

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ – ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»

А.А.Комиссаренков, Г.Ф.Пругло,
В.А.Фёдоров, О.В.Фёдорова

ОСНОВЫ ВОДОПОДГОТОВКИ
В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ
И ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ
ПОСОБИЕ

Санкт-Петербург

2012

УДК 543.257.1 (07. 07)

П 17

ББК 543.257.1 (075)

КОМИССАРЕНКОВ А.А., ПРУГЛО Г.Ф., ФЁДОРОВ В.А.,
ФЁДОРОВА О.В. ОСНОВЫ ВОДОПОДГОТОВКИ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-
БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ: учебно-
методическое пособие/ СПб ГТУРП. - СПб., 2012. - 98 с.

В пособии в краткой форме представлен теоретический материал и лабораторные работы, включающие определение показателей качества воды, реагентные и физико-химические методы подготовки воды для производственных целей. Предназначено для студентов всех форм обучения химико-технологического факультета и факультета промышленной энергетики, проходящих подготовку по направлениям 240100 «Химическая технология», 261700 «Технология полиграфического и упаковочного производства», 140100 «Теплоэнергетика и теплотехника».

Рецензенты: канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии СПб ГТУРП И.И. Осовская;
канд. хим. наук, профессор кафедры гражданского строительства и прикладной химии СПб ГПУ А.И. Шишкин.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия.

- © А.А.Комиссаренков, Г.Ф.Пругло, В.А.Фёдоров, О.В.Фёдорова, 2012
- © Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Подготовка воды является необходимой стадией при использовании воды как для питьевого водоснабжения, так и для производственных процессов. Современная технология водоподготовки для различных целей включает химические, физические и физико-химические методы очистки и кондиционирования воды. Для организации процесса водоподготовки и эксплуатации оборудования требуются определенные знания и умение решать аналитические и технологические задачи различного уровня.

Настоящее пособие по водоподготовке является одним из примеров модульной химической технологии, встраиваемой в различные процессы технологии органических веществ, химической переработки пластмасс, химической переработки древесины и других производств, а также на ТЭЦ при реализации энерго- и теплотехнологических процессов, обеспечивающих устойчивую работу всего энергетического комплекса.

Представленный материал разделен на три части.

В первой части описаны свойства и состав природной воды, её назначение в теплоэнергетике и в целлюлозно-бумажной промышленности, а также требования, предъявляемые к качеству воды, используемой в технологических процессах.

Во второй части представлены теоретические основы технологии обработки воды, обуславливающие выбор метода подготовки воды для использования на различных этапах производственного процесса.

Третья часть пособия включает лабораторный практикум из семи работ по технологии обработки воды с применением безреагентных, реагентных методов обработки и ионного обмена. Каждая работа включает методики определения показателей качества воды в соответствии с поставленной задачей. Пособие содержит ряд приложений с данными, необходимыми для проведения занятий в интерактивной форме.

ЧАСТЬ 1. ПРИРОДНАЯ ВОДА - СОСТАВ И СВОЙСТВА

1.1. Назначение природной воды

в целлюлозно-бумажной промышленности и в теплоэнергетике

Проблема рационального использования водных ресурсов стала одной из важнейших проблем современности. Развитие промышленности, рост городов, индустриализация сельского хозяйства способствуют постоянному росту водопотребления. Ежедневно человечество расходует до 7 млрд. т воды, что соответствует по массе общему количеству полезных ископаемых, добываемому за год. Основными потребителями воды являются химическая, нефтехимическая, целлюлозно-бумажная отрасли промышленности, черная и цветная металлургия, энергетика, мелиорация. Население отдельных регионов земного шара страдает от нехватки питьевой воды. И это несмотря на то, что вода считается неисчерпаемым природным ресурсом. Её запас в Мировом океане составляет $1,4 \cdot 10^9$ км³, в том числе: количество пресной воды - $3,6 \cdot 10^7$ км³ (2,3 %), количество поверхностной воды - $8,26 \cdot 10^5$ км³ (0,06 %), из которой 80 % в озере Байкал.

Испарения с поверхности Мирового океана составляют 400 млн. м³ ежегодно. Из этого количества 2/3 поступает обратно в океан, образуя малый круговорот воды. Остальное - с атмосферными осадками выпадает на сушу, пополняя естественную убыль воды и замыкая большой круговорот воды. В него входит и производственно-бытовой цикл, когда природная вода забирается в производство и возвращается в виде сточных вод.

Целлюлозно-бумажное производство является одной из наиболее водоемких отраслей промышленности. Так, на выработку 1 т бумаги из древесины расходуется от 100 до 1500 м³ воды, а на производство 1 т стали и алюминия – от 25 до 100 м³ воды.

Вода сопровождает весь производственный цикл целлюлозно-

бумажного производства. В присутствии воды происходит подготовка древесины к последующей её химической переработке; вода является средой, в которой растворяются или суспендируются химикаты, применяемые в производстве всех видов целлюлозы и бумаги. В водной среде происходят химические реакции делигнификации древесины, т.е. процессы варки целлюлозы; а побочные продукты реакции отделяются от целлюлозы отмывкой водой. Все процессы последующей обработки и переработки целлюлозы – отбелка, облагораживание, промежуточная и окончательная промывка и переработка её в различные виды продукции – идут при обязательном участии большого количества воды.

Для обеспечения необходимого качества целлюлозы и изделий на её основе требуется чистая вода, содержание примесей в которой строго лимитировано. Повышенные требования к качеству воды, используемой в технологическом процессе ЦБП, обусловлены тем, что целлюлоза является активным поглотителем различных примесей, растворенных и суспендированных в воде. На поверхности целлюлозы имеется большое количество функциональных групп, посредством которых она способна вступать в химическое взаимодействие с растворенными веществами, поглощая их из воды, а развитая поверхность и пористость волокнистой массы целлюлозы обуславливает её хорошие сорбционные свойства, благодаря которым в её составе оказываются все твердые вещества из воды, контактирующей с целлюлозой.

Минеральные примеси воды, попадая в целлюлозу, изменяют её механические свойства, затрудняют химическую переработку целлюлозы, изменяют светочувствительность, электропроводность и другие физические и химические свойства бумаги и других изделий, полученных на основе целлюлозы.

Органические примеси придают целлюлозе окраску, снижают белизну бумаги, ухудшая качество получаемой продукции.

Следовательно, чем выше требования, предъявляемые к качеству цел-

люлозы и продуктов на её основе, тем более глубоко очищенная вода должна применяться в технологии их производства.

Вода является основным технологическим сырьём при производстве энергии на тепловых электростанциях, в том числе и на промышленных ТЭЦ, обслуживающих энергоемкое целлюлозно-бумажное производство. Качество воды на ТЭЦ зависит от её применения как теплоносителя в виде пара или горячей воды в тепловых сетях, охлаждающего агента в конденсаторе паровых турбин или питательной воды. Например, чтобы паротурбинный энергоблок мог длительно работать без отложений в трубах пароперегревателя и проточной части турбины, содержание примесей не должно превышать 5-100 мкг/кг воды. Это требует совершенных методов обработки воды.

1.2. Классификация природных вод и показателей качества воды

Состав природной воды обусловлен хорошей растворяющей способностью воды за счет полярности молекул воды.

По образованию природные воды подразделяются на атмосферные, поверхностные, грунтовые (до уровня кембрийских глин) и подземные (до каменного горизонта) и содержат примеси, которые по своему химическому составу делятся на четыре класса:

1) взвешенные вещества – нерастворимые неорганические или органические соединения, обладающие способностью седиментации (осаждения), либо постоянно находящиеся в воде во взвешенном состоянии (коллоидные примеси), обуславливающие мутность природных вод и являющиеся механическими примесями, содержание которых в атмосферных и подземных водах намного меньше, чем в поверхностных, в паводок намного больше, чем зимой и летом;

2) растворённые неорганические соединения (минеральные примеси) – катионы в порядке убывания их содержания в воде: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , NH_4^+ , Al^{3+} и др. и анионы: HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , F^- ,

HSiO_3^- , SiO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , OH^- и др.

Ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , HSiO_3^- , SiO_3^{2-} способны при определенных условиях образовывать малорастворимые соединения.

В зависимости от содержания минеральных примесей природные воды классифицируются следующим образом:

по солесодержанию – по содержанию всех растворенных солей ($C_{\text{сол}}$):

- пресные - $C_{\text{сол}} < 1 \text{ мг/кг}$ воды,
- солоноватые - $C_{\text{сол}} = 1-10 \text{ мг/кг}$ воды,
- солёные - $C_{\text{сол}} > 10 \text{ мг/кг}$ воды;

по содержанию солей жёсткости - солей Ca^{2+} , Mg^{2+} (J_0):

- вода очень мягкая - $J_0 = 0-1,5 \text{ ммоль}_3/\text{кг}$ воды,
- вода мягкая - $J_0 = 1,5-3,0 \text{ ммоль}_3/\text{кг}$ воды,
- вода средней жёсткости - $J_0 = 3,0-4,5 \text{ ммоль}_3/\text{кг}$ воды,
- вода довольно жёсткая - $J_0 = 4,5-6,5 \text{ ммоль}_3/\text{кг}$ воды,
- вода жёсткая - $J_0 = 6,5-11,0 \text{ ммоль}_3/\text{кг}$ воды,
- вода очень жёсткая - $J_0 > 11,0 \text{ ммоль}_3/\text{кг}$ воды;

по содержанию анионов HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} :

- вода первого типа – $[\text{HCO}_3^-] > ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])$ – карбонатного типа,
- вода второго типа – $[\text{HCO}_3^-] < ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])$ – некарбонатного типа,
- вода третьего типа – $[\text{Cl}^-] > [\text{SO}_4^{2-}]$ – хлоридного типа,
- вода четвертого типа – $[\text{Cl}^-] < [\text{SO}_4^{2-}]$ – сульфатного типа;

3) растворённые органические соединения, определяющие цветность воды – гуминовые кислоты (молярная масса составляет 1200-1400), гуматы щелочных металлов и ионов аммония и фульвокислоты (средняя молярная масса – 800) и их соли: фульваты Ca^{2+} , Mg^{2+} (фульваты Al^{3+} и Fe^{3+} являются малорастворимыми соединениями);

4) растворённые газы – O_2 , CO_2 , N_2 , содержание которых близко к пределу насыщения и составляет, в частности, 9,45 мг $\text{O}_2/\text{кг}$ воды,

1,45 мг CO₂/кг воды при 20 °С. Растворимость газов зависит от температуры, давления и минерализации воды. Содержание O₂ при 0 °С и 1 атм достигает 69,5 мг/кг воды. В солёной воде при концентрации солей 40 мг/кг воды растворимость O₂ снижается на 20 %. Обогащение воды CO₂ происходит за счёт биохимических процессов, выделения из горных пород при повышенной температуре, при растворении горных пород - известняков, доломитов, что повышает содержание CO₂ в воде до 20-30 мг/кг воды.

Наличие в природной воде CO₂, которую называют свободной углекислотой, определяет такие важные для технологического использования характеристики воды, как стабильность, нестабильность и агрессивность, определяющие углекислотное равновесие.

Присутствие в природной воде сильных кислот, оснований, повышенное содержание органических веществ - нефтепродуктов, фенолов, поверхностно-активных соединений и др. связано с антропогенным воздействием на природу.

Показатели качества воды характеризуют состав воды по содержанию отдельных химических соединений или их совокупности.

Показатели качества воды подразделяются на группы:

- физические, к которым относятся температура (°С); взвешенные вещества (мг/кг воды); прозрачность (см); мутность (мг/кг воды); цветность (°ХКШ); органолептические показатели, определяющиеся с помощью органов чувств - цвет, вкус, привкус, запах (0-5 баллов);

- химические: жёсткость (ммоль_э /кг воды); щёлочность (ммоль_э /кг воды); активная реакция воды (ед. рН); удельная электропроводность (мСм/см); окисляемость (мг O₂/кг воды); сухой и прокалённый остаток (мг/кг воды); содержание катионов: кальция, магния, калия, натрия, железа, алюминия, аммония, марганца, меди и др.; анионов: гидрокарбонатов, карбонатов, хлоридов, сульфатов, нитратов, нитритов, гидратов и др.; содержание органических веществ: жиров, фенолов, нефтепродуктов, синтетических поверх-

НОСТНО - активных веществ: катионо-активных, анионоактивных и неионогенных (мг/кг воды);

- санитарно-бактериологические, характеризующие общую бактериальную загрязненность воды, загрязненность её кишечной палочкой, содержание в воде токсичных и радиоактивных компонентов;

- технологические, характеризующие поведение примесей в процессе обработки воды: фильтруемость, осветляемость, коагулируемость, хлорируемость, остаточное содержание алюминия (мг/кг воды).

ЧАСТЬ 2. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

2.1. Классификация методов обработки воды

Обработка воды в зависимости от предъявляемых требований к качеству воды, используемой для определенных целей, направлена на удаление примесей, присутствующих в природной воде.

Методы обработки воды подразделяются на физические (термическая обработка), химические (реагентные) и физико – химические (фильтрация и сорбционные методы, в том числе ионный обмен).

2.2. Методы обработки воды

2.2.1. Термическое умягчение воды

Жёсткость природных вод обуславливается присутствием в них ионов кальция и магния. Жёсткая вода не пригодна для питания паровых котлов, так как соли жесткости являются источниками образования накипи. Накипь снижает теплопроводность стенок, что приводит к перерасходу топлива, прогару труб и другим эксплуатационным затруднениям и может явиться причиной взрыва котлов. Наличие ионов жёсткости в технологической воде вы-

зывает увеличение зольности некоторых сортов бумаги, снижает сортность бумаги при наличии в ней вкраплений малорастворимых примесей.

Жёсткостью воды называется содержание в ней растворимых солей Ca^{2+} и Mg^{2+} , выраженное в ммоль_э/кг воды.

Один миллимоль эквивалента жёсткости соответствует содержанию 20,04 мг Ca^{2+} /кг воды или 12,16 мг Mg^{2+} /кг воды.

Для измерения малых степеней жёсткости, характеризующих жёсткость умягченных вод, принимается тысячная доля миллимоля эквивалента – мкмоль_э/кг воды.

За рубежом используются национальные единицы выражения жёсткости, представленные в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Национальные единицы выражения жёсткости

Единицы жёсткости					
ммоль _э /кг	немецкий градус, Н ⁰	французский градус, τ ⁰	американский градус, °	английский градус, °	ppm (мг/дм ³) CaCO ₃
1,000	2,804	5,005	50,05	3,51	50,05

Один немецкий градус соответствует содержанию в воде 10 мг CaO/дм³, или 17,8 мг CaCO₃/дм³, или 15,1 мг MgCO₃/дм³. Один французский градус соответствует 10 мг CaCO₃/дм³. Один американский градус соответствует 1 мг CaCO₃/дм³. Один английский градус равен 1 гран/1 галлон воды, т.е. 0,068 г CaCO₃/4,546 дм³, что соответствует 14,29 мг CaCO₃/дм³.

Общую жёсткость воды подразделяют по анионному составу - на карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную); по катионному - на кальциевую и магниевую.

Карбонатная жёсткость обуславливается наличием в воде двууглекислых солей кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, переходящих при ки-

пячении воды в малорастворимые карбонат кальция CaCO_3 и гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, выпадающие в осадок.

Некарбонатная (постоянная) жёсткость связана с наличием хлоридов, сульфатов, нитратов кальция и магния. Соли постоянной жёсткости при кипячении не удаляются.

Термическое умягчение воды не является реagentным методом и основано на сдвиге углекислотного равновесия в сторону образования малорастворимого карбоната кальция:



Смещение углекислотного равновесия происходит в результате удаления из раствора углекислого газа с повышением температуры. Кипячением можно полностью удалить углекислый газ и резко снизить карбонатную кальциевую жёсткость. Однако полностью удалить временную жёсткость не удастся, так как карбонат кальция, хоть и незначительно, но все же растворим в воде (13 мг/кг при 18 °С).

Бикарбонат магния при нагревании воды переходит в осадок благодаря следующим процессам:



Образующийся карбонат магния сравнительно хорошо растворим в воде. Однако эта соль при продолжительном кипячении подвергается гидролизу, в результате которого выпадает малорастворимый осадок (8 мг/кг) гидроксида магния:



Таким образом, при кипячении воды жёсткость, обусловленная присутствием бикарбонатов кальция и магния, значительно снижается. Кипячением устраняется и часть жёсткости, обусловленная наличием сульфата кальция, растворимость которого падает при повышении температуры.

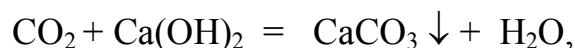
Этот метод может применяться при умягчении воды, содержащей преимущественно карбонатную жёсткость и идущей для питания котлов низкого и среднего давления, а также в качестве вспомогательного метода при реагентных методах умягчения воды.

2.2.2. Реагентные методы обработки воды

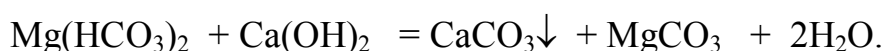
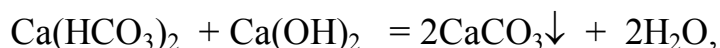
2.2.2.1. Известкование воды

Реагентные методы основаны на обработке воды веществами (реагентами), связывающими ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , кремниевую кислоту в практически нерастворимые соединения - осадки, а также приводящими к осветлению и обесцвечиванию воды, содержащей примеси во взвешенном состоянии.

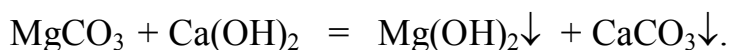
Известкование воды - обработка воды раствором известкового молока, т.е. суспензией CaO в воде (гашёная известь). Введенная гашёная известь реагирует с растворенной в воде углекислотой:



а также вступает в реакцию с бикарбонатами кальция и магния:



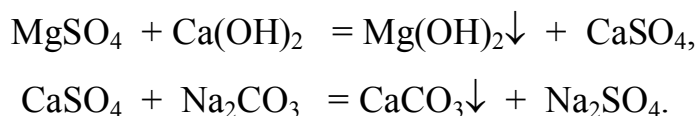
При избытке извести карбонат магния взаимодействует с ней, образуя гидроксид магния, выпадающий в осадок:



2.2.2.2. Известково-содовый метод умягчения воды

Известково-содовый метод умягчения воды - последовательная обработка воды раствором известкового молока и раствором соды Na_2CO_3 , применяется для обработки воды с любым соотношением карбонатной и некарбонатной жёсткости в общей жёсткости воды.

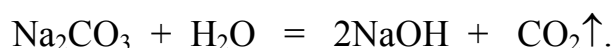
Удаление солей некарбонатной жёсткости основано на их взаимодействии с гидроксидом кальция и содой, например:



Таким образом, известь устраняет карбонатную жёсткость, обусловленную присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, за счет образования осадков Mg(OH)_2 и CaCO_3 , а также некарбонатную магниевую жёсткость, обусловленную, например, наличием MgSO_4 , которая переходит в кальциевую жёсткость, легко удаляемую затем карбонатом натрия.

Полностью устранить жёсткость этим способом не удастся из-за некоторой растворимости Mg(OH)_2 и CaCO_3 . Применяется он для относительно неглубокого умягчения воды с остаточной жёсткостью 1,4 - 1,8 ммоль₃/кг. Для более полного умягчения воду предварительно нагревают до 70- 80 °С. Эффект умягчения при подогревании повышается вследствие ускорения реакции и увеличения полноты выпадения солей в осадок.

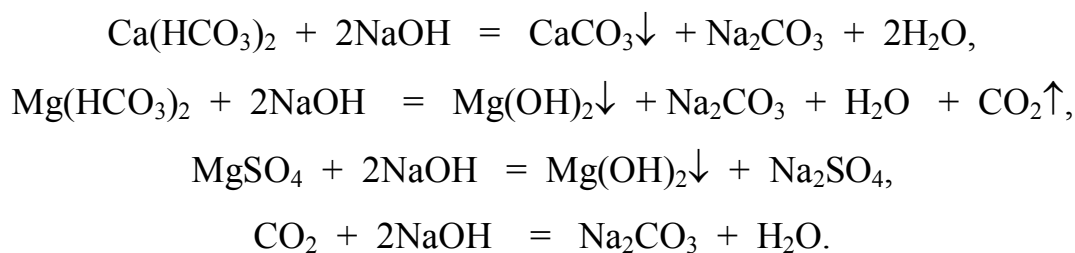
Также благоприятно действует и введение некоторого избытка реагента (10-20 %). Нагревание и избыток реагентов позволяют снизить жёсткость до 0,35 - 1,0 ммоль₃/кг. Однако введение избытка реагентов повышает стоимость обработки воды. Кроме того, при последующем использовании такой воды могут возникнуть некоторые вредные побочные явления. Так, например, при повышении температуры и давления происходит разложение соды водой:



Этот процесс приводит к увеличению количества свободной углекислоты и накоплению щёлочи, что вызывает вспенивание котловой воды.

2.2.2.3. Натронно-содовый метод умягчения воды

Натронно-содовый метод умягчения воды, при котором в описанном ранее методе известь заменяется едким натром, и умягчение воды осуществляется следующим образом:



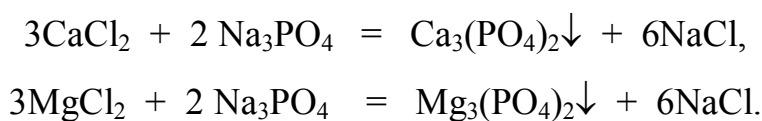
Поскольку сода образуется в результате реакции едкого натра с бикарбонатом, то необходимая доза её значительно уменьшается. При высокой концентрации бикарбонатов в воде и невысокой некарбонатной жёсткости избыток Na_2CO_3 остается в умягченной воде, в связи с чем данный метод можно применять только при учете соотношения между карбонатной и некарбонатной жёсткостью.

Если карбонатная жёсткость приблизительно равна некарбонатной, то соду можно не добавлять совсем.

Натронно – содовый метод применяется для умягчения вод, в которых карбонатная жёсткость немного больше некарбонатной.

2.2.2.4. Фосфатный метод умягчения воды

Фосфатный метод умягчения воды – метод, при котором происходит наиболее полное умягчение воды в результате применения в качестве реагента тринатрий фосфата $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ионы PO_4^{3-} связывают Ca^{2+} и Mg^{2+} в практически нерастворимые фосфаты:



Это позволяет снизить жёсткость воды до 0,035-0,07 ммоль_э/кг. Метод применяется для глубокого умягчения воды, жёсткость которой предварительно снижается другими методами до 0,35-1,0 ммоль_э/кг.

2.2.2.5. Магнезиальное обескремнивание воды

Магнезиальное обескремнивание воды - обработка воды каустическим магнезитом в виде магнезиального молока, т.е. суспензией MgO в воде с

целью удаления соединений кремниевой кислоты, используется совместно с известкованием.

Соединения кремниевой кислоты присутствуют в природных водах в виде соединений различной степени дисперсности (коллоидных частиц, молекул и ионов). Встречаются они в виде различной степени гидратированного оксида кремния ($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), в виде алюмосиликатов, а также в ионизированной форме в виде ортосиликат-ионов. Растворимость кремниевой кислоты в природных водах зависит от ряда факторов и в первую очередь от ионного состава воды и величины pH растворов. Кремниевая кислота является слабой и диссоциирует на ионы в незначительной степени:

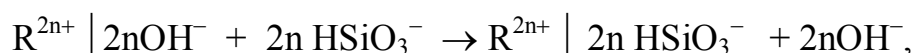


При $\text{pH} < 7$ в воде присутствует только недиссоциированная кремниевая кислота. При более высоких pH часть кремния может находиться в коллоидном состоянии в форме $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ либо в форме поликремниевой кислоты $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Обычно концентрация кремнекислых соединений в поверхностных водах находится в пределах 0,6 - 40 мг/кг, но в отдельных случаях превышает 65 мг/кг в пересчете на SiO_2 . Частичное обескремнивание производят с помощью каустического магнезита - MgO , некоторая доля кремнезёма удаляется в процессе коагуляции, осветления и фильтрования воды, а остаточное его содержание удаляется при анионировании воды в схеме полного обессоливания с использованием высокоосновных анионитов.

Каустический магнезит может дозироваться в виде порошка и в виде магнезиального молочка. Окись магнезия, введенная в обрабатываемую воду в виде каустического магнезита, частично или полностью подвергается гидратации, образуя сложные молекулы типа $(\text{MgO})_p[\text{Mg}(\text{OH})_2]_q$. Молекулы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ частично подвергаются диссоциации, при этом образуется положи-

тельно заряженная мицелла, окруженная ионами OH^- : $(\text{MgO})_p[\text{Mg}(\text{OH})_2]_q n\text{Mg}^{2+} | 2n\text{OH}^-$, с которой вступают в анионный обмен ионы HSiO_3^- :

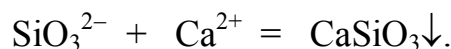
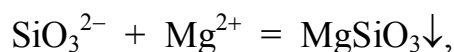


где $(\text{MgO})_p[\text{Mg}(\text{OH})_2]_q n\text{Mg}^{2+} = \text{R}^{2n+}$.

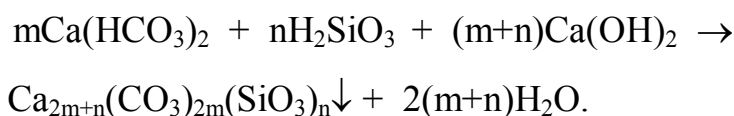
В результате образуются менее растворимые в воде соединения, чем исходные силикаты, вследствие чего последние выводятся из раствора.

В условиях известкования при добавлении в воду CaO происходит реакция $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$, при этом возможна частичная диссоциация $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$, и достигается величина pH 10,1-10,3, в связи с чем значительная часть кремниевой кислоты находится в диссоциированном состоянии: $\text{H}_2\text{SiO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^-$, $\text{HSiO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$.

Ионы кремниевой кислоты SiO_3^{2-} образуют прочное малорастворимое соединение с ионами магния и кальция ($\text{PP} = n \cdot 10^{-11}$)



Частичное удаление из воды кремниевой кислоты происходит при известковании вследствие явления соосаждения на CaCO_3 и образования малорастворимого силиката кальция:



Таким образом, в результате совместного применения процессов известкования и магниального обескремнивания снижается содержание кремниевой кислоты. Остаточное кремнесодержание в воде достигает 0,8-1,0 мг/кг.

2.2.2.6. Удаление примесей методом коагуляции

Коагулирование примесей - укрупнение осадков или примесей коллоидного характера с целью ускорения их осаждения при добавлении к воде коагулянтов - солей алюминия или железа, которые либо нарушают агрега-

тивную устойчивость примесей, либо образуют вследствие гидролиза коллоиды, которые адсорбируют природные примеси. Завершается этот процесс отделением агрегатов слипшихся частиц от жидкой фазы осажждением.

Физико-химические основы коагуляции определяются особенностями диспергированных, коллоидных и взвешенных частиц примесей природных вод. Они находятся в воде в постоянном броуновском движении и в большинстве случаев несут одинаковый заряд, обуславливающий возникновение межмолекулярных сил отталкивания, что исключает их укрупнение, т.е. определяет их агрегативную устойчивость. Равнодействующая всех сил, возникающих при движении частиц и их столкновении, уравнивает силу тяжести, и частицы не оседают, т.е. являются седиментационно устойчивыми - равномерно распределяются по всему объёму воды.

Агрегативная устойчивость коллоидной системы объясняется существованием двойного электрического слоя ионів и скачка потенциала на границе раздела фаз. На поверхности частицы в воде возникает слой ионов либо за счет молекулярных сил, обеспечивающих избирательную адсорбцию ионов из воды, либо за счет диссоциации поверхностных молекул вещества частицы. Эти ионы называются потенциалобразующими. Их заряд компенсируется противоионами, которые собираются из водной среды и образуют плотный адсорбционный слой у поверхности частицы и размытый по мере удаления от поверхности диффузионный слой.

В спокойном состоянии частица с двойным электрическим слоем (мицелла) электронейтральна. Ядро, потенциалобразующие ионы и противоионы адсорбционного слоя образуют частицу. При движении частица увлекает с собой только часть прилегающего к её поверхности слоя воды, и часть противоионов из диффузионного слоя остаётся за границей скольжения воды, в результате чего частица приобретает заряд и между частицей и раствором возникает электрокинетический, или дзета (ξ) – потенциал. С уменьшением

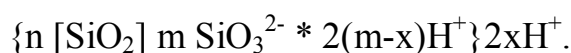
величины ξ – потенциала за счет увеличения концентрации ионов в диффузионном слое уменьшается агрегативная устойчивость коллоидной системы.

Коллоидные частицы, находящиеся в природных водах (песок, глинистые вещества, гуминовые кислоты), в основном приобретают заряд за счёт диссоциации поверхностных молекул. Так как эти вещества аморфны, то вид и степень их диссоциации зависят от значения рН среды. Значение рН, при котором эти вещества не диссоциируют, называется точкой нулевого заряда (ТНЗ): в этом случае значение ξ – потенциала коллоидной частицы равно нулю. Для примесей различной химической природы и состава ТНЗ имеет своё определённое значение, которое обычно находится в кислой области. Так, для глины ТНЗ=5, для гуминовых веществ ТНЗ≈3,5-4,5. Природная вода имеет величину рН, равную 6,5-8,5, что выше ТНЗ примесей, поэтому коллоидные примеси в ней диссоциируют как кислоты с приобретением отрицательного знака ξ – потенциала частиц относительно раствора.

Таким образом, в природной воде основная масса коллоидных частиц имеет одинаковый отрицательный заряд. Например, молекулы SiO_2 , находящиеся на поверхности частицы песка $n[\text{SiO}_2]$ (ядро), в воде превращаются в молекулы кремнекислоты H_2SiO_3 , способной диссоциировать с образованием ионов HSiO_3^- и SiO_3^{2-} , которые придают поверхности отрицательный заряд и являются в данной частице потенциалобразующими ионами. Заряд компенсируется противоионами, в частности, катионами водорода. На противоионы действуют две силы: электростатического притяжения и диффузионного отталкивания. В результате этого воздействия образуются два слоя ионов: адсорбционный слой, близко прилегающий к ядру и являющийся одним целым с ним, и диффузионный слой, находящийся снаружи адсорбционного слоя и прочно не связанный с ядром. Частица при броуновском движении в воде, теряя часть ионов H^+ из диффузионного слоя, приобретает отрицательный заряд.

Схематически строение данной коллоидной частицы можно изобра-

зять следующим образом:



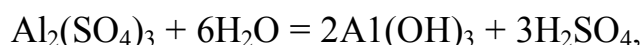
Агрегативная устойчивость коллоидно-дисперсной системы определяется величиной ξ – потенциала, так как между двумя частицами одинаковой природы, имеющими одинаковый знак ξ – потенциала, действуют молекулярные силы притяжения и электростатические силы отталкивания. Частицам необходимо преодолеть энергетический барьер, называемый барьером отталкивания, чтобы стало возможным их сцепление друг с другом. Для того, чтобы удержать частицы вместе (образовать кластер), должно быть достаточным энергетическое взаимодействие между ними.

Экспериментально установлено, что при снижении ξ – потенциала до 0,03 В начинается процесс сцепления (укрупнения) частиц, т.е. их коагуляция.

При подготовке воды применяется процесс, основанный на взаимной коагуляции коллоидов, для чего в воду вводятся реагенты (коагулянты), образующие в ней коллоидный раствор с положительно заряженными частицами. Это нарушает устойчивость коллоидной системы и приводит к укрупнению частиц, образующих её.

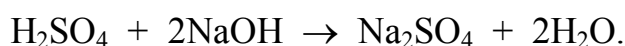
В качестве коагулянтов добавляют к воде сульфат алюминия, сульфат железа (II) и сульфат железа (III), хлорид алюминия, хлорид железа (III), оксихлорид алюминия и другие вещества, которые нарушают агрегативную устойчивость системы и образуют хлопья гидроксидов, сорбирующие частицы примесей.

При введении в обрабатываемую воду, например, солей алюминия происходит гидролиз молекул:



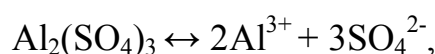
При этом образуется малорастворимый в воде гидроксид алюминия, который является неустойчивым компонентом коллоидной системы.

Данная реакция гидролиза может полно протекать только при условии нейтрализации образующейся кислоты либо за счет карбонатной щёлочности воды, либо добавкой щелочных реагентов - извести, соды или едкого натра с доведением рН до оптимальной величины:

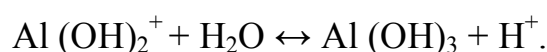
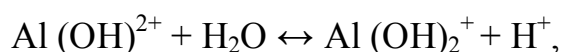
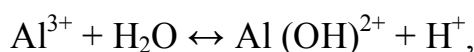


Процесс гидролиза соли алюминия происходит в несколько стадий.

В воде соль почти полностью диссоциирует:



а катионы слабых оснований легко подвергаются гидролизу. Так, гидролиз ионов Al^{3+} протекает следующим образом:



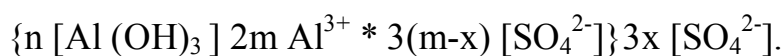
Как видно по реакциям гидролиза, его глубина существенно зависит от рН воды. При $\text{pH} > 7,5$ образуется только $\text{Al}(\text{OH})_3$, при более низких значениях рН получаются также $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, которые затем, соединяясь с сульфат-ионами, образуют труднорастворимые соединения средних солей алюминия: $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ – при рН 7 и $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ – при рН 5,5.

Эти соединения в интервале значений рН от 5,5 до 7,5 образуют коллоидный раствор с весьма малым значением ξ – потенциала.

При $\text{pH} < 5,5$ гидроксид алюминия растворяется полностью, а при $\text{pH} > 8,0$ образуются ионы AlO_2^- - происходит перезарядка коагулянта, т. е. получаются частицы с отрицательным зарядом.

Таким образом, при коагуляции воды при помощи $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ необходимо поддерживать рН в интервале 5,5 – 7,5. В воде, не содержащей посторонних ионов, ТНЗ для $\text{Al}(\text{OH})_3$ составляет 7,6 – 8,2, а при их наличии уменьшается на 1 или 1,5 вследствие адсорбции ионов на поверхности частиц, например, ионов Al^{3+} , которые являются потенциалобразующими иона-

ми и притягивают к себе отрицательно заряженные ионы, имеющиеся в воде. Полученная коллоидная частица коагулянта имеет положительный заряд и выглядит следующим образом:



Процесс коагуляции имеет две стадии: скрытую и явную. На первой стадии происходят формирование коллоидного раствора гидроксидов Al^{3+} и образование микрохлопьев. Именно на этой стадии коагуляции вода, в основном, и очищается от первичных коллоидных примесей. А затем, на второй стадии процесса, образуются крупные хлопья (флокулы) размером 1–3 мм, которые, обладая высокой сорбционной способностью, могут дополнительно извлекать примеси из воды.

При очистке природных вод в процессе коагуляции одновременно участвуют примеси различной степени дисперсионности (в том числе и грубодисперсные) и различной природы (органические и неорганические). Такой процесс называется гетероадагуляцией. Отличительной его особенностью является преимущественная зависимость процесса от значения заряда частиц, заряженных слабее. Такие частицы могут слипаться не только между собой, но и с частицами, имеющими более высокий ξ – потенциал, вовлекая последние в процесс коагуляции. Роль слабозаряженных частиц и выполняют гидроксиды алюминия и железа, которые сорбируются на поверхности грубодисперсных примесей, одновременно склеивая их, а на поверхности гидроксида сорбируются природные коллоидные частицы. Таким образом образуются флокулы, легко удаляющиеся механическим путем.

Для интенсификации очистки воды методом коагуляции применяются дополнительные реагенты – флокулянты, позволяющие ускорять процесс хлопьеобразования и осаждения. Флокулянты бывают неорганические: активная кремниевая кислота; органические: высокомолекулярные соединения, полученные переработкой природных продуктов (крахмал, карбоксиметилцеллюлоза – КМЦ), синтетические высокомолекулярные соединения (поли-

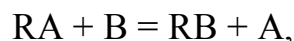
акриламид – ПАА). Механизм действия флокулянтов основан на адсорбции макромолекул флокулянта взвешенными частицами, имеющимися в воде, и образовании мостикоподобной структуры, связывающей агрегаты, образующиеся при коагуляции в воде, и способствующей быстрому образованию хлопьев.

2.2.3. Сорбционная очистка воды с использованием ионитов

Сорбционная очистка воды с использованием ионитов основана на способности некоторых, практически не растворимых в воде веществ, называемых ионообменниками или ионитами, обменивать ионы, входящие в их состав, на ионы, находящиеся в воде, изменяя при этом в желаемом направлении ионный состав воды. С помощью ионного обмена воду можно умягчить, частично или полностью обессолить.

При ионировании обрабатываемая вода пропускается через фильтры, загруженные ионитами. Просачиваясь между зернами ионитов и в порах зерен, обрабатываемая вода обменивает часть ионов растворённых в ней электролитов на эквивалентное количество ионов ионита, в результате чего изменяется ионный состав как фильтруемой воды, так и твердого ионообменника. Этот процесс называется ионообменной сорбцией.

Сорбция примесей, находящихся в воде в ионном состоянии, происходящая при фильтровании обрабатываемой воды сквозь слой ионита, описывается уравнением ионного обмена:



где R – неподвижный высокомолекулярный ион; A – обменный подвижный ион; B – ион примеси в воде.

Если в результате ионного обмена происходит обмен катионами, то такой процесс называется катионированием, а используемый твердый материал – сорбент – катионитом, если же происходит обмен анионами, то процесс называется анионированием, а сорбент - анионитом.

Существуют органические и неорганические иониты. Органические иониты, полученные синтетическим путем, называются ионообменными смолами. Это высокомолекулярные соединения содержат на поверхности функциональные группы.

Катиониты содержат обычно следующие функциональные химически активные группы, обменным ионом в которых является водород, способный замещаться другими катионами из воды: сульфогруппу – SO_3H , карбоксильную группу – COOH и фенольную группу – OH .

Иониты классифицируют следующим образом:

- 1) по методу получения – искусственные; естественные;
- 2) по химическому составу – неорганические ($n\text{SiO}_2$, цеолиты); органические (смолы, полученные в процессе полимеризации или поликонденсации);
- 3) по функциям – катиониты; аниониты; амфолиты;
- 4) по структуре пор – крупнопористые (размер пор – 100-1000 нм); тонкопористые (<100 нм); изопористые (равномерное распределение пор по радиусу);
- 5) по природе функциональных групп – катиониты: сильнокислотные – содержат обменный катион H^+ в составе сульфогруппы – SO_3H , работают в широком диапазоне pH от 0 до 14; средней силы – катион H^+ входит в состав фосфатной группы – PO_3H , работают в диапазоне pH от 4 до 14; слабокислотные – катион H^+ входит в состав карбоксильной, фенольной группы, работают при pH 8-14; аниониты: слабоосновные – содержат первичные ($-\text{NH}_2$), вторичные ($=\text{NH}$), третичные ($\equiv\text{N}$) аминогруппы, способные к обмену анионов только в кислой среде; сильноосновные – содержат четвертичные ($-\text{N}^+\text{R}_3$) аммониевые группы, способные к обмену анионов как в кислой, так и в щелочной средах; а также иониты в солевой форме – содержат в качестве обменных ионов катионы металлов или кислотные остатки (RNa , R_2Ca , RCl , R_2SO_4).

Ионный обмен характеризуют следующие закономерности, используемые при практическом применении ионита:

- эквивалентность – обмен эквивалентного количества ионов, что позволяет определить необходимое количество ионита в фильтре по данным его сорбционной емкости и составу примесей воды;
- обратимость – позволяет провести регенерацию ионита путем изменения направления реакции за счет повышения в регенерирующем растворе концентрации ионов, первоначально входивших в состав ионита;
- селективность – избирательность – преимущественная сорбция одного иона по сравнению с другим.

2.3. Выбор метода обработки воды

Выбор метода обработки воды определяется фазово-дисперсным состоянием примесей и их химической природой. Согласно классификации Л.А. Кульского, все примеси можно разделить по фазовому состоянию на гетерогенные и гомогенные, а по дисперсному – на четыре группы в зависимости от размеров частиц примеси, что позволяет использовать определенный метод очистки воды от примесей каждой группы. К гетерогенным примесям относятся примеси, существующие в воде в виде частиц, имеющих границу раздела фаз жидкость - твердое состояние. Гомогенные примеси – растворенные вещества, присутствующие в воде в виде молекул и ионов.

В табл. 2.1. приведена физико-химическая характеристика примесей каждой группы, их представители, возможные методы определения концентрации примесей данной группы и способы их удаления из воды.

Для определения качества природной воды, а также оценки эффективности процесса очистки необходимо владеть методами определения показателей качества воды. В процессе водоподготовки на предприятиях используются аттестованные аналитические методики, основанные на химических и физико-химических свойствах примесей воды. Наибольшее распространение получил метод объемного химического анализа – титрование, с помощью ко-

того производится определение таких показателей качества воды, как щёлочность и жёсткость воды. Для анализа большого количества примесей применяют фотометрию, потенциометрию и хроматографию.

Таблица 2.1

Классификация примесей по фазово - дисперсной характеристике
и методы их контроля и удаления

Фазовая характеристика	Гетерогенные системы		Гомогенные системы	
	1	2	3	4
Группа				
Физико-химическая характеристика	Грубо-дисперсные примеси	Примеси коллоидной степени дисперсности	Примеси молекулярной степени дисперсности	Примеси ионной степени дисперсности
Размер примеси, мкм	1 - 10	$10^{-1} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^{-4}$
Характерные представители загрязнений	Крупная взвесь, тонкая взвесь, планктон, патогенные микроорганизмы	Органо-минеральные комплексы, гумусовые вещества, вирусы	Летучие вещества и газы, органические вещества	Катионы и анионы минеральных и органических соединений
Методы контроля	Микроскопия, седиментационный анализ	Электронная микроскопия, диализ	Спектральные методы, хроматография	Спектральные, электрохимические методы, ионообменная хроматография
Методы удаления из воды	Механические: фильтрация, седиментация, флотация, центрифугирование, адгезия на гидроксидах	Коагуляция, флотация, окисление хлором, озоном, кислородом, адсорбция на гидроксидах, электрофорез	Адсорбция на активированном угле, экстракция, окисление хлором, озоном, кислородом	Реагентная обработка для перевода в малорастворимые соединения, ионообменная сорбция, электрофорез

ЧАСТЬ 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

3.1. Лабораторная работа № 1

Термическое умягчение воды

3.1.1. Методы определения жёсткости воды

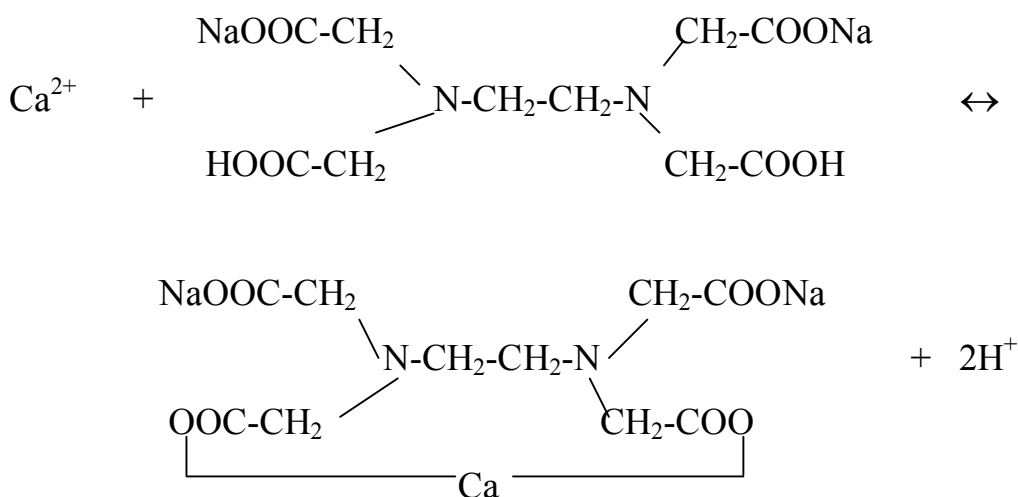
Жесткость воды определяют комплексометрическим методом. Способность аминополикарбоновых кислот (комплексонов) образовывать комплексные соединения с ионами щелочноземельных и некоторых других двух- и трехвалентных металлов использована для определения жёсткости воды. В данном случае в качестве титранта применяют двузамещённую натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (сокращенные названия - комплексон III, трилон - Б), образующую в водной среде при $pH > 10$ прочные внутрикомплексные соединения с ионами кальция и магния, которые практически выводятся из сферы реакции.

Полное связывание обоих ионов в комплексоанаты (точка эквивалентности) сопровождается изменением окраски индикатора, высвобождающегося из его соединения с определяемым ионом.

Комплексометрическое (трилонометрическое) определение каждого иона производится при том значении pH , при котором этот ион образует с трилоном Б соединение более прочное, чем с индикатором.

Для определения различных ионов используют различные индикаторы: для суммарного определения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (жесткость общая) - хромоген чёрный Т (эриохром чёрный); для отдельного определения кальция – мурексид.

Реакции комплексообразования, происходящие при титровании воды, например, с ионами Ca^{2+} , могут быть выражены уравнением



3.1.2. Определение общей жёсткости воды

Общая жёсткость воды определяется при $\text{pH} > 9$. В конические колбы помещают две параллельные пробы исследуемой воды объемом 25 см^3 , отмеренные пипеткой, приливают 10 см^3 аммиачного буферного раствора ($\text{pH} 9,3-9,7$), добавляют немного индикатора эриохрома чёрного Т ($0,1-0,2 \text{ г}$ сухой смеси индикатора с NaCl в отношении $1:100$) и медленно титруют $0,1 \text{ М}$ раствором трилона Б до перехода красной окраски (индикатор связан с ионами металлов) в синюю (свободный индикатор).

Жёсткость (Ж_0 , ммоль $_3$ /кг) рассчитывают по формуле

$$\text{Ж}_0 = 1000V_{\text{ТР}} \cdot C_{\text{ТР}} / V_{\text{ПР}},$$

где $V_{\text{ТР}}$ - объем трилона Б, пошедший на титрование (среднее из двух параллельных определений), см^3 ;

$C_{\text{ТР}}$ - концентрация трилона Б, моль $_3$ /дм 3 ;

$V_{\text{ПР}}$ - объём пробы, взятой на титрование, см^3 .

Аналогично определяют некарбонатную (постоянную) жёсткость воды после удаления из нее карбонатной (временной) жёсткости, последнюю оп-

ределяют либо по разности $J_K = J_0 - J_{HK}$, либо самостоятельно (см. п.3.1.4).

3.1.3. Определение кальциевой жёсткости воды

Кальциевая жёсткость воды определяется при $pH > 10$. В конические колбы помещают две параллельные пробы исследуемой воды объемом 25 см³, отмеренные пипеткой, приливают 10 см³ 10 %-го раствора NaOH, добавляют немного индикатора мурексид (0,1-0,2 г сухой смеси индикатора с NaCl в отношении 1:100) и медленно титруют 0,1 М раствором трилона Б до перехода розовой окраски пробы (индикатор связан с ионами металлов) в сиреневую (свободный индикатор).

Жёсткость (J_{Ca} , ммоль_э/кг) рассчитывают по формуле

$$J_{Ca} = 1000V_{TR} \cdot C_{TR} / V_{ПР},$$

где V_{TR} - объем трилона Б, пошедший на титрование (среднее из двух параллельных определений), см³;

C_{TR} - концентрация трилона Б, моль_э/дм³;

$V_{ПР}$ - объём пробы, взятой на титрование, см³.

3.1.4. Определение карбонатной (временной) жёсткости воды

Для определения временной жёсткости, вызываемой присутствием в воде бикарбонатов кальция и магния, к двум параллельным пробам исследуемой воды объемом 25 см³, отмеренным пипеткой, добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 М раствором соляной кислоты до оранжевого оттенка. При титровании протекает реакция



Временная жёсткость (J_K , ммоль_э/кг) рассчитывается по формуле

$$J_K = 1000V_K \cdot C_K / V_{ПР},$$

где C_K - концентрация раствора хлороводородной кислоты, моль_э/дм³;
 V_K - объём кислоты, затраченной на титрование (среднее из двух параллельных определений), см³ ;
 $V_{пр}$ – объём пробы на анализ, см³.

3.1.5. Процесс термического умягчения воды

Для проведения термического умягчения воды, в которой предварительно определены общая жёсткость $Ж_{оисх}$ (п. 3.1.2), кальциевая жёсткость $Ж_{Ca}$ (п. 3.1.3) и рассчитана магниевая жёсткость $Ж_{Mg}$, исследуемую воду объёмом 100 см³ помещают в коническую колбу на 250 см³, нагревают на плитке до кипения и кипятят в течение 10 мин. Раствор охлаждают, фильтруют через плотный фильтр ("синяя лента"), доводят объём раствора до 100 см³ дистиллированной водой, перемешивают и определяют в фильтрате величину $Ж_{оконечн}$ (п. 3.1.2), являющуюся некарбонатной (постоянной) жёсткостью воды:

$$Ж_{НК} = Ж_{оконечн}.$$

Затем рассчитывают содержание карбонатной (временной) жёсткости ($Ж_K$, ммоль_э/кг):

$$Ж_K = Ж_{оисх} - Ж_{НК}.$$

Эффективность термического умягчения (\mathcal{E} , %) находят по формуле

$$\mathcal{E} = (Ж_{оисх} - Ж_{оконечн}) \cdot 100 / Ж_{оисх}.$$

Полученные данные заносят в таблицу в рабочем журнале выполнения анализов (табл. 3.1.1).

**Результаты определения жёсткости
и величина эффективности термического умягчения воды**

№	$V_{\text{пр}}, \text{см}^3$	$V_{\text{трб}}, \text{см}^3$		Инди- катор	Ж, ммоль, /кг					Э, %
		V_x	$V_{\text{ср.}}$		объект анализа					
					исходная вода			вода после умягчения		
					J_0	J_{Ca}	J_{Mg}	J_{K}	$J_{\text{НК}}$	
1	25			хромо- ген						
2	25									
3	25			мурек- сид						
4	25									
5	25			хромо- ген						
6	25									

3.2. Лабораторная работа № 2

Умягчение воды известково-содовым методом

3.2.1. Экспериментальное определение дозы извести

Лабораторная работа по умягчению воды известково-содовым методом включает 3 этапа:

- 1) экспериментальное определение необходимой для умягчения воды дозы извести;
- 2) экспериментальное определение необходимой для умягчения воды дозы соды;
- 3) проведение умягчения воды реагентной обработкой.

Экспериментальное определение дозы извести, необходимой для умягчения воды, проводится следующим образом. В мерную колбу ёмко-

стью 100 см³ отбирают пипеткой 20 см³ известкового раствора с содержанием СаО 1-10 мг/см³, доливают до метки исследуемой водой и взбалтывают содержимое колбы. Затем переливают раствор в коническую колбу ёмкостью 200-250 см³, накрывают ее стеклянной воронкой и помещают на 5 мин в кипящую водяную баню (для укрупнения кристаллов выпавшего осадка). Раствор охлаждают до 20 °С и фильтруют через плотный фильтр в коническую колбу на 200-250 см³. Первыми порциями фильтрата ополаскивают колбу, после чего их выливают. В фильтрате находят избыток извести, не вступившей в реакцию с солями жёсткости. Для чего отбирают пипеткой 25 см³ фильтрата в коническую колбу на 100 см³, добавляют 2-3 капли фенолфталеина (раствор должен окраситься в фиолетовый цвет) и прибавляют по каплям из бюретки 0,1 М раствор НСІ до исчезновения фиолетовой окраски. Объем известкового раствора (V_{CaO} , см³), необходимый для умягчения исследуемой воды, вычисляют по формуле

$$V_{CaO} = V_1 - C_K \cdot V_K \cdot M_{эқв. CaO} \cdot n / C_{CaO},$$

где V_1 - объём взятого для определения известкового раствора, см³;

C_K - концентрация хлороводородной кислоты: $C_K = 0,1$ моль_э/дм³;

V_K - объём раствора кислоты, израсходованного на титрование пробы отфильтрованного известкового раствора, см³;

C_{CaO} - концентрация известкового раствора, мг/см³;

$M_{эқв. CaO}$ – молярная масса эквивалента СаО: $M_{эқв. CaO} = 28$ г/моль_э;

n – фактор аликвотности.

Для умягчения 80 см³ исследуемой воды известковым молоком с концентрацией 1г СаО/кг эта формула принимает вид

$$V_{CaO}^{80} = 20 - 14V_K.$$

Для умягчения 1 кг исследуемой воды потребуется

$$V_{CaO}^1 = 12,5 V_{CaO}^{80}.$$

Дозу оксида кальция (D_{CaO} , мг), необходимую для умягчения 1 кг исследуемой воды, определяют по формуле

$$D_{\text{CaO}}^1 = V_{\text{CaO}}^1 \cdot C_{\text{CaO}}$$

или в общем виде (мг/кг):

$$D_{\text{CaO}}^1 = V_{\text{CaO}}^1 \cdot C_{\text{CaO}} \cdot 1000 / (V_{\text{ПР}} - V_1),$$

где $V_{\text{ПР}}$ - общий объём исследуемой воды (с добавлением известкового раствора), в нашем случае 100 см^3 .

Полученные данные вносят в таблицу в рабочем журнале выполнения анализов (табл. 3.2.1, строка 1) и используют в дальнейшем при определении дозы соды, необходимой для умягчения данного объёма исследуемой воды.

3.2.2. Экспериментальное определение дозы соды

Экспериментальное определение дозы соды, необходимой для умягчения воды, проводят аналогично определению дозы извести, рассчитывая её по разнице объёма раствора соды, добавленной в обрабатываемый раствор вместе с рассчитанной ранее дозой извести, и объёма оставшейся соды, определенной в фильтрате после обработки воды и удаления осадков.

В мерную колбу ёмкостью 100 см^3 отбирают пипеткой 80 см^3 исследуемой воды и V_{CaO}^{80} известкового раствора (величина V_{CaO}^{80} определена в предыдущем опыте). Взбалтывают 1-2 мин содержимое колбы, добавляют 2 см^3 10 %-го раствора Na_2CO_3 и доливают исследуемой водой до метки. После повторного взбалтывания выливают содержимое в коническую колбу ёмкостью 250 см^3 и погружают на 5 мин в кипящую водяную баню. Охлаждают раствор до $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и фильтруют. Затем отбирают пипеткой 25 см^3 фильтрата в коническую колбочку ёмкостью 100 см^3 и определяют количество остаточной соды в фильтрате титрованием $0,1 \text{ M}$ раствором HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого до перехода окраски индикатора из жёлтой в оранжевую.

Объём раствора соды ($V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, см^3), необходимый для умягчения взятого количества исследуемой воды, вычисляют по формуле

$$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = V_2 \text{Na}_2\text{CO}_3 - n \cdot V_K \cdot C_K \cdot M_{\text{ЭКВ. Na}_2\text{CO}_3} / C_{\text{Na}_2\text{CO}_3},$$

где $V_2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ – объём взятого для определения раствора соды, см^3 ;

V_K – объём хлороводородной кислоты, израсходованной на титрование избытка соды, см^3 ;

C_K – концентрация раствора хлороводородной кислоты: $C_K = 0,1$ моль_э/дм³;

$M_{\text{ЭКВ. Na}_2\text{CO}_3}$ – молярная масса эквивалента соды: $M_{\text{ЭКВ. Na}_2\text{CO}_3} = 53$ г/моль_э;

$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – концентрация раствора соды, мг/дм³;

n – фактор аликвотности.

Для умягчения 80 см^3 исследуемой воды объём 10 % - го раствора соды рассчитывают по упрощенной формуле

$$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{80} = 2 - 0.22 V_K.$$

Дозу соды ($D_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, мг/кг), необходимую для умягчения 1 кг исследуемой воды, определяют по формуле

$$D_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{80} \cdot C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1000 / (100 - (V_{\text{CaO}}^{80} + 2)).$$

Полученные данные вносят в таблицу в рабочем журнале выполнения анализов (табл. 3.2.1, строка 2).

Таблица 3.2.1

Результаты определения дозы реагентов
для известково-содового умягчения воды

№ П/П	$V_{\text{на обраб.}} \text{ см}^3$	Объём добавленных реагентов, см^3		Концентрация добавленных реагентов, С		$V_{\text{пр на анализ,}} \text{ см}^3$	Индикатор	$V_K, \text{ см}^3$		Расчётная доза реагентов D, мг/кг	
		$V_1 \text{ CaO}$	$V_2 \text{ Na}_2\text{CO}_3$	CaO, мг/см^3	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \%$			V_x	$V_{\text{ср}}$	CaO	Na_2CO_3
1	80	20	0	1,0		25	фенолфталеин				
						25					
2	80	V_{CaO}	2		10	25	метилоранж				
						25					

3.2.3. Практическое умягчение воды известково-содовым методом

Умягчение воды известково-содовым методом проводят следующим образом: в мерную колбу емкостью 100 см³ наливают 80 см³ исследуемой воды, в которой предварительно определена общая жёсткость Ж₀ (п.3.1.2), добавляют известковый раствор и раствор соды, объёмы которых рассчитаны ранее (п. 3.2.1, 3.2.2), доводят объем содержимого колбы до метки дистиллированной водой, погружают колбу на 5 мин в кипящую водяную баню, затем охлаждают раствор до 20 °С и фильтруют через фильтр "красная лента".

Отбирают пипеткой по 25 см³ фильтрата в колбы для титрования и определяют Ж₀ в фильтрате после умягчения воды (п.3.1.2), рассчитывают эффективность умягчения (п. 3.1.5).

Результаты опытов записывают в таблицу в рабочем журнале выполнения анализов (табл. 3.2.2).

Таблица 3.2.2

Результаты определения исходной и остаточной жёсткости воды и эффективность известково-содового метода умягчения воды

Объект анализа	№ пробы на анализ	V _{пр} на анализ, см ³	V _{тр.б} , см ³		Ж ₀ , ммоль/кг	Э, %
			V _x	V _{ср}		
Исходная вода	1	25				
	2	25				
Вода после умягчения	3	25				
	4	25				

3.3. Лабораторная работа № 3

Магнезиальное обескремнивание воды

3.3.1. Методика фотометрического определения содержания кремния с молибдатом аммония

При проведении магнезиального обескремнивания определение содержания кремния проводят в исходной модельной воде и в воде после обработки. По результатам анализа рассчитывают эффективность обескремнивания.

Колориметрический метод определения силикат-ионов в воде основан на том, что при взаимодействии их с молибдатом аммония в кислой среде образуется кремномолибденовый комплекс, окрашенный в жёлтый цвет. О концентрации силикат-ионов в воде судят по интенсивности окраски жёлтого комплекса. Метод рекомендуется для анализа вод, содержащих от 0,4 до 25 мг/кг.

Для определения кремнесодержания в мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают определенный объём исследуемой воды, отмеренный пипеткой (обычно 25 см³). Прибавляют 2 см³ 10 %-го раствора молибдата аммония и перемешивают. Затем приливают 1 см³ соляной кислоты (1:1) и вновь перемешивают, доводят объём дистиллированной водой до 50 см³ и через 10 мин измеряют оптическую плотность Δ на фотоколориметре с синим светофильтром (при длине волны 425 нм) в кювете шириной 50 мм. В качестве раствора сравнения используют либо дистиллированную воду, либо раствор, приготовленный на дистиллированной воде с добавкой всех реактивов.

Для измерения оптической плотности окрашенный в жёлтый цвет раствор помещают в кювету фотоэлектроколориметра и производят отсчет по шкале прибора, а затем с помощью калибровочного графика, имеющегося в лаборатории, по измеренной величине оптической плотности A находят графическую концентрацию SiO_2 , по величине которой рассчитывают кремне содержание анализируемой воды, выраженное в мг SiO_2 /кг воды (C_{SiO_2} , мг/кг) по формуле

$$C_{SiO_2} = C_{ГР} \cdot 50 / V_{ПР},$$

где $C_{ГР}$ - концентрация SiO_2 , найденная по калибровочному графику, мг/кг;
 $V_{ПР}$ - объём пробы на анализ, см³.

3.3.2. Удаление соединений кремния в процессе реагентной обработки

Кремниевая кислота и ее соли способствуют образованию прочной и малорастворимой накипи в трубопроводах и паровых котлах, поэтому вода, содержащая силикаты и коллоидную кремниевую кислоту, подвергается обескремниванию.

Магнезиальное обескремнивание рекомендуется проводить при следующих условиях: доза MgO должна быть $\cong 15$ мг на 1 мг удаляемого SiO_2 ; температура 40 - 45 °С; продолжительность пребывания в зоне зашламлиения 1 ч; величина рН поддерживается дозированием извести в пределах 10,1-10,3. Увеличение температуры приводит к уменьшению времени контакта.

Исследуемую воду предварительно анализируют на содержание кремниевой кислоты (п.3.3.1) и рассчитывают необходимое количество MgO (G_{MgO} , мг) для удаления SiO_2 из 100 см³ воды по формуле

$$G_{MgO} = 15 \cdot C_{SiO_2} \cdot V,$$

где C_{SiO_2} - концентрация SiO_2 в исследуемой воде, мг/кг;

V - объем обрабатываемой воды, кг.

Для проведения обескремнивания к 100 см³ воды добавляют рассчитанное количество MgO (мг) и некоторое (50-100 мг) количество CaO (2 - 4 ложечки) до pH ≈ 10 (по универсальной индикаторной бумаге). Нагревают до кипения при постоянном перемешивании и выдерживают при этой температуре 10-15 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают, доводят до первоначального объема дистиллированной водой и в этом растворе определяют остаточное содержание кремниевой кислоты по методике, описанной выше (п.3.3.1).

Эффективность обескремнивания (Э, %) находят по формуле

$$\text{Э} = (C^{\text{исх}}_{\text{SiO}_2} - C^{\text{ост.}}_{\text{SiO}_2}) \cdot 100 / C^{\text{исх}}_{\text{SiO}_2},$$

где $C^{\text{исх}}_{\text{SiO}_2}$ и $C^{\text{ост.}}_{\text{SiO}_2}$ - исходная и остаточная концентрации кремниевой кислоты в воде, мг/кг.

Полученные данные вносят в таблицу в рабочем журнале выполнения анализов (табл. 3.3.1).

Таблица 3.3.1

Анализ проб при магниальном обескремнивании воды
и эффективность процесса

№ п/п	Объект анализа	Объем пробы на анализ $V_{\text{пр}_3}$ см ³	Опти- ческая плот- ность А	Концентрация кремнекислоты, мг/дм ³		Э, %
				$C_{\text{ГР}}$	C_{SiO_2}	
1	Исходная вода					
2	Вода по- сле обра- ботки					

3.4. Лабораторная работа № 4

Обесцвечивание воды методом коагуляции

3.4.1. Факторы, влияющие на процесс коагуляции

Процесс коагуляции зависит от ряда физико-химических факторов: вида и дозы вводимых реагентов, активной реакции среды, её температуры, щёлочности воды, быстроты смешения и условий перемешивания коагулянта с водой, солевого состава воды, содержания в воде извести, наличия взвешенных веществ и др., изучение влияния которых необходимо при выборе рациональных методов подготовки питьевой и технической воды.

В связи с этим для успешного проведения обесцвечивания воды необходимо экспериментальным путем определить оптимальную дозу коагулянта и условия проведения процесса.

Оптимальная доза коагулянта $D_{\text{опт}}$ зависит от величины и состава веществ, вызывающих цветность, от щёлочности воды. Она обеспечивает требуемые ГОСТом цветность ($<20^0$ ХКШ) и прозрачность (>30 см) очищенной воды.

Определяя $D_{\text{опт}}$, следует учитывать характер процессов образования и оседания хлопьев, щёлочность очищенной воды, а также остаточные концентрации железа и алюминия.

В случае правильно выбранной оптимальной дозы в очищенной воде не должно быть алюминия и железа, величина рН воды должна находиться в допустимом интервале, а цветность воды отвечать поставленным требованиям.

3.4.2. Определение цветности воды

Чистая вода, взятая в малом объеме, бесцветна. В толстом слое она имеет голубоватый оттенок. Иные оттенки свидетельствуют о наличии в воде различных растворенных и взвешенных веществ. Причинами, обуславливающими изменение цветности воды, могут быть коллоидные соединения железа, гумусовые вещества, взвешенные и окрашенные вещества отходов производства, а также массовое развитие водорослей.

Цветность определяют различными методами. Наиболее распространен колористический метод, основанный на сравнении цвета исследуемой воды с эталонной шкалой, имитирующей эту окраску. Эталонные растворы шкалы цветности готовятся либо из растворов двуххромовокислого калия и сернокислого кобальта в различных соотношениях и при различном разведении в сернокислой среде, либо из растворов платинохлорида калия и солянокислого кобальта в солянокислой среде. Шкала хранится в темноте.

Для определения цветности в стеклянный цилиндр наливают 100 см³ исследуемой фильтрованной воды и, производя просмотр сверху на белом фоне, отыскивают тот эталонный раствор, с которым окраска исследуемой воды является тождественной. Результаты выражают в градусах хромокобальтовой шкалы (°ХКШ) или платинокобальтовой шкалы (°ПКШ) цветности.

Фотометрическое определение цветности воды производят с использованием прибора «Фотоэлектроколориметр», на котором измеряют величину светопоглощения исследуемой воды, а затем по калибровочному графику, построенному по результатам измерения светопоглощения ряда эталонных растворов шкалы цветности, определяют искомую цветность.

Допустимая цветность питьевой воды по шкале в градусах ПКШ не более 20 (СанПиН 2.1.4.559-96).

3.4.3. Определение концентрации взвешенных веществ

Взвешенные вещества - частицы минерального и органического происхождения с размером более 10 мкм - находятся в природной воде во взвешенном состоянии благодаря гидродинамическому воздействию водного потока. В состоянии покоя эти взвеси оседают под действие силы тяжести и задерживаются фильтрами, заполненными зернистой загрузкой, например, песком.

Определение концентрации взвешенных веществ производится весовым методом с мембранными (до 100 мг/кг) или бумажными фильтрами (более 100 мг/кг).

При определении взвешенных веществ весовым методом 100 см³ исследуемой воды фильтруют через предварительно высушенный до постоянной массы при 105 °С, охлажденный в эксикаторе и взвешенный бумажный фильтр. Осадок на фильтре высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание взвешенных веществ ($C_{\text{взв. веществ}}$, мг/кг) в исследуемой воде определяют по формуле

$$C_{\text{взв. веществ}} = (g_1 - g_0) \cdot 1000 / v ,$$

где g_1 - вес бумажного фильтра со взвешенными веществами, г;

g_0 - исходный вес бумажного фильтра, г;

v - количество воды, взятой для определения взвешенных веществ, кг.

3.4.4. Определение активной реакции воды

Активная реакция воды, т.е. степень ее кислотности или щелочности, количественно характеризуется концентрацией водородных ионов. Даже самая чистая вода, совершенно не содержащая примеси растворенных электро-

литов, способна, хоть и в весьма незначительной степени, проводить электрический ток.

По величине этой электропроводности можно вычислить степень диссоциации воды. Она оказывается величиной чрезвычайно малой. Так, при температуре 22 °С диссоциирована на ионы лишь 1/10 000 000 доля грамм-молекулы или 10^{-7} моля H_2O в каждом литре воды. Поскольку из каждой продиссоциированной молекулы H_2O получается по одному иону H^+ и OH^- , концентрации указанных ионов в чистой воде равны также 10^{-7} моль/дм³. Произведение $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$ есть величина постоянная. Эта постоянная называется ионным произведением воды. При 22 °С в чистой воде $K_w = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$. Это произведение сохраняет постоянную величину и в присутствии веществ, при диссоциации которых освобождаются водородные и гидроксильные ионы. Поэтому вполне достаточно определить концентрацию одного из них. Практически определяют концентрацию водородных ионов.

В нейтральном растворе концентрация водородных ионов равняется концентрации гидроксильных ионов, т.е. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/дм³. При $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ растворы имеют кислую реакцию, при $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ - щелочную.

Концентрацию водородных ионов принято выражать при помощи водородного показателя рН, представляющего собой отрицательный десятичный логарифм измеряемой величины:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+], \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

Определение концентрации водородных ионов осуществляется в интервале от 1 до 10^{-14} моль/дм³, что соответствует величине рН от 0 до 14. Величина рН 7 отвечает нейтральному состоянию раствора, понижение этой величины - кислотному, а повышение - щелочному.

Величина рН является важным показателем кислотности или щёлочности раствора и характеризует содержание веществ, которые ее вызывают. Значение рН служит вспомогательной величиной при различных аналитических расчетах.

В большинстве природных вод концентрация водородных ионов обусловлена лишь отношением между концентрациями свободной двуокиси углерода и гидрокарбонат-ионов. В этих случаях значение рН колеблется от 4,5 до 8,3.

На величину рН может оказывать влияние повышенное содержание гуминовых веществ, основных карбонатов и повышенное содержание солей, подверженных гидролизу. В загрязненных поверхностных водах, кроме того, могут содержаться и другие вещества, в том числе сильные кислоты и основания.

Определение свободной, а также агрессивной угольной кислоты можно провести по номограммам (Приложение 1).

Величину рН определяют электрометрическим методом, измеряя потенциал, возникающий на соответствующем измерительном электроде, с помощью рН - метра. Электрометрическое определение рН со стеклянным электродом основано на том, что изменение значения рН на единицу в определенной области рН вызывает изменение потенциала электрода на 58,1 мВ при 20 °С.

Перед началом измерения рН проверяют прибор по стандартным буферным растворам. Электроды промывают дистиллированной водой, затем исследуемой водой и лишь потом погружают в анализируемую пробу. Пробу следует предварительно тщательно перемешать, чтобы ее состав непосредственно у поверхности электрода соответствовал общему ее составу.

Одновременно с электродами в пробу погружают промытый в пробе термометр для определения ее температуры во время измерения и внесения

необходимых поправок. Значение рН определяют непосредственно по шкале прибора.

3.4.5. Определение щёлочности воды

3.4.5.1. Типы щёлочности воды

Общая щёлочность воды ($Щ_0$) определяется суммарным содержанием в ней анионов OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} и гуматов, выраженным в ммоль₃/кг или мкмоль₃/кг. Различают гидратную (OH^-), карбонатную (CO_3^{2-}), гидрокарбонатную (HCO_3^-), гуматную и другие типы щёлочности воды. Щёлочность природных вод обычно обуславливается содержанием в них бикарбонат- и гумат- ионов различных металлов.

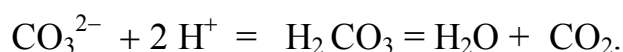
Гуматы - соли органических гуминовых кислот, значительное содержание которых придает воде желтовато-коричневую окраску различной интенсивности.

После умягчения воды с помощью Na-катионирования щёлочность ее обусловлена бикарбонат- и гумат- ионами, тогда как щёлочность воды, умягченной известково-содовым методом, создается присутствием в ней наряду с гумат- ионами гидрат- и карбонат- ионов. Щёлочность котловых вод обуславливается наличием в них едких щелочей, соды, фосфатов, силикатов и гуматов.

Общую щёлочность определяют титрованием пробы исследуемой воды раствором соляной кислоты до перехода окраски индикатора метилового оранжевого. Титрование можно вести без индикатора, контролируя снижение величины рН в процессе титрования с помощью индикаторных бумаг или рН - метра, заканчивая титрование при рН 4,5.

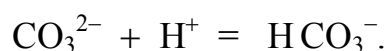
При титровании протекают следующие реакции с гидроксильными, карбонатными и бикарбонатными ионами:





Эти реакции завершаются при величине рН 4,5; приблизительно этой же величине соответствует переход окраски индикатора метилового оранжевого из жёлтой в оранжевую.

При титровании пробы исследуемой воды, имеющей величину рН $\geq 8,3$, в присутствии индикатора фенолфталеина до обесцвечивания раствора, протекают реакции между сильной кислотой, гидроксильными и карбонатными ионами:



В этом случае определяется гидратная щёлочность. Титрование также можно проводить без индикатора, заканчивая его, когда величина рН пробы снизится до 8,3.

Определение гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щёлочности можно провести по номограммам, представленным в Приложении 2.

3.4.5.2. Определение общей щёлочности

Для определения общей щёлочности к двум параллельным пробам отфильтрованной исследуемой воды объёмом 25 см³, отмеренным пипеткой, добавляют по 2-3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1 М раствором хлороводородной кислоты до перехода окраски индикатора из жёлтой в оранжевую.

Общую щёлочность (Щ_о, ммоль_э/кг) вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_o = V_K \cdot C_K \cdot 1000 / V_{\text{ПР}},$$

где C_K - концентрация кислоты, моль_э/дм³;

V_K - объём кислоты (средний из двух параллельных определений), пошедший на титрование, см³;

$V_{\text{ПР}}$ - объём пробы воды на анализ, см^3 .

3.4.5.3. Определение гидратной щёлочности

Для определения гидратной щёлочности к двум параллельным пробам исследуемой воды объёмом 25 см^3 , отмеренным пипеткой, добавляют 1-2 капли фенолфталеина и титруют $0,1 \text{ М}$ раствором хлороводородной кислоты до исчезновения фиолетовой окраски и получения бесцветного раствора.

Щёлочность воды по фенолфталеину ($\text{Щ}_{\text{фф}}$, ммоль_э/кг) вычисляют по формуле

$$\text{Щ}_{\text{фф}} = C_{\text{К}} \cdot V_{\text{К}} \cdot 1000 / V_{\text{ПР}},$$

где $C_{\text{К}}$ - концентрация кислоты, моль_э/дм³;

$V_{\text{К}}$ - объём кислоты (средний из двух параллельных определений), пошедший на титрование, см^3 ;

$V_{\text{ПР}}$ - объём пробы воды на анализ, см^3 .

При определении щёлочности по фенолфталеину титруются гидроксил-ионы и $1/2$ карбонат-ионов.

В дальнейшем определение гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щёлочности проводят приближенно по формулам, приведенным в табл. 3.4.1.

Более точно определение гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щёлочности проводят по номограммам, приведенным в Приложении 2.

Результаты определения взвешенных веществ, цветности и щёлочности воды вносят в таблицы в рабочем журнале выполнения анализов (табл. 3.4.2, 3.4.3, 3.4.4).

Таблица 3.4.1

Формулы для расчета гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щёлочности воды

Соотношение между Щ_o и Щ_f	Вода содержит	Формула для расчёта компонентов общей щёлочности		
		гидрокарбонат-ионы HCO_3^-	карбонат-ионы CO_3^{2-}	гидроксильные ионы OH^-
$\text{Щ}_f = 0$	Гидрокарбонаты	Щ_o	0	0
$2 \text{Щ}_f < \text{Щ}_o$	Гидрокарбонаты и карбонаты	$\text{Щ}_o - 2 \text{Щ}_f$	2Щ_f	0
$2 \text{Щ}_f = \text{Щ}_o$	Карбонаты	0	2Щ_f	0
$2 \text{Щ}_f > \text{Щ}_o$	Карбонаты и гидраты	0	$2(\text{Щ}_o - \text{Щ}_f)$	$2\text{Щ}_f - \text{Щ}_o$
$\text{Щ}_f = \text{Щ}_o$	Гидраты	0	0	Щ_o

Таблица 3.4.2

Результаты определения концентрации взвешенных веществ

№ п/п	$V_{\text{пр}}, \text{см}^3$	Масса, г			$C_{\text{взв. веществ}}, \text{мг/кг}$
		фильтра m_1	фильтра с осадком m_2	осадка Δm	
1	100				

Таблица 3.4.3

Результаты определения цветности воды

Оптическая плотность	Цветность, $^{\circ}\text{ХКШ}$

Результаты определения щёлочности воды

$$C_K = 0,1 \text{ моль}_3 / \text{дм}^3$$

№ П/П	V _{пр} , см ³	V _к , см ³		Индика- тор	Щёлочность ммоль ₃ /кг		C _{анионов} , ммоль ₃ /кг		
		V	V _{ср}		Щ _о	Щ _{фф}	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	OH ⁻
1	25			Метил- оранж					
2	25			Метил- оранж					
3	25			Фенол- фталеин					
4	25			Фенол- фталеин					

3.4.6. Определение оптимальных доз коагулянтов и влияние известкования воды на процесс коагуляции

Оптимальную дозу коагулянта подбирают экспериментально, постепенно увеличивая ее. Казалось бы, что с увеличением дозы коагулянта должно возрасти количество образующегося гидроксида, вследствие чего будет полнее происходить процесс обесцвечивания воды. В действительности же процесс коагуляции лимитируется щелочным резервом воды. Начиная с какого-то определенного момента (когда щелочной резерв воды близок к нулю), увеличение дозы вводимого коагулянта приводит к замедлению процессов образования и оседания хлопьев, а иногда и к полному прекращению их образования, повышению цветности и мутности воды.

Следовательно, оптимальная доза коагулянта определяется в основном цветностью и мутностью очищенной воды. Предельная величина оптимальной дозы коагулянта ограничивается щёлочностью воды.

Оптимальную дозу коагулянта ($D_{\text{опт}}$, мг/кг), при которой процесс коа-

гуляции протекает нормально, например, для $Al_2(SO_4)_3$, находят по формуле

$$D_{\text{опт}} = (Щ_0 - Щ_{\text{резерв}}) / 0,0177,$$

где $Щ_0$ — щёлочность воды, ммоль_э/кг;

$Щ_{\text{резерв}}$ — задаваемая резервная щёлочность, ммоль_э/кг.

При выборе оптимальной дозы коагулянта могут быть два случая:

1) когда щелочной резерв воды достаточен для нейтрализации кислоты, образующейся при введении дозы коагулянта:

$$Щ_0 > 0,0177 D_{\text{опт}} ;$$

2) когда щелочной резерв воды недостаточен для нейтрализации кислоты, образующейся при введении дозы коагулянта, которая обеспечивает цветность очищенной воды 20 °ХКШ и прозрачность 30 см:

$$Щ_0 < 0,0177 D_{\text{опт}}.$$

При недостаточной щёлочности и высокой цветности или мутности воды невозможно подобрать оптимальную дозу коагулянта. В таком случае для повышения щелочного резерва воду подщелачивают (известкуют). Это позволяет вводить дозы коагулянта, обеспечивающие необходимые цветность и прозрачность воды.

Подбор оптимальной дозы коагулянта проводят после определения в исходной воде цветности, прозрачности, щёлочности и рН.

Для определения оптимальной дозы коагулянта в 14 цилиндров наливают по 100 см³ исследуемой воды. В 7 цилиндров добавляют градуированной мерной пипеткой различный объём раствора сульфата алюминия с концентрацией 1,25 мг/см³. В остальные 7 цилиндров одновременно с раствором коагулянта вводят известковую воду с концентрацией 1 мг СаО /см³, необходимую для нейтрализации кислоты, которая образуется при гидролизе коагулянта. При этом учитывают, что в 1 дм³ воды растворяется 2 г Са(ОН)₂ или 1,5 г СаО, а для нейтрализации кислоты, выделяющейся при гидролизе 1 мг сульфата алюминия, необходимо 0,0052 ммоль_э или 0,14 мг СаО.

Объём коагулянта, а также величина объёма известкового молока, необходимая для нейтрализации кислоты, образующейся при использовании в качестве коагулянта сульфата алюминия, приведены в табл. 3.4.5.

Каждый студент проводит коагуляцию воды при одной дозе коагулянта, определённой вариантом и рассчитанной по величине соответствующего объёма, приведенного в таблице 3.4.5, т.е. находит одну точку на графике зависимости цветности от дозы коагулянта, который будет построен на основании данных, полученных всеми студентами из группы.

Таблица 3.4.5

Величина объёма и дозы реагентов при экспериментальном определении оптимальных условий коагуляции

№ варианта	Сульфат алюминия		Известковое молоко	
	объём раствора $V_{\text{к}}, \text{см}^3$	доза $D_{\text{к}}, \text{мг/дм}^3$	объём раствора $V_{\text{изв}}, \text{см}^3$	доза $D_{\text{изв}}, \text{мг/дм}^3$
1	0,10	64,2	--	--
2	0,20	128,4	--	--
3	0,40	256,8	--	--
4	0,60	385,2	--	--
5	0,80	513,6	--	--
6	1,20	770,4	--	--
7	1,60	1027,2	--	--
8	0,10	64,2	1,2	12,0
9	0,20	128,4	1,6	16,0
10	0,40	256,8	4,8	48,0
11	0,60	385,2	7,2	72,0
12	0,80	513,6	9,6	96,0
13	1,20	770,4	14,4	144,0
14	1,60	1027,2	19,2	192,0

Коагуляцию проводят в двух цилиндрах, добавляя в первый цилиндр раствор коагулянта, а во второй - раствор коагулянта и раствор извести, объём которых определяется вариантом, соответствующим порядковому номеру в табл. 3.4.5.

При расчете дозы коагулянта необходимо учитывать, что для приготовления раствора сульфата алюминия используется глинозём $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, молярная масса которого составляет 666 г/моль. Действующим веществом в нём является $Al_2(SO_4)_3$ с молярной массой 342 г/моль. Исходная концентрация раствора коагулянта – 12,5 %, что составляет 64,2 мг/см³. Доза коагулянта (D_k , мг/кг) рассчитывается по формуле

$$D_k = 64,2 \cdot V_k \cdot 1000/100 = 642 \cdot V_k.$$

Доза известкового молока ($D_{изв}$, мг/кг) при использовании раствора с концентрацией 1,0 мг/дм³ рассчитывается по формуле

$$D_{изв} = 1,0 \cdot V_{изв} \cdot 1000/100 = 10 \cdot V_{изв}.$$

После добавления коагулянта в воду производят немедленное перемешивание трехкратным опрокидыванием закрытых пробкой цилиндров. Отмечают время введения коагулянта в воду.

При отстаивании воды в цилиндрах отмечают начало образования хлопьев, начало и конец осаждения их, а также вид хлопьев (рыхлые, крупные, мелкие). Наблюдения проводят через каждые 15 мин. Через 60 мин из каждого цилиндра отбирают отстоявшийся раствор, в котором определяют цветность, щёлочность и рН очищенной воды. Если осаждения осадка не произошло, пробу из цилиндра фильтруют через бумажный фильтр, а затем проводят измерения цветности, щёлочности и рН. Результаты эксперимента заносят в рабочую табл. 3.4.6, затем в сводную табл. 3.4.7.

На основании результатов проведенных опытов (табл. 3.4.7) строят графики в координатах: цветность воды — доза коагулянта, щёлочность воды — доза коагулянта, а также диаграмму: время полного осаждения (с момента введения коагулянта до конца осаждения взвеси) — доза коагулянта.

По графическим данным определяют оптимальную дозу коагулянта $D_{опт}$ и вычисляют показатели обесцвечиваемости воды $D_o = 1/D_{опт}^1$, где $D_{опт}^1$ – доза коагулянта, при которой цветность воды достигает 10⁰ХКШ после 2 ч обработки воды коагулянтом, и коагулируемости воды $D_K = 1/D_{опт}^2$, где $D_{опт}^2$

– доза коагулянта, при которой через 15 мин контакта с коагулянтом в воде образуются хлопья.

Если цветность очищенной воды во всех цилиндрах выше 20 °ХКШ, то оптимальную дозу находят из графика ”Зависимость цветности воды от дозы коагулянта” с применением известкования.

Таблица 3.4.6

Результаты изучения процесса
коагуляции при заданной дозе коагулянта

Параметры	Проба №1	Проба №2
Коагулянт:		
- объём, см ³		
- доза мг/кг		
Известь:		
- объём, см ³		
- доза, мг/кг		
Время, мин		
- введения коагулянта		
- начала образования хлопьев		
- полного осаждения		
Высота слоя осадка, мм		
- через 15 мин		
- через 30 мин		
- через 45 мин		
- через 60 мин		
Показатели качества воды исходной пробы:		
- цветность, °ХКШ		
- щелочность, ммоль _э /кг		
- рН		
Показатели качества воды после коагуляции:		
- цветность, °ХКШ		
- щелочность, ммоль _э /кг		
- рН		
Эффективность обесцвечивания, %		

Таблица 3.4.7

Сводная таблица результатов осветления воды методом коагуляции

№ п/п	D _к , мг/дм ³	Цветность, °ХКШ	Щ ₀ , ммоль _э /дм ³	Время полного осаждения, мин	Э, %	рН
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						

3.4.7. Практическое проведение коагуляции

3.4.7.1. Факторы, влияющие на процесс коагуляции

На процесс коагуляции примесей воды влияют: концентрация водородных ионов (рН), величина общего солесодержания воды, температура, концентрация коллоидов и условия проведения процесса (интенсивность перемешивания, длительность контакта с коагулянтом и т.д.).

Оптимальные условия для коагуляции в каждом отдельном случае устанавливаются опытным путем, эффективность коагуляции определяется по уменьшению содержания органических веществ в воде.

3.4.7.2. Способы определения содержания органических веществ в природной воде

В природных водах содержатся в тех или иных количествах органические вещества в коллоидном или истинно растворенном состоянии. Загрязнение воды этими веществами происходит за счет продуктов распада растительных и животных организмов или в результате сброса промышленных или бытовых сточных вод.

Непосредственное определение органических веществ в воде весьма затруднительно, поэтому содержание их принято характеризовать косвенным путем. Окисляемость и является косвенным показателем наличия в воде органических веществ. Содержание легко окисляющихся органических веществ характеризуют величиной биологического потребления кислорода (БПК), которую определяют по количеству затраченного на окисление данных примесей растворенного в воде кислорода при инкубации проб воды без доступа воздуха.

В зависимости от качественного и количественного состава практически все органические вещества, находящиеся в воде, могут быть окислены сильными окислителями: бихроматом - при этом определяется величина химического потребления кислорода (ХПК); перманганатом - определяется величина перманганатной окисляемости.

Под окисляемостью воды понимают количество марганцовокислого калия (или перманганата калия) KMnO_4 , идущее на окисление органических веществ, растворённых в 1 кг воды, при строго установленных условиях их окисления. При этом окисляемость в 1 мг $\text{O}_2/\text{кг}$ соответствует окисляемости 0,253 мг $\text{KMnO}_4/\text{кг}$.

Определение окисляемости воды с помощью раствора KMnO_4 может проводиться на холоду и при нагревании в кислой среде при малом содержании хлоридов в пробе воды (до 3 мг) и в щелочной среде при высоком содержании хлоридов (более 3 мг).

В кислой среде KMnO_4 окисляет содержащиеся в воде органические вещества, при этом окрашенный ион MnO_4^- восстанавливается до бесцветного иона Mn^{2+} согласно следующему уравнению:



Для определения окисляемости в коническую колбу на 250 см^3 отбирают пипеткой $25\text{-}50 \text{ см}^3$ анализируемой воды, добавляют дистиллированную воду до 100 см^3 . В полученную смесь вводят $10 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (с концентрацией 1:3 или 20 %), точно $10 \text{ см}^3 0,01 \text{ моль}_3 / \text{дм}^3$ раствора перманганата калия, после чего раствор нагревают до кипения на электрической плитке и продолжают кипятить в течение 10 мин (колбу закрывают воронкой). Если при кипячении в течение 10 мин жидкость обесцветится или побуреет и в ней появится коричневый осадок, то определение необходимо повторить, взяв меньшее количество анализируемой воды.

При определении окисляемости в растворе определяют избыток перманганата, который не был израсходован на окисление органических веществ. Для этого к горячему раствору прибавляют точно $10 \text{ см}^3 0,01 \text{ моль}_3 / \text{дм}^3$ раствора щавелевой кислоты, от чего должно произойти полное обесцвечивание раствора, так как щавелевая кислота является сильным восстановителем.

Реакция протекает по уравнению



Обесцветившуюся жидкость, содержащую избыток щавелевой кислоты, титруют из бюретки $0,01 \text{ моль}_3 / \text{дм}^3$ раствором перманганата до появления слабо-розовой окраски, свидетельствующей о незначительном избытке перманганата.

Расчет окисляемости (X , мг $\text{O}_2 / \text{кг}$) производится по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot 0,32 \cdot 1000 / V_{\text{пр}},$$

где V_1 - общее количество 0,01 моль₃/дм³ раствора KMnO₄, добавленное в колбу, см³;

V_2 - объём добавленного 0,01 моль₃/дм³ раствора H₂C₂O₄, см³;

$V_{\text{пр}}$ - объём исследуемой воды, см³;

0,32 - количество мг KMnO₄, содержащихся в 1 см³ 0,01 моль₃/дм³ раствора KMnO₄.

3.4.7.3. Влияние кислотности воды на процесс коагуляции

При использовании солей алюминия коагуляция наиболее успешно протекает в слабокислой или нейтральной среде (рН 5,5-7,5) при температуре 40 °С. Дозировка коагулянта возрастает с увеличением в исходной воде взвешенных и органических веществ; для большинства природных вод она составляет 20-60 мг Al₂(SO₄)₃ /кг (в пересчете на безводный продукт). Никаких стехиометрических отношений между количеством находящихся в воде коллоидов и дозой коагулянта не существует.

Задача настоящей работы заключается в установлении зависимости эффективности коагуляции от значения рН воды после введения коагулянта. Коагуляция производится сернокислым алюминием (доза ≈ 40 мг/кг). Об эффективности коагуляции судят по снижению окисляемости или цветности воды.

Для проведения коагуляции воды в три одинаковые колбы отбирают по 100 см³ исходной воды. В первую колбу для корректирования рН добавляют при перемешивании 1 см³ моль₃/дм³ раствора H₂SO₄, во вторую - 1 см³ моль₃/дм³ раствора NaOH, в третьей колбе рН воды не корректируется. Затем во все три колбы вводят коагулянт (по 5 см³ 1 %-го раствора сернокислого алюминия), перемешивают в них раствор стеклянной палочкой, дают отстояться 30 мин. За это время определяют цветность, величину рН и щёлочность исходной воды. Когда растворы отстоятся, их фильтруют через фильтры "синяя лента" и определяют цветность либо окисляемость, рН и щё-

лочность осветленных вод по методикам, описанным выше (пп. 3.4.2, 3.4.4, 3.4.5). Результаты проведённых опытов записывают в табл. 3.4.8.

Таблица 3.4.8

Определение оптимальной величины рН для коагуляции воды

№ п/п	Доза коагулянта, мг/кг	Величина рН	Цветность, °ХКШ	Щёлочность, ммоль _э /кг
1 (исходная проба)	-			
2				
3				
4				

На основании полученных данных строят кривую зависимости остаточной цветности от рН воды (или оптической плотности от рН), откладывая по оси ординат остаточную цветность (оптическую плотность), по оси абсцисс величину рН. По полученной кривой устанавливают оптимальное значение рН для коагуляции воды.

3.5. Лабораторная работа № 5

Обезжелезивание воды

3.5.1. Соединения железа в природных водах

Соединения железа встречаются в природных водах в виде двухвалентного (закисного) и трехвалентного (окисного) железа. Эти соединения находятся либо в истинно растворённом состоянии, либо в виде коллоидов и суспензий, либо в виде комплексных соединений с гуминовой, фосфорной и другими кислотами. В грунтовых водах содержится преимущественно бикар-

бонат закисного железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, легко гидролизующийся и окисляющийся при наличии в воде кислорода и уменьшении концентрации растворенной в воде углекислоты. Частой причиной содержания железа в речных водах является загрязнение их производственными сточными водами.

В некоторых железистых водах содержание железа достигает сотен мг/кг. Обычно же содержание железа в воде не превышает нескольких десятков мг/кг. Являясь даже в более высоких концентрациях совершенно безвредным для здоровья, железо своим присутствием делает воду совершенно непригодной для питьевых, промышленных и хозяйственных целей. Обычно такая вода имеет неприятный привкус.

Наличие в воде железа может привести к развитию в трубопроводах железистых бактерий, способных забивать, а иногда и полностью закупоривать водопроводные трубы. На поверхности труб и паровых котлов в присутствии железа образуются железо-оксидные Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , железофосфатные $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, NaFePO_4 и железосиликатные $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ накипи, которые по своей структуре могут быть как рыхлыми, так и эмалевидными, что снижает эффективность работы парогенераторов.

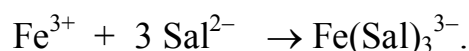
Основная масса соединений железа из природных вод удаляется в процессе известкования, коагуляции и фильтрации воды, оставшаяся часть удаляется на ступенях катионирования при умягчении и обессоливании воды.

3.5.2. Методика фотометрического определения содержания железа с сульфосалициловой кислотой

Метод основан на том, что ион железа (III) образует с сульфосалициловой кислотой (или с сульфосалицилатом натрия) внутрикомплексные соединения различного цвета в зависимости от величины pH среды.

При pH 1,8-2,5 образуется окрашенный в буровато-розовый цвет комплексный катион FeSal^+ (Sal^{2-} - ион сульфосалициловой кислоты), при pH 4-8

- комплексный анион $\text{Fe}(\text{Sal})_2^-$ бурого цвета, а при pH 8-12 - трисульфосалицилат-ион $\text{Fe}(\text{Sal})_3^{3-}$ жёлтого цвета:



Выбор комплексного соединения железа для фотометрического анализа обуславливается конкретно заданными условиями.

Чувствительность анализа 2 мкг железа в 50 см³ конечного объема при толщине слоя раствора 50 мм.

Определение железа в виде трисульфосалицилата железа проводят следующим образом: в мерную колбу емкостью 50 см³ помещают определенный объём исследуемой воды, отмеренный пипеткой (обычно 25 см³). Прибавляют 5 см³ насыщенного раствора сульфосалицилата натрия или 10 % -го раствора сульфосалициловой кислоты, затем добавляют 5 см³ раствора аммиака (2:3), перемешивают содержимое колбы и доводят объём до метки дистиллированной водой.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность A на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром (при длине волны 425 нм) в кювете шириной 50 мм. В качестве раствора сравнения используют либо дистиллированную воду, либо раствор, приготовленный на дистиллированной воде с добавкой всех реактивов.

Для измерения оптической плотности окрашенный в жёлтый цвет исследуемый раствор помещают в кювету фотоколориметра и производят отсчет по шкале прибора, а затем с помощью калибровочного графика, имеющегося в лаборатории, по измеренной величине оптической плотности находят графическую концентрацию железа ($C_{ГР}$), по величине которой рассчитывают содержание железа в анализируемой воде, выраженное в мг железа /кг воды (C_{Fe} , мг/кг) по формуле

$$C_{\text{Fe}} = C_{ГР} \cdot 50 / V_{ПР},$$

где $C_{ГР}$ - содержание железа, найденное по калибровочному графику, мг/кг;

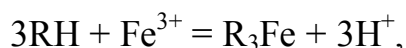
$V_{\text{пр}}$ - объем анализируемой пробы, см^3 .

Если оптическая плотность раствора превышает максимальную величину оптической плотности на графике, необходимо взять меньший объем анализируемой воды.

3.5.3. Удаление железа из воды сорбционным методом

Железо промышленных конденсатов удаляется путем фильтрования их через слой целлюлозы, обработанной разбавленной соляной кислотой. Для этой цели применяются намывные целлюлозные фильтры.

Обезжелезивание воды в лаборатории проводят сорбционным методом в статических условиях, используя в качестве сорбента целлюлозу. Сорбция активизируется в щелочной среде, которую создают, добавляя в пробу аммиачный буферный раствор (рН 9). Механизм сорбции – ионный обмен, описываемый уравнением ионного обмена:



где R – высокомолекулярный анион; H – обменный катион.

Для проведения обезжелезивания в колбу на 250 см^3 помещают 100 см^3 исследуемой воды, добавляют 1 см^3 раствора аммиака (2:3) и 2 г целлюлозы. Содержимое перемешивают. Через 15 мин контакта пробу фильтруют. Исходную исследуемую воду и фильтрат анализируют на содержание железа по методике, описанной выше (п.3.5.2.).

Эффективность обезжелезивания (Э , %) находят по формуле

$$\text{Э} = 100 \cdot (\text{C}_{\text{Fe}}^{\text{исх}} - \text{C}_{\text{Fe}}^{\text{ост}}) / \text{C}_{\text{Fe}}^{\text{исх}}$$

где $\text{C}_{\text{Fe}}^{\text{исх}}$ - исходная концентрация железа в исследуемой воде, мг/кг;
 $\text{C}_{\text{Fe}}^{\text{кон}}$ - остаточная концентрация железа в фильтрате, мг/кг.

Результаты проведенных опытов записывают в таблицу в рабочем журнале выполнения анализов (табл. 3.5.1).

Таблица 3.5.1

Результаты определения содержания железа в пробах
и эффективность обезжелезивания воды

№ п/п	Объект анализа	V _{пр.} на анализ, см ³	А	Концентрация, мг/дм ³		Э, %
				C _{ГР}	C _{Fe}	
1	Вода исходная	25				
2	Вода после обработки	25				

3.6. Лабораторная работа № 6

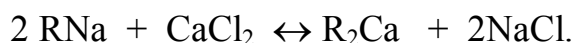
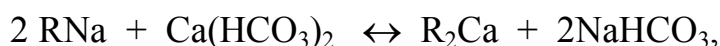
Умягчение воды с использованием ионитов

3.6.1. Катионитная обработка воды

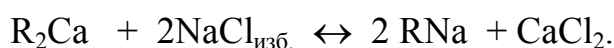
Вода, прошедшая предочистку реагентными методами с последующим фильтрованием, практически не содержит в себе грубодисперсных примесей. Однако остаточная часть примесей находится в истинно растворённом состоянии, в том числе остаточная жёсткость составляет 1,5-1,8 ммоль_э/кг, остаточная щёлочность – 0,7-1,0 ммоль_э/кг. Кроме того в воде присутствуют ионы растворимых солей: катионы Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Al³⁺ и анионы SO₄²⁻, Cl⁻, HSiO₃⁻.

Доочистку воды проводят сорбционным методом с использованием соответствующих ионитов. Проведение ионитной обработки воды позволяет удалить примесные ионы из воды; провести умягчение воды с использованием катионита в Na – форме до остаточной жёсткости < 5 мкмоль_э/кг; удалить все соли, т.е. все катионы и анионы в процессе Н- ОН- ионирования.

Если обозначить составную часть катионита, кроме обменного иона, например, через R^- , то реакция умягчения жёсткой воды может быть выражена следующими уравнениями ионного обмена:



Отработанный катионитный фильтр регенерируют, промывая его растворами $NaCl$, H_2SO_4 или $(NH_4)_2SO_4$, в зависимости от необходимости получения той или иной рабочей формы катионита. Концентрация регенерирующих растворов должна превышать стехиометрическую. При этом происходит реакция, например:



3.6.2. Определение обменной ёмкости ионита

Характеристикой ионообменной способности ионитов является величина их обменной ёмкости, которая определяется количеством ионов, поглощенных единицей объёма или веса ионита. Обменная ёмкость ионита, найденная в динамических условиях, т.е. при фильтровании воды через слой ионита, называется динамической обменной ёмкостью (ДОЕ) и выражается в молях эквивалентов ионов, поглощенных 1 м^3 набухшего ионита ($\text{моль}_э / \text{м}^3$). Различают полную динамическую обменную ёмкость ионита (ПДОЕ) и рабочую обменную ёмкость ионита (РОЕ).

Полная динамическая обменная ёмкость ионита зависит от общего числа обменных ионов в составе ионита и служит для оценки сорбента.

Основной технологической характеристикой ионитов является рабочая обменная ёмкость ионита, которая определяет работу фильтра. Её находят пропусканием в стандартных условиях раствора солей, кислот или оснований определенной концентрации через загруженный исследуемым ионитом фильтр до момента "проскока" в фильтрат поглощаемых ионов.

Для определения ДОЕ применяют лабораторную фильтрующую установку, состоящую из стеклянной трубки, в нижней части которой впаяна дырчатая стеклянная пластинка, не пропускающая зерен ионита и обладающая малым сопротивлением фильтрации. Трубка заполнена Na - катионитом.

В исходной модельной воде определяют жёсткость воды комплексно-нометрическим методом согласно п.3.1.2. Затем модельную воду пропускают через фильтр, заполненный катионитом, собирая фильтрат в цилиндры на 25 см³. Из каждой порции пипеткой отбирают 20 см³ и проверяют наличие солей жёсткости, как указано выше (п.3.1.2) (без добавления воды). Синяя окраска анализируемого раствора сразу же после прибавления индикатора означает отсутствие солей жёсткости в фильтрате, т.е. все ионы Ca²⁺ и Mg²⁺ задержаны катионитом.

Если же после прибавления индикатора появится красная окраска, значит происходит проскок ионов Ca²⁺ и Mg²⁺, и фильтр не сможет в дальнейшем в необходимой степени умягчать воду. Концентрацией проскока принято считать Ж₀ на выходе из фильтра, равную 10 % от исходной.

Скорость фильтрации через слой сорбента не должна превышать 15-20 см³/мин (1-2 капли в секунду), что составляет около 10 м/ч.

Полученные данные заносят в таблицу в рабочем журнале выполнения анализов (табл. 3.6.1).

По результатам эксперимента строят выходную кривую в координатах: Ж₀ (общая жёсткость), ммоль_э/кг - ΣV_{фильтрага} (объем пропущенной через фильтр воды), см³. На основании опытных данных рассчитывают динамическую обменную ёмкость катионита (ДОЕ, моль_э/м³) по формуле

$$\text{ДОЕ} = \text{Ж}_0^{\text{исх}} \cdot V^{\text{проск}} / V_{\text{к}},$$

где V^{проск} - количество пропущенной через фильтр модельной воды до "проскока" ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ в фильтрат, кг;

V_к - объём, занимаемый пробой катионита в воде, см³;

$J_0^{исх}$ - жёсткость исходной модельной воды, ммоль_э/кг.

Таблица 3.6.1

Определение динамической обменной ёмкости

№ пробы	Объём пропущенной воды $V_{\text{фильтрага}}, \text{см}^3$	$V_{\text{пробы на анализ}}, \text{см}^3$	$V_{\text{тр.Б}}, \text{см}^3$	$C_{\text{тр.Б}}, \text{моль}_{\text{э}}/\text{дм}^3$	$J_0, \text{ммоль}_{\text{э}}/\text{кг}$	ДОЕ, моль _э /м ³
1	0	25		0,1		
2	25	25		0,1		
3	50	25		0,1		
4	75	25		0,1		
5	100	25		0,1		
6	125	25		0,1		
7	150	25		0,1		
8	175	25		0,1		
9	200	25		0,1		

3.7. Лабораторная работа № 7

Ионитное обессоливание воды

3.7.1. Процесс двухступенчатого ионирования

Ионитное обессоливание воды является одним из самых эффективных способов глубокого снижения солесодержания и кремнесодержания воды.

Ионитное обессоливание воды основывается на последовательном осуществлении процессов Н-катионирования и ОН-анионирования. В зависимости от требований, предъявляемых к качеству воды, технологический

процесс ионитного обессоливания может состоять из нескольких ступеней ионирования (до шести).

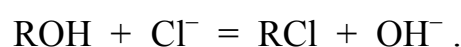
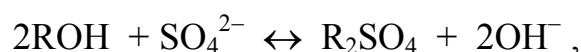
Целью настоящей работы является ознакомление с процессом обессоливания по упрощённой схеме, имеющей всего две ступени ионирования. Эта схема применяется для подготовки воды на электростанциях малой мощности (барабанные котлы до 100 ат.), а также для получения воды, используемой для промывки целлюлозы с целью получения электроизоляционной и других видов бумаг.

В упрощенной схеме обессоливания первой ступенью ионирования является Н-катионирование, второй ступенью - ОН-анионирование (анионит сильноосновный).

Вода после Н-катионитных фильтров имеет кислую реакцию ($\text{pH} < 7$), причем кислотность не зависит от ионного состава примесей исходной воды. С момента начала рабочего цикла фильтра до момента проскока ионов натрия кислотность Н-катионированной воды остается постоянной и равной сумме концентраций анионов сильных кислот. Проскок в фильтрат ионов натрия и дальнейшее увеличение их концентрации приводит к эквивалентному снижению кислотности контактной воды.

Н-катионитные фильтры в схемах обессоливания отключаются на регенерацию по проскоку ионов натрия, определяемому по снижению кислотности Н-катионированной воды. Принято считать за момент проскока ионов натрия снижение кислотности на 0,15- 0,20 ммоль₃/кг.

При последующем фильтровании воды через ОН-анионитный фильтр анионы, содержащиеся в Н-катионированной воде (Cl^- , SO_4^{2-}), обмениваются на ионы OH^- анионита по уравнениям:

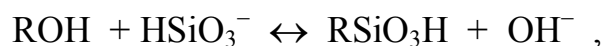


В результате прохождения Н-катионированной воды через ОН-анионитный фильтр происходит образование воды ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), что

приводит к увеличению величины рН. В свою очередь, увеличение рН раствора способствует диссоциации слабых кислот H_2CO_3 и H_2SiO_3 :



Образующиеся при этом анионы HCO_3^- и HSiO_3^- также замещают ионы OH^- , содержащиеся в ОН-анионите:



Таким образом, при последовательном пропускании исходной воды через Н-катионитные и ОН-анионитные фильтры в результате удаления катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и анионов SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- и HSiO_3^- получается вода с солесодержанием 2-5 мг/кг и кремнесодержанием 0,1- 0,5 мг SiO_2 /кг.

Если ставится задача обескремнивания воды, то Н-анионитные фильтры отключаются на регенерацию по проскоку кремнекислоты. В упрощённой схеме за момент проскока обычно принимают концентрацию, равную 1 мг SiO_2 /кг.

В схеме обессоливания воды после стадии Н-катионирования устанавливается декарбонизатор для удаления основной массы угольной кислоты (с целью увеличения продолжительности работы ОН-анионитного фильтра и из-за высокой стоимости сильноосновных анионитов).

3.7.2. Методика определения хлоридов аргентометрическим методом

Определение хлоридов проводят аргентометрическим титрованием, для чего в коническую колбу помещают 50 см³ анализируемой воды, добавляют в качестве индикатора двуххромовокислый калий, перемешивают содержимое колбы и титруют раствором азотнокислого серебра до образования окрашенного осадка K_2CrO_4 .

Содержание хлоридов (C_{Cl} , ммоль_э/кг) рассчитывают по формуле

$$C_{Cl} = 1000 \cdot C_N \cdot V_2 / V_1 ,$$

где C_N – концентрация раствора $AgNO_3$, моль_э/дм³;

V_2 - объём раствора $AgNO_3$, см³;

V_1 - объём пробы на анализ, см³.

Сульфаты определяют качественно - по реакции с раствором $BaCl_2$ до образования опалесценции: к 5 см³ воды добавляют 1 каплю азотной кислоты и 3-4 капли раствора $BaCl_2$.

3.7.3. Практическое проведение обессоливания воды

Ионитное обессоливание воды в лабораторных условиях проводится на двух лабораторных колонках, заполненных Н-катионитом (КУ-2) и ОН-анионитом (АВ-17).

Через Н-катионитный фильтр пропускают 500 см³ воды, отбирая пробы по 100 см³. Из каждой пробы отбирают по 10 см³ для определения кислотности Н-катионированной воды. Скорость фильтрования через Н-катионитный фильтр должна быть порядка 10-15 м/ч (1-2 капли в секунду). Постоянная величина кислотности в последовательно отбираемых порциях воды указывает на то, что рабочий цикл Н-катионитного фильтра еще не закончен (проскок ионов Na^+ не наступил) и эти порции воды могут быть направлены на ОН-анионитный фильтр. Пропускать воду через ОН-анионитный фильтр нельзя, не убедившись в том, что Н-катионитный фильтр работает хорошо.

Скорость фильтрования через ОН-анионитный фильтр должна быть около 10 м/ч (1-2 капли в секунду). Фильтрат анализируют на содержание кремния (п.3.3.1) и сульфатов.

Параллельно проводят анализ исходной воды, в которой определяют жёсткость (п. 3.1.2), кремнесодержание (п. 3.3.1) и концентрацию хлоридов.

На основании полученных данных вычисляют:

1) концентрацию сульфатов в исходной воде по разности между величиной кислотности Н-катионированной воды (сумма концентраций Cl^- и SO_4^{2-}) и найденной концентрацией Cl^- - ионов, выраженной в ммоль₃/кг:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \text{K} - [\text{Cl}^-],$$

где К - кислотность фильтрата, ммоль₃/кг;

2) концентрацию натрия в ммоль₃/кг в исходной воде, исходя из уравнения электронейтральности:

$$\text{Ж}_0 + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}].$$

Экспериментальные результаты и рассчитанные величины представляют в виде табл. 3.7.1.

Таблица 3.7.1

Результаты обработки воды методом ионирования

Исследуемая вода	Ж ₀ , ммоль ₃ /кг	[SiO ₂], мг/кг	К, ммоль ₃ /кг	[Cl ⁻], ммоль ₃ /кг	[SO ₄ ²⁻], ммоль ₃ /кг	[Na ⁺], ммоль ₃ /кг
Исходная						
Н-катионированная						
Обессоленная						

Библиографический список

Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. - М: Дели принт, 2004.

Беликов С. Е. Водоподготовка. -М: Аква-терм, 2007.

Водоподготовка: справочник / под.ред. С. Е. Беликова. - М: Аква-терм, 2007.

Комиссаренков А.А., Фёдоров В.А., Пругло Г.Ф. Водоподготовка: учебное пособие/ - СПб ГТУРП. - СПб., 2004.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Определение концентрации угольной кислоты

П 1.1. Определение свободной угольной кислоты по номограмме

Для определения содержания свободной угольной кислоты $[\text{CO}_2]_{\text{св}}$ по номограмме (рис. П 1.1) необходимы следующие данные:

- температура воды t , °С;
- общее солесодержание P , мг/кг;
- общая щёлочность – Щ_0 , ммоль₃/кг (см. формулу п.3.4.5.2);
- рН воды.

Содержание свободной угольной кислоты в воде определяют в следующей последовательности:

- 1) линейкой на шкалах 1 и 3 соединяют деления, соответствующие значениям t и P (см. схему пользования); отмечают точку пересечения прямой с немой шкалой 2;
- 2) полученную точку соединяют с делением, соответствующим щёлочности воды, на шкале 4; отмечают точку пересечения прямой со шкалой 3, которая в этом случае используется в качестве немой;
- 3) полученную отметку на шкале 3 соединяют с соответствующим делением на шкале 5 (рН) и на продолжении прямой в месте ее пересечения со шкалой 6 находят искомую концентрацию $[\text{CO}_2]_{\text{св}}$.

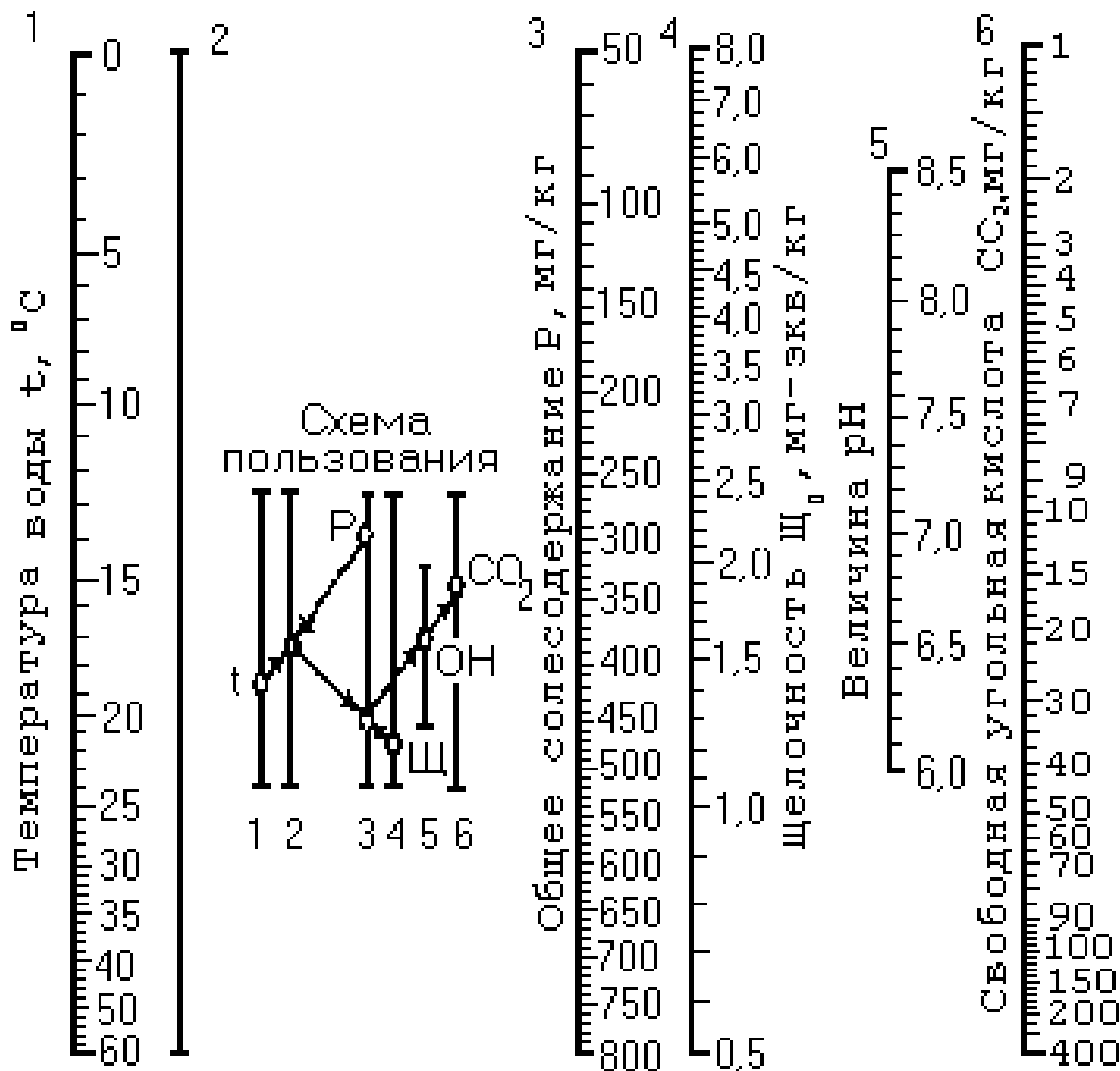


Рис. П 1.1. Номограмма для определения концентрации свободной угольной кислоты: 1- температура воды; 2 - немая шкала; 3 - общее содержание солей; 4 - щёлочность; 5 - pH; 6 - содержание свободной угольной кислоты

II 1.2. Определение агрессивной угольной кислоты методом расчета

Свободная угольная кислота, ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} связаны в воде подвижным равновесием:



Часть свободной угольной кислоты находится в равновесии с гидрокарбонатами (равновесная угольная кислота) и не вступает в химические реакции.

Другая ее часть очень активна (агрессивная угольная кислота). Природные воды, содержащие агрессивную угольную кислоту, вызывают коррозию бетона. Содержание в воде агрессивной угольной кислоты определяют методом Гейгера или методом расчета. В настоящем пособии приведён расчетный метод определения агрессивной угольной кислоты с использованием табл. II 1.1. Для этого в исследуемой воде предварительно определяют содержание свободной угольной кислоты и гидрокарбонат-ионов. Содержание агрессивной CO_2 вычисляют по табл. II 1.1.

Условно считают, что гидрокарбонаты состоят из связанного и полусвязанного диоксида углерода. Количество полусвязанной угольной кислоты находят делением количества миллиграммов HCO_3^- на два. Количество агрессивной угольной кислоты находят, вычитая содержание полусвязанной угольной кислоты из числа в графе Б.

Например, в исследуемой воде обнаружено 20 мг/дм^3 свободной CO_2 и 120 мг/дм^3 ионов HCO_3^- . Для определения количества агрессивной угольной кислоты находят вначале количество полусвязанной CO_2 : $120/2 = 60 \text{ мг/дм}^3$.

По графе А получают $60+20=80 \text{ мг/дм}^3$.

В графе Б этой величине соответствует $71,0 \text{ мг/дм}^3$ (сумма агрессивной и полусвязанной CO_2). Из этой величины вычитают количество полусвязанной угольной кислоты и получают содержание агрессивной угольной кислоты: $71-60=11 \text{ мг/дм}^3$.

Таблица П 1.1

Вычисление содержания агрессивной угольной кислоты

А*	Б**	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
1	1,0	45	43,0	89	77,3	133	104,3	177	126,2
2	2,0	46	43,9	90	78,0	134	104,8	178	126,6
3	3,0	47	44,7	91	78,7	135	105,4	179	127,0
4	4,0	48	45,6	92	79,3	136	105,9	180	127,5
5	5,0	49	46,5	93	80,0	137	106,5	181	127,9
6	6,0	50	47,4	94	80,8	138	106,9	182	128,4
7	7,0	51	48,2	95	81,4	139	107,5	183	128,8
8	8,0	52	49,0	96	82,1	140	108,1	184	129,2
9	9,0	53	49,9	97	82,7	141	108,6	185	129,7
10	10,0	54	50,7	98	83,3	142	109,1	186	130,2
11	11,0	55	51,5	99	84,0	143	109,6	187	130,6
12	12,0	56	52,4	100	84,6	144	110,2	188	131,0
13	13,0	57	53,2	101	85,3	145	110,7	189	131,4
14	13,9	58	54,0	102	85,9	146	111,2	190	131,8
15	14,9	59	54,8	103	86,5	147	111,7	191	132,3
16	15,9	60	55,7	104	87,2	148	112,2	192	132,7
17	16,9	61	56,5	105	87,6	149	112,5	193	133,2
18	17,8	62	57,2	106	88,4	150	113,2	194	133,7
19	18,8	63	58,1	107	89,1	151	113,7	195	134,0
20	19,8	64	58,8	108	89,7	152	114,2	196	134,4
21	20,8	65	59,6	109	90,4	153	114,7	197	134,8
22	21,7	66	60,4	110	90,9	154	115,3	198	135,2
23	22,7	67	61,2	111	91,6	155	115,8	199	135,7
24	23,7	68	62,0	112	92,2	156	116,3	200	136,0
25	24,6	69	62,8	113	92,8	157	116,6	210	141,6
26	25,6	70	63,5	114	93,4	158	117,3	220	145,6
27	26,5	71	64,3	115	94,0	159	117,6	230	149,8
28	27,5	72	65,0	116	94,6	160	118,1	240	153,8
29	28,4	73	65,8	117	95,1	161	118,6	250	157,5
30	29,4	74	66,5	118	95,8	162	119,1	260	161,2
31	30,3	75	67,3	119	96,3	163	119,6	270	164,9
32	31,2	76	68,0	120	97,0	164	120,1	280	168,5
33	32,2	77	68,8	121	97,6	165	120,6	290	171,9
34	33,1	78	69,5	122	98,1	166	121,0	300	175,3
35	34,0	79	70,3	123	98,6	167	121,5	310	178,3
36	34,9	80	71,0	124	99,2	168	122,0	320	182,1
37	35,8	81	71,7	125	99,9	169	122,5	330	185,0
38	36,8	82	72,4	126	100,4	170	123,0	340	188,3
39	37,7	83	73,1	127	100,9	171	123,4	350	191,3
40	38,6	84	73,8	128	101,5	172	123,9	360	194,2

*А- сумма свободной и полусвязанной угольной кислоты, мг/дм³;**Б- сумма полусвязанной и агрессивной угольной кислоты, мг/дм³.

П 1.3. Определение агрессивной угольной кислоты по номограмме

Для определения содержания угольной кислоты $[\text{CO}_2]_{\text{агр}}$ по номограмме необходимо знать:

- температуру воды t , °С;
- общее содержание солей P , мг/дм³;
- общую щёлочность – Щ_0 , ммоль_э/кг (см. формулу п.3.4.5.2);
- рН воды.

Вначале, используя данные химического анализа, находят по номограмме на рис. П 1.2 значение вспомогательной величины A . Зная величину A , концентрацию $[\text{CO}_2]_{\text{агр}}$ определяют по номограмме, приведенной на рис. П 1.3.

Для этого на поле номограммы находят точку M (ммоль_э/дм³), соответствующую ранее определенным значениям $[\text{CO}_2]_{\text{св}}$ и Щ_0 . Если точка лежит выше кривой, отвечающей найденной величине A , то вода содержит $[\text{CO}_2]_{\text{агр}}$, если ниже, то $[\text{CO}_2]_{\text{агр}}$ в воде нет.

Чтобы найти концентрацию $[\text{CO}_2]_{\text{агр}}$ в первом приближении, проводят через точку M с ее координатами Щ_0 и $[\text{CO}_2]_{\text{св}}$ прямую параллельно наклонным прямым, опускающимся слева направо, до пересечения с кривой, соответствующей величине A . Ордината этой точки отвечает концентрации равновесной угольной кислоты $[\text{CO}_2]_{\text{равн}}$, а разность ординат $[\text{CO}_2]_{\text{св}}$ и $[\text{CO}_2]_{\text{равн}}$ дает концентрацию $[\text{CO}_2]_{\text{агр}}$:

$$[\text{CO}_2]_{\text{агр}} = [\text{CO}_2]_{\text{св}} - [\text{CO}_2]_{\text{равн}}$$

Для уточнения полученного результата подсчитывают количество кальция, которое перейдет в раствор в результате растворения карбоната кальция (CaCO_3) найденным количеством $[\text{CO}_2]_{\text{агр}}$ по формуле

$$[\text{Ca}]^{2+} = [\text{Ca}^{2+}]_0 + 0.91[\text{CO}_2]_{\text{агр}},$$

где $[\text{Ca}^{2+}]_0$ — содержание кальция в исследуемой воде согласно анализу, мг/дм³.

После этого снова определяют по номограмме (рис. П 1.2) уточненную величину A , используя величину Ca^{2+} и прежние значения P и t . По уточненной величине A и прежним значениям $[\text{CO}_2]_{\text{св}}$ и Щ_0 по номограмме (рис. П 1.3) находят уточненные значения $[\text{CO}_2]_{\text{равн}}$ и $[\text{CO}_2]_{\text{агр}}$.

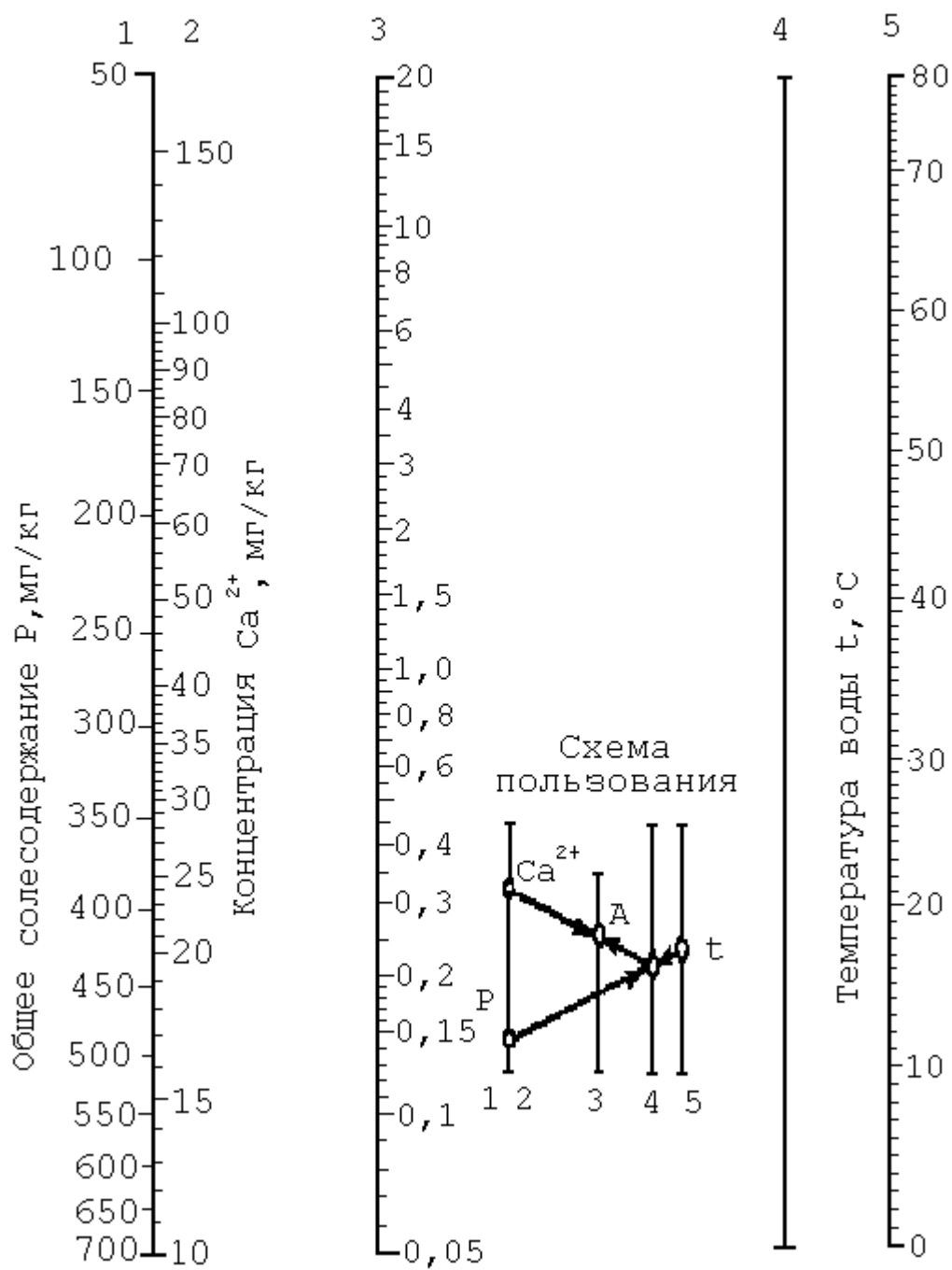


Рис. П 1.2. Номограмма для определения величины А:

1 - общее солесодержание; 2 - концентрация Ca²⁺; 3 - величина А;
4 - немая шкала; 5 - температура воды

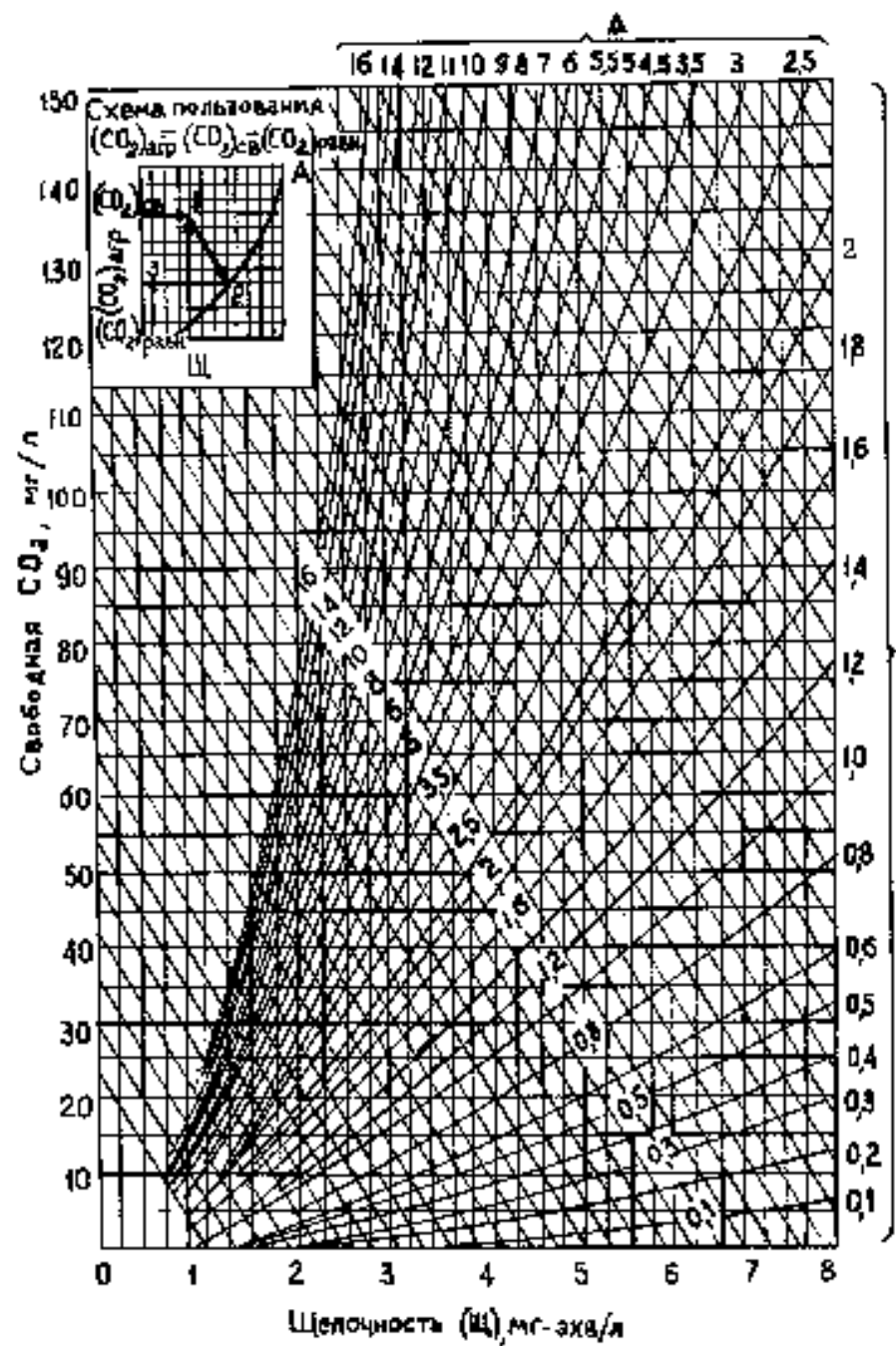


Рис. П 1.3. Номограмма для определения концентрации агрессивной угольной кислоты

Определение гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной

щёлочности по номограммам

Для определения необходимы следующие данные анализа исходной воды:

- 1) суммарное содержание ионов OH^- , CO_3^{2-} и HCO_3^- , рассчитываемое по формуле $\text{Щ}_{\text{ГК}} = \text{Щ}_{\text{О}} - \text{Щ}_{\text{ГУМ}}$, где $\text{Щ}_{\text{ГК}}$ — гидрокарбонатная щёлочность; $\text{Щ}_{\text{О}}$ — общая щёлочность; $\text{Щ}_{\text{ГУМ}}$ — гуматная щёлочность;
- 2) общее содержание в воде солей (приблизленно сухой остаток);
- 3) рН воды;
- 4) температура воды.

Гидратную щёлочность воды OH^- (ммоль_э/кг) находят по номограмме, приведенной на рис. П 2.1.* Линейкой соединяют деление на шкале 1 (температура воды) с делением на шкале 5 (общее солесодержание). Отмечают точку пересечения прямой 1 с немой шкалой 2, затем эту точку соединяют прямой с величиной рН воды на шкале 4. На пересечении прямой 2 со шкалой 3 находят искомую величину гидратной щёлочности воды.

Перед определением карбонатной и гидрокарбонатной щёлочности предварительно находят их сумму N (ммоль_э/кг) по формуле $N = \text{Щ}_{\text{ГК}} + \text{Щ}_{\text{К}}$. По номограмме (рис. П 2.2) вычисляют вспомогательную величину S. Для этого соединяют линейкой деления на шкалах 1 и 5, соответствующие солесодержанию и температуре воды, и отмечают точку пересечения прямой 1 с немой шкалой 4. Полученную точку соединяют с точкой, обозначающей величину рН на шкале 2, и на пересечении прямой 2 со шкалой 3 находят величину S. Затем на рис. П 1.3 соединяют линейкой значение S на шкале 1 со значением N на шкале 3 и на пересечении прямой со шкалой 2 находят искомую величину гидрокарбонатной щёлочности. Далее соединяют значение на шкале 3 с найденной ранее величиной S на шкале 5. Пересечение прямой со шкалой 4 дает искомую величину карбонатной щёлочности.

* На номограммах концентрация выражена в мг-экв/кг, что соответствует современному написанию: ммоль_э/кг

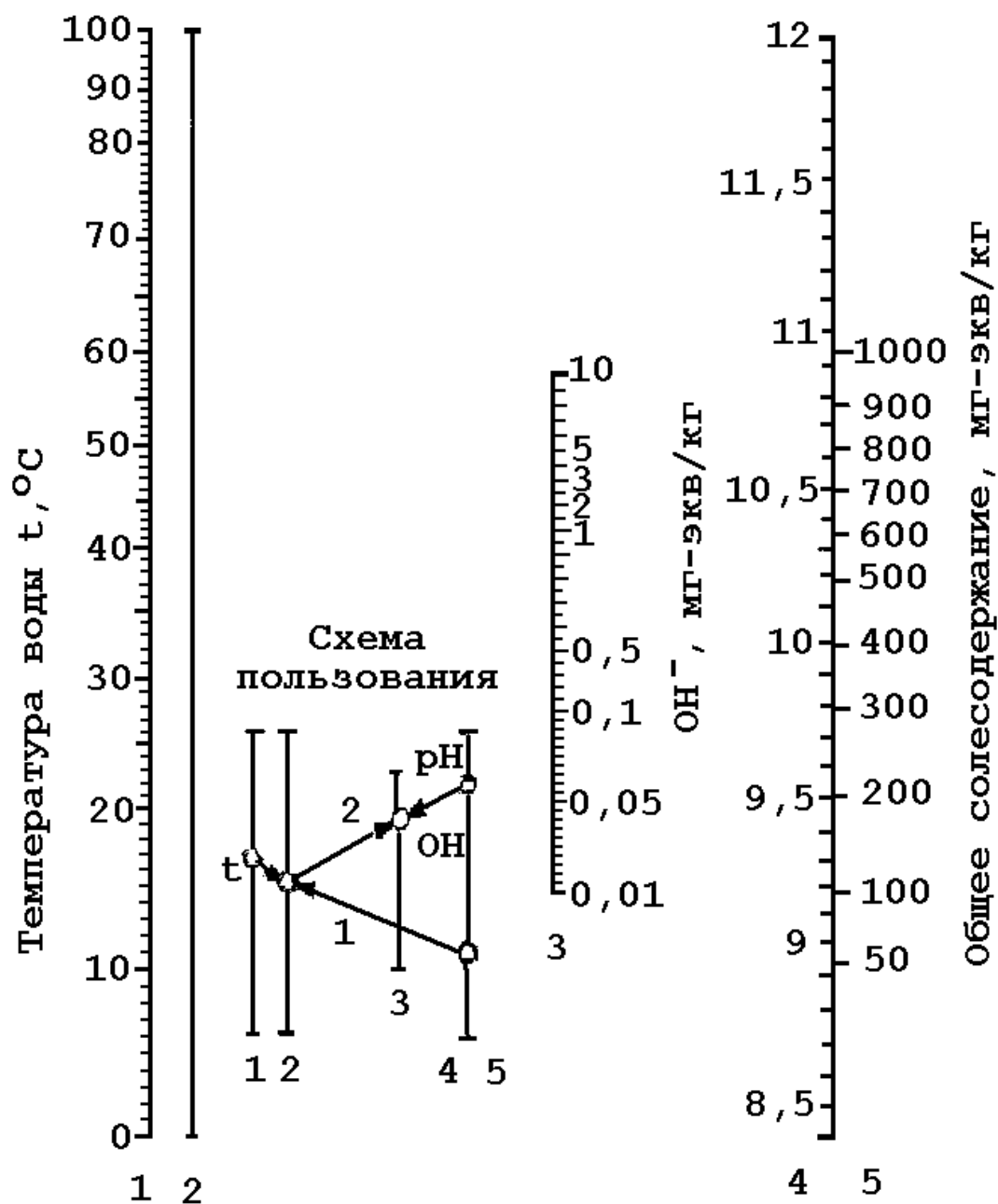


Рис. П 2.1. Номограмма для определения гидратной щёлочности воды:
 1 - температура; 2 - немая шкала; 3 - общая щёлочность; 4 - рН;
 5 - общее солесодержание

Для приближенных расчетов можно принимать $\text{Щ}_{\text{ГК}} \approx \text{Щ}_{\text{О}}$.

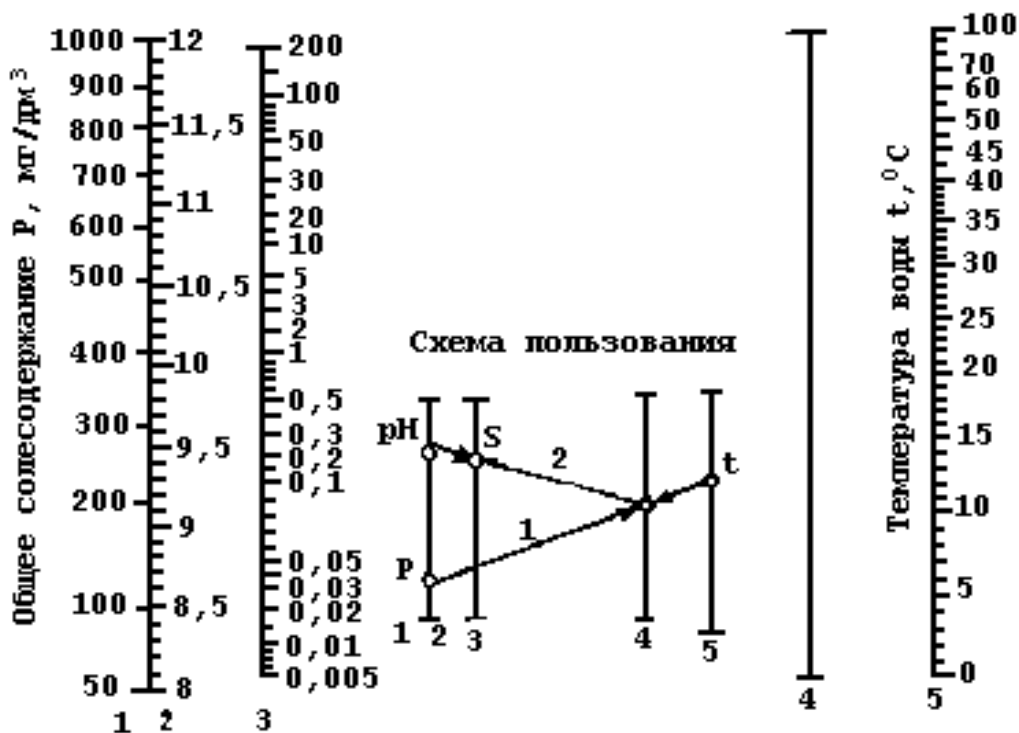


Рис. П 2.2. Номограмма для определения вспомогательной величины S:
 1 - содержание; 2 - pH; 3 - S; 4 - пустая шкала; 5 - температура

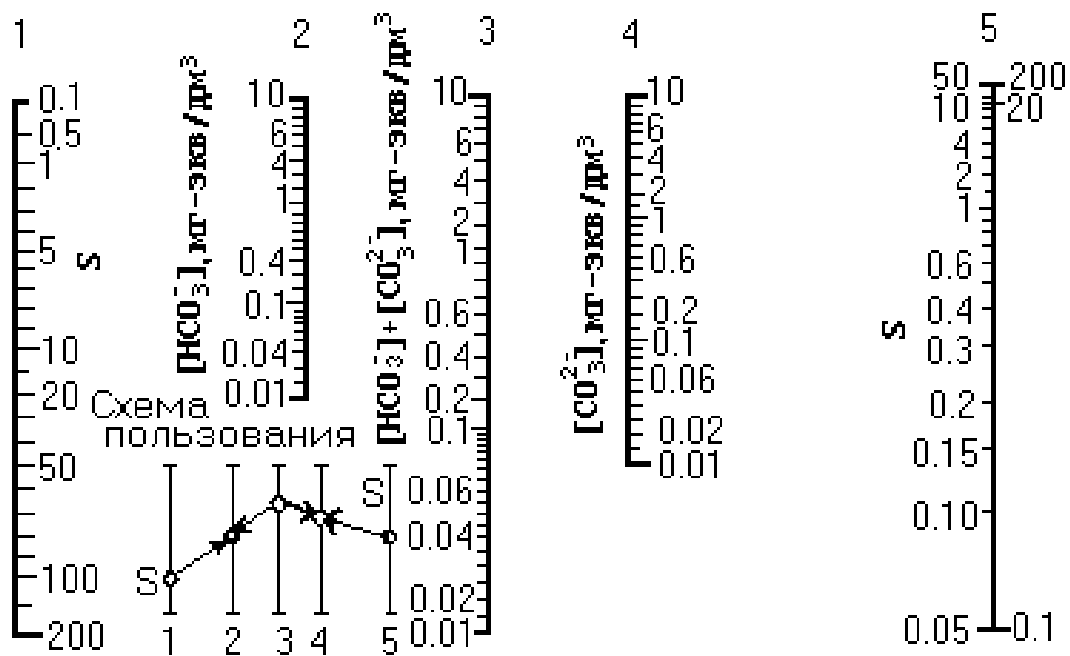


Рис. П 2.3. Номограмма для определения гидрокарбонатной и карбонатной щёлочности воды:
 1,5 - S; 2 - Щ_{ГК}; 3 - N=[HCO₃⁻]+[CO₃²⁻]; 4 - Щ_К

**Задачи для текущего контроля знаний по расчету показателей
качества воды**

П 3.1. Задачи на определение щёлочности воды (табл. П 3.1)

Для определения общей щёлочности воды Щ_0 (ммоль_э/кг) или гидратной щёлочности воды $\text{Щ}_{\text{фф}}$ (ммоль_э/кг), если объем пробы воды на анализ составляет $V_{\text{пр}}$ (см³), на титрование расходуется определённое количество кислоты $V_{\text{т}}$ (см³) с концентрацией $C_{\text{т}}$ (моль_э/дм³). Определить:

- общую щёлочность (1.1-1.4; 1.17-1.20), гидратную щёлочность (1.1-1.4; 1.13-1.20), содержание компонентов общей щёлочности (1.1-1.20);
- объём соляной кислоты, необходимый для проведения анализа (1.5-1.16), содержание компонентов общей щёлочности (1.1-1.20).

Таблица П 3.1

Вариант	$V_{\text{пр}}$, см ³	$C_{\text{т}}$, моль _э / дм ³	$V_{\text{т}}$ (Щ_0), см ³	$V_{\text{т}}$ ($\text{Щ}_{\text{ф}}$), см ³	Величина показателя качества воды, ммоль _э /дм ³				
					Щ_0	$\text{Щ}_{\text{ф}}$	CO_3^{2-}	OH^-	HCO_3^-
1.1	20	0,1	1,19	0	x	x	x	x	x
1.2	20	0,1	0,62	0	x	x	x	x	x
1.3	20	0,1	0,32	0,32	x	x	x	x	x
1.4	20	0,1	0,41	0,41	x	x	x	x	x
1.5	20	0,1	x	x	6,22	2,70	x	x	x
1.6	20	0,1	x	x	6,22	2,57	x	x	x
1.7	20	0,1	x	x	5,00	2,72	x	x	x
1.8	20	0,1	x	x	4,20	4,20	x	x	x
1.9	20	0,1	x	x	3,40	3,40	x	x	x
1.10	20	0,1	x	x	8,60	0	x	x	x
1.11	20	0,1	x	x	8,20	4,10	x	x	x
1.12	20	0,1	x	x	5,20	3,80	x	x	x
1.13	10	0,1	x	0	24,10	x	x	x	x
1.14	20	0,01	x	0	0,77	x	x	x	x
1.15	20	0,1	x	0	3,40	x	x	x	x
1.16	20	0,01	x	0	0,05	x	x	x	x
1.17	20	0,1	12,35	0	x	x	x	x	x
1.18	10	0,1	2,50	0	x	x	x	x	x
1.19	20	0,1	0,68	0	x	x	x	x	x
1.20	20	0,1	1,54	0	x	x	x	x	x

П 3. 2. Задачи на определение жёсткости воды (табл. П 3.2)

В воде присутствуют примеси, содержание которых известно ($C_{\text{прим}}$, мг/кг). Рассчитать величину заданного показателя качества воды, среди которых: солесодержание ($C_{\text{сол}}$, мг/кг), содержание хлорид - ионов ($C_{\text{Cl-}}$, мг/кг), жёсткость общая, кальциевая, магниевая, карбонатная, некарбонатная и щёлочность общая ($J_{\text{о}}$, J_{Ca} , J_{Mg} , $J_{\text{к}}$, $J_{\text{нк}}$, $\text{Щ}_{\text{о}}$, ммоль₃/кг).

Таблица П 3.2

Вариант	Наименование примеси	$C_{\text{прим}}$	$C_{\text{сол}}$	$C_{\text{Cl-}}$	$J_{\text{о}}$	J_{Ca}	J_{Mg}	$J_{\text{к}}$	$J_{\text{нк}}$	$\text{Щ}_{\text{о}}$
		мг/кг			ммоль ₃ /кг					
2.1	NaCl CaCl ₂ MgSO ₄	117 5,6 24,8	x	x	x	x	x	-	-	-
2.2	NaCl Ca(HCO ₃) ₂ Mg(HCO ₃) ₂	29,8 80,1 36,5	x	-	x	x	x	-	-	x
2.3	Na ₂ SO ₄ Mg(HCO ₃) ₂ MgSO ₄	21,5 109,5 24,2	x	-	x	-	-	x	x	x
2.4	MgCl ₂ CaSO ₄ CaCl ₂	4,7 13,6 5,6	x	x	x	x	x	-	-	-
2.5	NaCl CaCl ₂ MgCl ₂	2,9 0,055 0,06	x	x	x	x	x	-	-	-
2.6	Ca(HCO ₃) ₂ NaCl Mg(HCO ₃) ₂	116,2 5,8 18,3	x	-	x	x	x	x	-	x
2.7	NaCl CaCl ₂ MgCl ₂	17,6 27,8 4,7	x	x	x	x	x	-	-	-
2.8	NaCl CaCl ₂ Ca(HCO ₃) ₂	15,8 0,014 88,6	x	x	x	-	-	x	x	x
2.9	NaCl Mg(HCO ₃) ₂ Ca(HCO ₃) ₂	5,8 8,3 40,5	x	x	x	x	x	-	-	x

Окончание табл. П 3.2

Вариант	Наименование примеси	С _{прим}	С _{сол}	С _{Cl-}	Ж _о	Ж _{Ca}	Ж _{Mg}	Ж _к	Ж _{нк}	Щ _о
		МГ/КГ			ММОЛЬ ₃ /КГ					
2.10	Ca(HCO ₃) ₂ Na ₂ SO ₄ Mg(HCO ₃) ₂	20,3 8,6 73,0	x	-	x	x	x	-	-	x
2.11	CaCl ₂ MgSO ₄ NaCl	0,006 0,006 5,9	x	x	x	x	x	-	-	-
2.12	CaSO ₄ MgCl ₂ CaCl ₂	0,034 0,048 0,042	x	x	x	x	x	-	-	-
2.13	CaCl ₂ Mg(HCO ₃) ₂ Ca(HCO ₃) ₂	18,5 73,0 110,0	x	-	x	-	-	x	x	x
2.14	NaCl CaCl ₂ MgSO ₄	20 0,028 0,060	x	x	x	x	x	-	-	-
2.15	NaCl CaCl ₂ MgSO ₄	7,5 0,028 0,030	x	x	x	x	x	-	-	-
2.16	MgCl ₂ CaCl ₂ Ca(HCO ₃) ₂	153 27,8 24,4	x	-	x	-	-	x	x	x
2.17	NaCl CaCl ₂ MgSO ₄	88,0 2,8 24,4	x	x	x	x	x	-	-	-
2.18	NaCl Ca(HCO ₃) ₂ MgCl ₂	58,5 40,0 11,8	x	-	x	-	-	x	x	x
2.19	CaCl ₂ NaCl MgSO ₄	0,021 9,8 0,045	x	x	x	x	x	-	-	-
2.20	NaCl CaCl ₂ MgSO ₄	23,4 0,014 0,030	x	x	x	x	x	-	-	-

П 3. 3. Задачи на определение рН воды (табл. П 3.3)

Определить рН среды, если в объеме раствора $V_{\text{р-ра}}$ (кг) содержится m (г) соответствующего реагента (3.1-3.8; 3.16-3.20).

Найти массу реагента m (г) зная величину рН и объем раствора $V_{\text{р-ра}}$ (кг) (3.9-3.10; 3.12-3.15).

Определить концентрацию раствора C (г/кг) по величине рН (3.11).

Таблица П.3.3

Вариант	Реагент	$V_{\text{р-ра}}$, кг	m , г	рН	C , г/кг
3.1	LiOH	0,2	0,48	x	
3.2	NaOH	10,0	4,0	x	
3.3	H ₂ SO ₄	20,0	98,0	x	
3.4	LiOH	10000	2,4	x	
3.5	KOH	3000	16,8	x	
3.6	HNO ₃	0,1	0,63	x	
3.7	HCl	2,0	0,072	x	
3.8	H ₂ SO ₄	4000	0,196	x	
3.9	NaOH	10,0	x	11,0	
3.10	NaOH	5,0	x	13,0	
3.11	H ₂ SO ₄			2,0	x
3.12	KOH	0,2	x	11,0	
3.13	NaOH	5000	x	9,0	
3.14	HCl	2,0	x	4,0	
3.15	HNO ₃	0,1	x	1,0	
3.16	LiOH	0,2	2,4	x	
3.17	NaOH	1,0	4,0	x	
3.18	H ₂ SO ₄	0,2	9,8	x	
3.19	LiOH	1000	2,4	x	
3.20	KOH	3000	1,68	x	

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ЧАСТЬ 1. ПРИРОДНАЯ ВОДА - СОСТАВ И СВОЙСТВА.....	4
1.1. Назначение природной воды в целлюлозно-бумажной промышленности и в теплоэнергетике.....	4
1.2. Классификация природных вод и показателей качества воды.....	6
ЧАСТЬ 2. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ВОДЫ.....	9
2.1. Классификация методов обработки воды.....	9
2.2. Методы обработки воды.....	9
2.2.1. Термическое умягчение воды.....	9
2.2.2. Реагентные методы обработки воды.....	12
2.2.2.1. Известкование воды.....	12
2.2.2.2. Известково-содовый метод умягчения воды.....	12
2.2.2.3. Натронно-содовый метод умягчения воды.....	14
2.2.2.4. Фосфатный метод умягчения воды.....	14
2.2.2.5. Магнезиальное обескремнивание воды.....	15
2.2.2.6. Удаление примесей методом коагуляции.....	16
2.2.3. Сорбционная очистка воды с использованием ионитов.....	22
2.3. Выбор метода обработки воды.....	24
ЧАСТЬ 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....	26
3.1. Лабораторная работа № 1. Термическое умягчение воды.....	26
3.1.1. Методы определения жёсткости воды.....	26
3.1.2. Определение общей жёсткости воды.....	27
3.1.3. Определение кальциевой жёсткости воды.....	28
3.1.4. Определение карбонатной (временной) жёсткости воды.....	28

3.1.5. Процесс термического умягчения воды.....	29
3.2. Лабораторная работа № 2. Умягчение воды известково-содовым методом.....	30
3.2.1. Экспериментальное определение дозы извести.....	30
3.2.2. Экспериментальное определение дозы соды.....	32
3.2.3. Практическое умягчение воды известково-содовым методом.....	35
3.3. Лабораторная работа №3. Магнезиальное обескремнивание воды.....	35
3.3.1. Методика фотометрического определения содержания кремния с молибдатом аммония.....	35
3.3.2. Удаление соединений кремния в процессе реагентной обработки.....	36
3.4. Лабораторная работа № 4. Обесцвечивание воды методом коагуляции	38
3.4.1. Факторы, влияющие на процесс коагуляции.....	38
3.4.2. Определение цветности воды.....	39
3.4.3. Определение концентрации взвешенных веществ.....	40
3.4.4. Определение активной реакции воды.....	40
3.4.5. Определение щёлочности воды.....	43
3.4.5.1. Типы щелочности воды.....	43
3.4.5.2. Определение общей щёлочности.....	44
3.4.5.3. Определение гидратной щёлочности.....	45
3.4.6. Определение оптимальных доз коагулянтов и влияние известкования воды на процесс коагуляции.....	47
3.4.7. Практическое проведение коагуляции.....	52
3.4.7.1. Факторы, влияющие на процесс коагуляции.....	52
3.4.7.2. Способы определения содержания органических веществ в природной воде.....	53
3.4.7.3. Влияние кислотности воды на процесс коагуляции.....	55
3.5. Лабораторная работа № 5. Обезжелезивание воды	56
3.5.1. Соединения железа в природных водах.....	56

3.5.2. Методика фотометрического определения содержания железа с сульфосалициловой кислотой.....	57
3.5.3. Удаление железа из воды сорбционным методом.....	59
3.6. Лабораторная работа № 6. Умягчение воды с использованием ионитов.....	60
3.6.1. Катионитная обработка воды.....	60
3.6.2. Определение обменной емкости ионита.....	61
3.7. Лабораторная работа № 7. Ионитное обессоливание воды	63
3.7.1. Процесс двухступенчатого ионирования.	63
3.7.2. Методика определения хлоридов argentометрическим методом.....	65
3.7.3. Практическое проведение обессоливания воды.....	66
Библиографический список.....	67
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	68
Приложение 1. Определение концентрации угольной кислоты.....	68
П 1.1. Определение свободной угольной кислоты по номограмме.....	68
П 1.2. Определение агрессивной угольной кислоты методом расчета.....	70
П. 1.3. Определение агрессивной угольной кислоты по номограмме.....	72
Приложение 2. Определение гидратной, карбонатной и гидрокарбонатной щёлочности по номограммам	75
Приложение 3. Задачи для текущего контроля знаний по расчету показателей качества воды.....	78
П. 3.1. Задачи на определение щёлочности воды.....	78
П 3.2. Задачи на определение жёсткости воды.....	79
П 3.3. Задачи на определение рН воды.....	81

Учебное издание

Алексей Алексеевич Комиссаренков

Галина Федоровна Пругло

Валентин Александрович Фёдоров

Олеся Вячеславовна Фёдорова

ОСНОВЫ ВОДОПОДГОТОВКИ
В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
И ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн.редактор Л.Я Титова

Темплан 2012, поз. 81

Подп. к печати 17.10.12. Формат 60X84/16

Бумага тип.№1. Печать офсетная Уч.- изд. л. 5,5; усл. печ. л. 5,5.

Изд. 81. Тираж 150 экз. Цена «С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.