

Работа № 2. Жесткость воды

3. Жесткость природных вод

Жесткость воды - совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней преимущественно катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}



Часто к солям жесткости относят соли железа и марганца. Однако в большинстве природных вод концентрации железа и марганца настолько малы по сравнению с концентрациями кальция и магния, что объединять их в одну группу нерационально.

Общая жесткость варьируется в широких пределах в зависимости от типа пород и почв, слагающих бассейн водосбора, а также от сезона года.

Вода поверхностных источников, как правило, относительно мягкая (3...6 ммоль-экв/л) и зависит от географического положения: чем южнее, тем жесткость воды выше.

Жесткость подземных вод зависит от глубины и расположения горизонта водоносного слоя и годового объема осадков. Жесткость воды из слоёв известняка составляет обычно 6 ммоль-экв/л и выше.

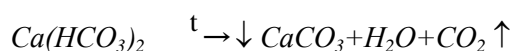
В естественных условиях ионы кальция, магния, обуславливающие жесткость, поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами, а также при других процессах растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов являются и микробиологические процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, и сточные воды различных предприятий.

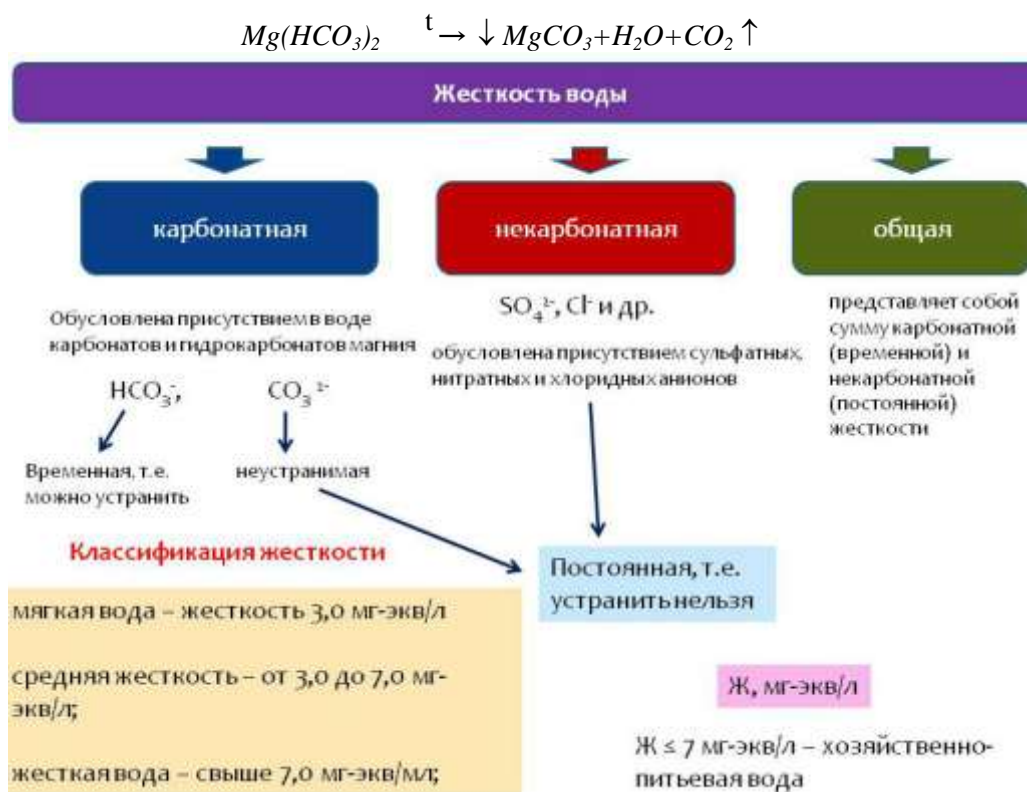
По составу различают *карбонатную* и *некарбонатную* жесткость воды. Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в воде карбонатов и гидрокарбонатов кальция и магния.

По способам устранения жесткость делят на две группы: *временную* и *постоянную*. Постоянной жесткостью называется часть общей жесткости воды, остающаяся после кипячения воды при атмосферном давлении в течение 1 часа. Постоянная жесткость обусловлена присутствием кальциевых и магниевых солей серной, соляной, фосфорной и кремниевых кислот, которые при кипячении остаются в растворе.

Временной жесткостью называется часть общей жесткости, удаляющаяся кипячением воды при атмосферном давлении в течение определенного времени. Она равна разности между общей и постоянной жесткостью. Временную жесткость обуславливают гидрокарбонаты.

Гидрокарбонаты при этом подвергаются разложению с образованием углекислоты и выпадающих в осадок карбонатов:





В зависимости от преобладающего катиона жесткость воды подразделяют на кальциевую и магниевую.

По содержанию жесткости воду можно подразделить на: очень мягкую (от 0 до 1,5 ммоль-экв/л), мягкую (от 1,5 до 3 ммоль-экв/л), довольно жесткую (от 4,5 до 6,5 ммоль-экв/л), жесткую (от 6,5 до 11 ммоль-экв/л) и очень жесткую (свыше 11 ммоль-экв/л).

Допустимой жесткостью для хозяйственно-питьевого водоснабжения считается жесткость не более 7 ммоль-экв/л.

Количественно жесткость воды в России выражают единицами жесткости. За единицу жесткости принимают жесткость воды, в одном кубическом дециметре которой содержится один миллимоль (ммоль) эквивалентов ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} . Числовое значение жесткости, выраженное в ммоль/дм³, совпадает со значением в мг-экв/л. Одна единица жесткости соответствует массовой концентрации ионов Ca^{2+} , равной 20,04 мг/л, или ионов Mg^{2+} , равной 12, 15 мг/л. По нормам ВОЗ, оптимальная жесткость питьевой воды составляет 1,0...2,0 мг-экв/л.

В зарубежных странах для измерения жесткости используют различные единицы. Единой международной единицы жесткости не существует. Так, в Англии, Франции, Америке это градус. Однако в каждой стране значение градуса различно. Французский градус (1°) соответствует 1 г карбоната кальция в 100 л воды. Американский градус (1°) соответствует 1 г карбоната кальция в 1000 л воды, немецкий градус (1°) – 1 г оксида кальция в 100 л воды, английский градус (1°) – 1 г карбоната кальция в 70 л воды.

В табл. 10 помещены результаты сравнения величин градусов жесткости, используемых в разных странах мира.

Т а б л и ц а 10

Результаты сравнения величин градусов жесткости

Наименование	мг-экв/л
Американский градус	0,0200
Английский градус	0,2848

Немецкий градус	0,3566
Французский градус	0,1998

Соли, обуславливающие жесткость, не являются вредными для организма, однако, присутствие их в воде в больших количествах нежелательно, так как они делают воду не пригодной для хозяйственно-бытовых нужд.

В жесткой воде плохо развариваются овощи, перерасходуется мыло при стирке белья, сокращается срок службы тканей, выпадают осадки в водопроводных трубах и т.д. В энергетике случайное кратковременное попадание жесткой воды в систему очень быстро выводит из строя теплообменное оборудование, трубопроводы. Даже небольшой слой отложений солей на поверхности теплообменного оборудования приводит к резкому снижению коэффициента теплопередачи и к увеличению расхода топлива. Поэтому жесткость воды для этих целей ограничена очень малыми значениями (0,03...0,05 мг-экв/л), и воду, используемую для питания паросиловых установок, а также ТЭЦ, подвергают специальному умягчению.

Почему вода с повышенной временной жесткостью непригодна для охлаждения? Охлаждая теплообменную аппаратуру, вода нагревается. При нагревании происходит разложение гидрокарбонатов кальция и выпадение карбонатов, осадки которых забивают теплообменник. Присутствие солей некарбонатной жесткости в воде, используемой для охлаждения, не представляет такой опасности.

УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

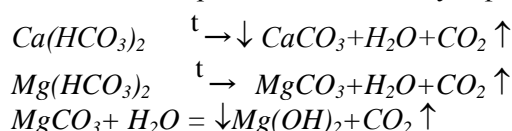
Умягчением воды называется процесс, приводящий к снижению ее жесткости, т.е. к уменьшению концентрации кальциевых и магниевых солей.

В зависимости от качества исходной воды, применяют реагентные, термохимические, электрохимические, мембранные, ионообменные методы умягчения, а также различные их комбинации.

Выбор метода и степень умягчения определяются требованиями, предъявляемыми к воде в данном технологическом процессе.

ТЕРМИЧЕСКОЕ УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

Воду нагревают свыше 100°C. При этом удаляется карбонатная и часть некарбонатной жесткости в виде карбоната кальция, гидроксида магния и сульфата кальция:



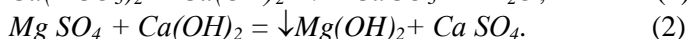
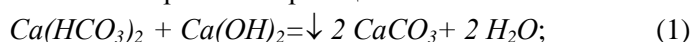
Частичное удаление постоянной жесткости (соли сульфата кальция) связано с уменьшением растворимости этой соли при нагревании (при 100°C растворимость сульфата кальция составляет всего 0,65 г/л).

Этот метод применим преимущественно для удаления карбонатной жесткости.

РЕАГЕНТНЫЕ СПОСОБЫ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

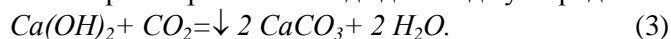
При обработке воды определенными реагентами происходит образование практически нерастворимых соединений кальция и магния. В качестве реагентов используют гидроксид кальция - известь ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ – *гашеная известь*), кальцинированную соду ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), гидроксид натрия (NaOH), гидроксид бария ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), фосфаты ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и другие.

При известковании протекают реакции:



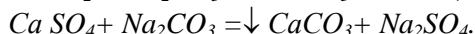
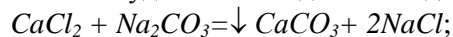
Магниевые соли некарбонатной жесткости переводятся в кальциевые, т.е. при этом жесткость не снижается, а переходит из магниевой в кальциевую.

Гашеная известь – достаточно дешевый реагент, его используют для умягчения воды с высокой карбонатной и невысокой некарбонатной жесткостью. Одновременно снижается щелочность воды за счет связывания растворенного в воде диоксида углерода



Чаще используют *известково-содовый* способ, при котором вводятся гашеная известь и сода. Сначала известь реагирует с растворенным диоксидом углерода в воде с образованием карбоната кальция (3), который является центром кристаллизации, наряду с этим процессом протекают процессы взаимодействия гидрокарбонатов кальция и магния с известью (1)-(2). Некарбонатная

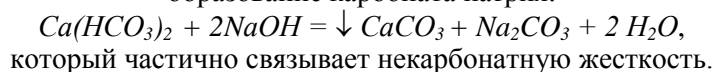
жесткость удаляется введением соды:



Этот метод неприменим для вод, содержащих большое количество мелкодисперсных органических веществ (более 100 мг/л).

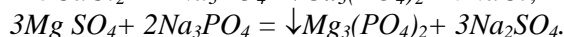
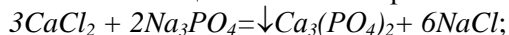
Умягчение щелочью (NaOH)

При введении в воду гидроксида натрия удаляется карбонатная жесткость и происходит образование карбоната натрия:



Умягчение воды фосфатами

Фосфат-ионы связывают катионы кальция и магния в практически нерастворимые фосфаты:



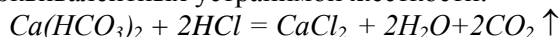
Такой способ позволяет снизить жесткость воды до 0,035...0,07 мг-экв/л и применяется для глубокого умягчения воды, жесткость которой уже снижена другими методами до 0,35...0,7 мг-экв/л. Это связано с относительно высокой стоимостью ортофосфата натрия.

Глубокое умягчение воды с помощью фосфатов используется для внутрикотловой обработки воды. Для удешевления обработки проводят специальными веществами - антинакипинами. Они состоят из фосфатов натрия и органических веществ (дубильные вещества, крахмал – 30...40%) или коллоидного графита, танната железа.

Глубина умягчения и скорость процесса зависят от состава исходной воды, температуры, вида и дозы реагента, значения *pH*, обеспеченности полного контакта обрабатываемой воды с ранее образовавшимся осадком.

Импфирование – процесс перевода временной жесткости в постоянную путем разложения гидрокарбонатов неорганическими кислотами.

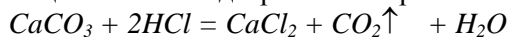
Перевод временной жесткости в постоянную осуществляют добавлением к воде сильных кислот (*HCl*, *H₂SO₄*) в количествах, эквивалентных устранимой жесткости:



Теоретически все реагентные способы позволяют умягчать воду до пределов, которые определяются растворимостью осаждаемых солей. Практически, из-за вводимого излишка реагентов, получают воду с остаточной жесткостью.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Для подавляющего большинства природных вод ионы *HCO₃⁻* связаны в основном с ионами *Ca²⁺* и *Mg²⁺*. Поэтому, в тех случаях, когда свободная щелочность (щелочность по фенолфталеину) равна нулю, можно считать, что общая щелочность воды равна ее карбонатной жесткости:



Определение проводится методом объемного анализа – методом нейтрализации.

Ход работы. К 100 мл исследуемой воды, отмеренной в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 3-4 капли метилоранжа. Бюретку заполняют рабочим раствором, устанавливают нулевую отметку и титруют 0,1н раствором *HCl* до перехода окраски из желтой в розово-оранжевую. Записывают объем 0,1н раствора *HCl*, израсходованной на титрование.

Титрование проводят не менее трех раз. Результаты титрования заносят в таблицу, аналогичную табл. 4.

Карбонатную жесткость вычисляют по формуле

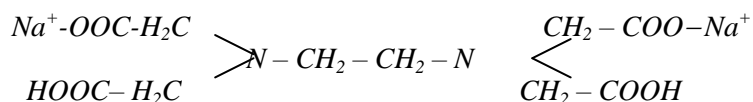
$$Ж_{карб.} = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ мг-экв/л,}$$

где V_{HCl} - объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование с метиловым оранжевым, мл.

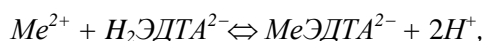
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (ПРИ ПОМОЩИ ТРИЛОНА Б)

Комплексонометрический метод определения общей жесткости основан на образовании комплексного соединения ионов кальция и магния с трилоном Б.

Формула трилона Б ($H_2ЭДТА^{2-}$):

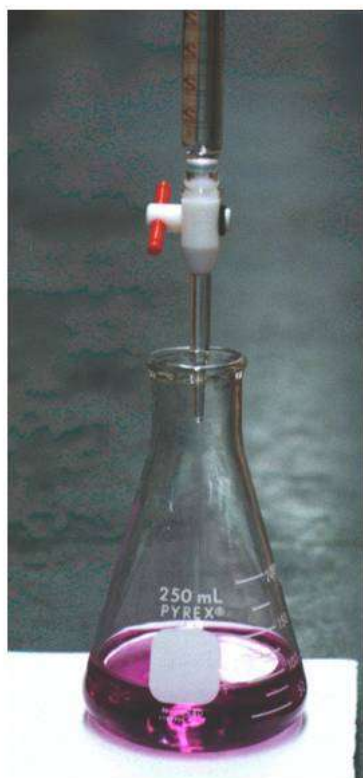


При этом протекает реакция

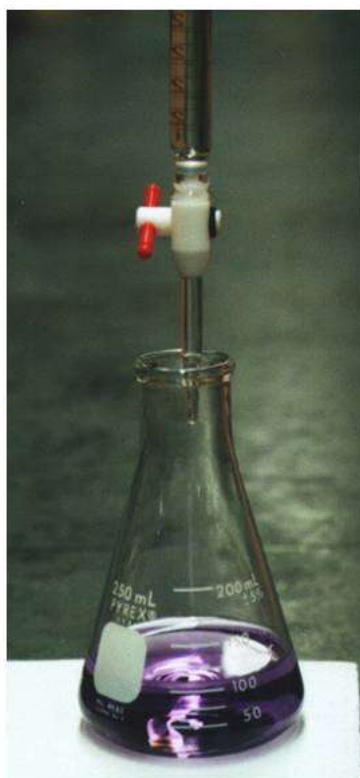


где $Me^{2+} = Ca^{2+}$ или Mg^{2+} .

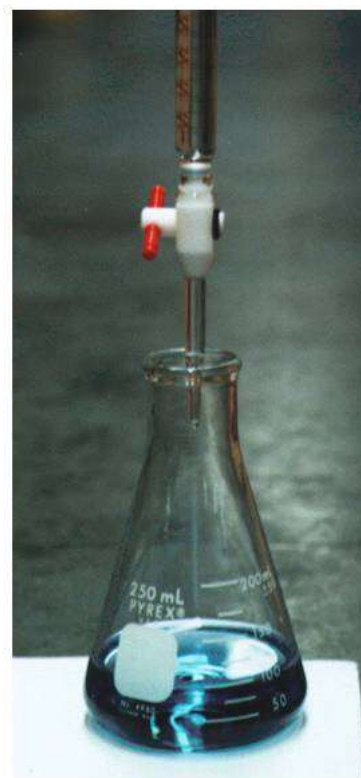
Так как ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют с трилоном Б малостойкие комплексы, то титрование ведут в щелочной среде, применяя для этого буферную смесь гидроксида аммония с хлоридом аммония.



Присутствуют
катионы жесткости



Приближение к точке
эквивалента



Катионы металлов полностью
связаны в комплекс
(точка эквивалента)

Ход работы. К 100 мл исследуемой воды, отмеренной в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 5 мл аммиачного буферного раствора и небольшое количество порошкообразного эриохрома черного (около 0,1 грамма на кончике шпателя), который с ионами кальция и магния образует комплексы красно-малинового цвета. Раствор перемешивают. Бюретку заполняют рабочим раствором, устанавливают нулевую отметку и медленно титруют, прибавляя из бюретки 0,05н раствор трилона Б до тех пор, пока окраска раствора не станет фиолетовой, затем надо выждать минуты две, помешивая раствор, и если окраска не станет синей, добавить еще 1-2 капли трилона Б, доведя раствор до синей

окраски. Это свидетельствует о том, что все ионы кальция и магния связаны трилоном Б. Следует помнить, что перетитрованный раствор имеет ту же окраску, что и правильно оттитрованный. Титрование проводят не менее трех раз. Результаты титрования заносят в таблицу, аналогичную табл. 4.

Общую жесткость воды рассчитывают по формуле

$$Ж_{об.} = \frac{V \cdot N \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ мг-экв/л,}$$

где V - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование пробы исследуемой воды, мл;

N - нормальность трилона Б;

V_{H_2O} - объем исследуемой воды, мл.

Некарбонатную (постоянную) жесткость определяют как разницу между общей и карбонатной жесткостью.