умягчаемой воды, л;

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106/2 = 53$ г/моль,

$M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ – молярная масса эквивалента $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 74/2 = 37$ г/моль

ПРИМЕР 2. Рассчитать, сколько и каких реагентов необходимо добавить в воду состава (ПРИМЕР 1) для полного умягчения без учета избытка 1 л.

(Состав примесей, мг/л: $\text{NaCl} - 5,85$; $\text{CaCl}_2 - 11,1$; $\text{MgSO}_4 - 6$; $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - 81$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 - 36,5$). $J_0 = 1,8$; $J_k = 1,5$; $J_{\text{нк}} = 0,3$ ммоль экв/л (расчет выше).

Решение

По закону эквивалентов -

количество извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для снижения J_k равно 1,5 ммоль экв/л

количество соды Na_2CO_3 для снижения $J_{\text{нк}}$ равно 0,3 ммоль экв/л:

$$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 37 = 55,5 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 55,5 \text{ мг/л}$$

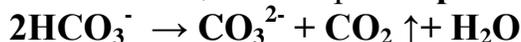
$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,3 \cdot 10^{-3} \cdot 53 = 15,9 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 15,9 \text{ мг/л}$$

Термический метод умягчения – снижение карбонатной жесткости при нагревании.

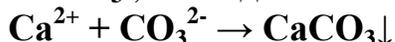
В общем виде реакция: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_{3(тв)}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Механизм:

Углекислотное равновесие смещается вправо при нагревании:



Достижение величины ПР CaCO_3 , выпадение осадка:



Методы ионного обмена:

катионирование, анионирование, химическое обессоливание – удаление ионных примесей с помощью ионитов.

Иониты (катиониты, аниониты) – твердые нерастворимые в воде полиэлектролиты, у которых ионы одного знака закреплены на твердой матрице, а ионы противоположного знака могут переходить в раствор.

Природные иониты – глины, алюмосиликаты,

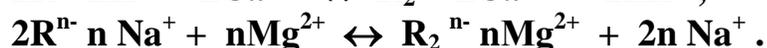
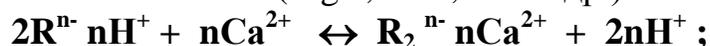
Искусственные – ионообменные смолы.

Катиониты - Na-катиониты, H-катиониты – обратимы по катионам:



Катионирование

Удаление катионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ и др.) на **катионитах:**



При H –катионировании удаляются ионы жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} и катионы других металлов,

т.е. происходит **умягчение** и **снижается** солесодержание воды.

Но! **уменьшается** pH воды, она становится более **коррозионно-агрессивной**.

При Na–катионировании удаляются ионы жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} и катионы других металлов,

т.е. происходит **умягчение**, но **солесодержание** воды **не снижается**.

Анионирование

Удаление анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , $HSiO_3^-$ и др.) на **анионитах**

(**OH-аниониты –обратимы по анионам** $R^{n+} nOH^- \leftrightarrow R^{n+} + nOH^-$):



Ионный обмен - **обратимый процесс** → ионообменные фильтры можно **регенерировать**.

Для регенерации **H⁺–катионита** применяют **раствор серной кислоты**;

для регенерации **Na⁺–катионита** - **раствор NaCl**.

Химическое обессоливание-

удаление солей из воды путем последовательного H–катионирования и OH–анионирования

При последовательном H⁺–катионировании и OH[–]анионировании из воды удаляются **и катионы, и анионы**, в раствор переходят ионы H⁺ и OH[–],

которые нейтрализуются, образуя воду:



Можно обессолить до $S = 0,05-0,1$ мг/л

(На АЭС – трехступенчатая схема, до \approx полного обессоливания)

Обменная емкость ионита ε , ммоль-экв/г - максимальное количество ммоль эквивалентов ионов, поглощаемое 1 г ионита.

Обменную емкость катионита (для умягчения) определяют из соотношения:

$$\varepsilon = \Delta J_0 \cdot V_B / m_{Kat},$$

V_B – объем воды, пропущенной через катионит, л;

m_{Kat} – масса катионита, г ;

ΔJ_0 – жесткость, поглощенная катионитом (с учетом неполного умягчения: $\Delta J_0 = J_0 - J_{0,ост.}$), ммоль экв/л.

ПРИМЕР. Определите минимально необходимую обменную емкость катионита для умягчения 1 м³ воды (ПРИМЕР 1) с учетом допустимой остаточной жесткости 0,1 и массы катионита 200 г.

Решение. Минимальную обменную емкость катионита рассчитаем по формуле

$$\varepsilon = \Delta J_0 \cdot V_B / m_{Kat} = 1,7 \cdot 1000 / 200 = 8,5 \text{ ммоль-экв/г,}$$

где $\Delta J_0 = 1,8 - 0,1 = 1,7$ ммоль экв/л

Электродиализ-

удаления ионных примесей из растворов электролизом с использованием селективных ионообменных мембран.

Проводится в многокамерном электролизере. Каждая камера имеет с одной стороны мембрану, проницаемую только для катионов, а с другой — мембрану, проницаемую только для анионов. В результате электролиза вода в одних (приэлектродных) камерах обогащается ионами, в других (средних) камерах обедняется ионами (происходит очистка воды).

Обеззараживание-

удаление из воды болезнетворных бактерий, вирусов и микроорганизмов, вызывающих биологическое обрастание трубопроводов и оборудования. Воду подвергают **обработке окислителями.** Наиболее распространено **хлорирование** воды жидким или газообразным хлором, гипохлоритами NaClO или Ca(ClO)₂. Бактерицидное действие хлора в основном вызвано хлорноватистой кислотой, образующейся при взаимодействии хлора с водой:



Недостаток - при взаимодействии хлора с органическими веществами возможно появление токсичных веществ, например CHCl₃.

Обработка воды озоном O₃ - озонирование – более перспективно.

Определение общей жесткости J_0 воды комплексонометрическим методом.

Метод титрования *трилоном Б (комплексоном III)* с индикатором – «кислотный хром синий». В присутствии ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} - розовый цвет раствора, в отсутствие – голубой.

Трилон Б (комплексон III)- двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – связывает ионы жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} в прочный комплекс.

В конце титрования **индикатор** изменяет окраску с розовой на голубую.

Расчет по *закону эквивалентов*:

$$J_0 = c_{эктБ} \cdot V_{тБ} \cdot 1000 / V_{воды} ,$$

$c_{эктБ}$ – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль экв/л;

$V_{тБ}$ - расход трилона Б на титрование, мл;

$V_{воды}$ - объем анализируемой воды, мл.

Определение карбонатной жесткости J_k воды титрованием.

J_k в ммоль экв/л определяется титрованием пробы воды раствором **0,1н соляной кислоты HCl** в присутствии индикатора **метилоранжа** (1 – 2 капли) до перехода **желтой** окраски раствора в оранжевую.

Механизм - анион HCO_3^- гидролизуется: $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$

HCl сдвигает равновесие вправо, **связывая** количество OH^- , эквивалентное концентрации ионов HCO_3^-



Расчет по *закону эквивалентов*:

$$J_k = c_{эктHCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000 / V_{воды} ,$$

$c_{эктHCl}$ – молярная концентрация эквивалента HCl, моль экв/л;

V_{HCl} - расход HCl на титрование, мл;

$V_{воды}$ - объем анализируемой воды, мл.

Некарбонатную жесткость $J_{нк}$ в ммоль/л определяют по разности:

$$J_{нк} = J_0 - J_k .$$