

Л е к ц и я 4. Жесткость воды

Жесткость воды обусловлена присутствием в ней растворимых кальциевых и магниевых солей различных кислот (угольной, серной, соляной, азотной, фосфорной и кремниевой).

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 слоев 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:

Классификация жесткости воды по способам ее устранения представлена на рис.

2.

моль (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 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 милли-

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, трубо-

проводы. 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 реагент-ные, 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:

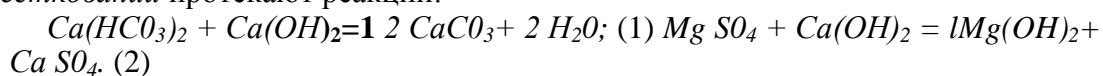
Частичное удаление постоянной жесткости (соли сульфата кальция) связано с уменьшением растворимости этой соли при нагревании (при 100 С растворимость сульфата кальция составляет всего 0,65 г/л).

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 ($Ca(OH)_2$ - *гашеная известь*), кальцинированную соду ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), гидроксид натрия ($NaOH$), гидроксид бария ($Ba(OH)_2$), фосфаты ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) и другие.

При известковании протекают реакции:



Магниево-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

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow 2 CaCO_3 + 2 H_2O$. (3) 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:

$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$; $CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$. 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: $Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$, который частично связывает некарбонатную жесткость.

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 , H_2SO_4) 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.

МЕТОД ИОННОГО ОБМЕНА

Этот метод основан на способности некоторых веществ обменивать, в эквивалентных количествах, входящие в их состав ионы на другие ионы, содержащиеся в растворе. Такие вещества называют ионитами.

Иониты - сложные соединения, полученные в кислой или в щелочной среде, содержащие на своей поверхности подвижный катион или подвижный анион, способный на замещение другими катионами или анионами, причем ионный обмен происходит в стехиометрических соотношениях.

В качестве ионообменных сорбентов (ионитов) могут применяться твердые вещества как минерального, так и органического происхождения. Иониты, вступающие в обмен с катионами, называются катионитами; иониты, реагирующие с анионами, -анионитами. Амфолиты - иониты, обладающие амфотерными свойствами, т.е. способные и к анионному, и к катионному обмену. Обработка воды на катионитах называется катионированием, на анионитах - анионированием.

Сорбенты минерального происхождения представляют собой слабокислотные катиониты или слабоосновные аниониты; наиболее распространены: оксид алюминия, щелочной силикагель и различные природные алюмосиликаты. Ионообменные сорбенты

органического происхождения получают в основном синтетическими методами, путем полимеризации или поликонденсации органических веществ.

Сорбционные свойства этих смол могут быть до известной степени заданы в процессе их изготовления. Катиониты обычно содержат в своих молекулах функциональные кислотные группы с подвижным ионом водорода: сульфогруппу SO_3H , фосфогруппу $PO(OH)_2$ или карбоксильную группу $COOH$.

Наибольшее распространение получили синтетические органические ионообменные смолы - иониты на основе полистирола. Чаще всего их применяют в виде зерен или гранул, получаемых в процессе полимеризации стирола. Гранулы состоят из длинноцепных макромолекул полистирола, связанных редкими «мостиками» или сшивками такого же состава.

Таким образом, полистирол, из которого состоят гранулы, имеет трехмерную сшитую структуру. Гранулы пронизаны мельчайшими порами, в которые может проникать вода и другие жидкости.

Катионообменную смолу получают сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола. Ионообменным центром в такой смоле является кислотная сульфогруппа - SO_3H . Эта группа химически связана с молекулой смолы, однако высокая подвижность противоиона H^+ позволяет замещать его на другие катионы.

Анионные группы SO_3^- ~ H^+ расположены как на поверхности, так и внутри пор матрицы, неподвижно связаны с нею и сообщают ей отрицательный заряд. Вся матрица становится как бы гигантским макроанионом.

Ионы водорода свободно перемещаются в массе гранулы, но не выходят за ее пределы благодаря силам электростатического притяжения к анионам SO_3^- . Поэтому при опускании гранул ионита в чистую воду ионы водорода не переходят на длительное время в раствор; они быстро собираются вновь на поверхности гранул и не сообщают воде кислой реакции.

Однако если в воде есть другие, более тяжелые катионы Na^+ ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} и др., то они вытесняют из гранул протоны, переходящие в раствор, а сами становятся на их место:

Раствор при этом приобретает кислую реакцию за счет вытесненных протонов из ионита.

Таким образом происходит ионный обмен, в данном случае обмен катионов. Поэтому сульфированный полистирол является катионообменным ионитом или катионитом.

Na-катионирование - умягчение воды происходит в результате замены в эквивалентном количестве ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} содержащихся в обрабатываемой воде, на ионы натрия катионита. Метод применим для вод с небольшой жесткостью.

Реакции, протекающие при Na-катионировании:

ТВ-катионитовые фильтры регенерируют 5 - 10 %-ным¹ раствором хлорида натрия.

В анионообменных смолах (анионитах) с матрицей неподвижно связаны катионные группы, а обмениваются подвижные анионные группы. Например, обмен подвижной ОА-группы на анионы хлора:

Способность ионитов к обмену ионов количественно характеризуется обменной емкостью. Емкость ионообменной смолы определяется количеством мг-экв, обмениваемых одним граммом смолы. Емкость сухой сульфированной катионообменной смолы, находящейся в **bt** форме, обычно равна примерно 5 мг-экв/г, а емкость влажной смолы, помещенной в колонку, составляет 1,8 мг-экв/мл. Чтобы частицы смолы были примерно одинаковыми, их просеивают через сита и отбирают нужную фракцию.

Ионный обмен происходит эквивалентно, процесс является обратимым и подчиняется закону действия масс. При ионном обмене происходит не только умягчение воды, но и ее обессоливание.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Электрохимический метод умягчения воды является относительно новым. Ранее он предлагался для переработки солевых отходов, включая регенераты установок умягчения, для их последующего повторного использования.

При прохождении воды через межэлектродное пространство происходит ряд физико-химических процессов с образованием устойчивых комплексов солей, т.е. соли жесткости не извлекаются из воды, а переводятся в менее растворимую форму.

Наиболее современными технологиями водоочистки на сегодняшний день являются мембранные технологии и, в частности, баромембранные процессы (мембранная фильтрация), в которых движущей силой является разность давлений с двух сторон мембраны. В этих процессах используется способность полупроницаемых мембран пропускать определенные частицы и молекулы, а другие задерживать. Классификация баромембранных процессов и мембран для их осуществления основана на условном диаметре частиц, задерживаемых мембранами. **Микрофильтрация** (МФ) позволяет задерживать частицы размером 0,05... 10 мкм; **ультрафильтрация** (УФ) - 0,005...0,05 мкм; **нанофильтрация** (НФ) - 0,001...0,005 мкм и **обратный осмос** (ОО) - 0,0001...0,003 мкм.

Исходя из размеров задерживаемых частиц, определяются и области применения баромембранных процессов. Основными характеристиками этих процессов является селективность задержания и рабочее давление.

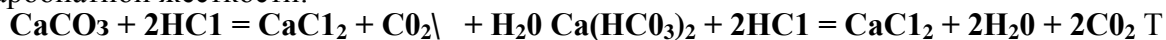
Нанофильтрационные мембраны отличаются тем, что задерживают главным образом двухвалентные ионы (в том числе Ca^{2+} и Mg^{2+} определяющие жесткость) и пропускают 10...50% одновалентных ионов.

Магнитная обработка воды проводится для устранения накипобразования. В омагниченной воде более интенсивно протекают процессы коагуляции, кристаллизации.

При обработке воды магнитным полем в массе воды образуются центры кристаллизации, поэтому выделение накипобразователей происходит не на теплопередающей поверхности, а в объеме воды с выделением вместо твердой накипи подвижного тонкодисперсного шлама, который легко удаляется.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Для подавляющего большинства природных вод ионы HCO_3^- связаны в основном с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . 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

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