

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Емельянов Сергей Геннадьевич

Должность: ректор

Дата подписания: 25.09.2022 14:10:24

Уникальный программный ключ:

9ba7d3e34c012eba476ffd2d064cf2781953be730df2374d16f3c0ce536f0fc6

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Курский государственный технический университет»

Кафедра общей и неорганической химии

ХИМИЯ ВОДЫ И МИКРОБИОЛОГИЯ

Методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе студентов специальности 270112 «Водоснабжение и водоотведение»

Курск 2009

УДК 540

Составители: Е.А. Фатьянова

Рецензент

кандидат химических наук, доцент *В.С. Мальцева*

Химия воды и микробиология [Текст]: Методические указания для практических занятий и самостоятельной работы студентов специальности 270112 «Водоснабжение и водоотведение»/Курск, гос. техн. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. Курск, 2009, 35с.: прилож. Библиогр.: с. 33.

Излагаются краткие теоретические сведения по дисциплине «Химия воды и микробиология», рассматриваются примеры задач и упражнений, приводятся задания для самостоятельной и индивидуальной работы студентов.

Предназначены для студентов специальности 270112.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16.

Усл.печ.л. Учс.-изд.л.

Тираж 100 экз. Заказ. Бесплатно.

Курский государственный технический университет.

Издательско-полиграфический центр Курского государственного технического университета. 305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Произведение растворимости трудно растворимых электролитов	4
<i>Задания для самостоятельного решения</i>	5
рН водно-дисперсных систем. Гидролиз солей	6
<i>Задания для самостоятельного решения</i>	10
Окисляемость воды. ХПК. БПК	10
<i>Задания для самостоятельного решения</i>	14
Коагулирование коллоидных примесей воды	14
<i>Задания для самостоятельного решения</i>	18
Жесткость воды и способы её устранения	19
<i>Задания для самостоятельного решения</i>	25
Дегазация воды	26
<i>Задания для самостоятельного решения</i>	28
Определение стабильности и агрессивности воды	28
<i>Задания для самостоятельного решения</i>	32
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	33
ПРИЛОЖЕНИЕ	35

творе, если осаждение ведется содой, взятой а) в эквивалентном количестве по Mg^{2+} ; б) в избытке против эквивалентного на 1 моль-экв/л? ($IP(MgCO_3) = 2,0 \cdot 10^{-4}$)

Решение

Уравнение диссоциации карбоната магния: $MgCO_3 = Mg^{2+} + CO_3^{2-}$.
 $IP = [Mg^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$

а) Согласно уравнению реакции $[Mg^{2+}] = [CO_3^{2-}] = \sqrt{IP}$.

$$[Mg^{2+}] = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Находим массу ионов магния в 1 литре раствора:

$$m(Mg^{2+}) = [Mg^{2+}] \cdot M(Mg^{2+}), m(Mg^{2+}) = 1,41 \cdot 10^{-2} \cdot 24 = 344 \text{ мг/л.}$$

б) Концентрация карбонат – ионов складывается из равновесной концентрации и избыточной ионов CO_3^{2-} . Равновесная концентрация определения в пункте а): $[CO_3^{2-}]_{РАВН.} = 0,0141$ моль/л.

Переведём эквивалентную концентрацию карбонат – ионов (1 моль-экв/л) в молярную: $[CO_3^{2-}]_{ИЗБ} = [CO_3^{2-}]_{ЭКВ} \cdot f_{Э}$.

$$f_{Э}(CO_3^{2-}) = \frac{1}{2} \quad [CO_3^{2-}]_{ИЗБ} = 1 \cdot 0,5 = 0,5 \text{ моль/л}$$

Определяем концентрацию всех ионов CO_3^{2-} в растворе:

$$[CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}]_{РАВН.} + [CO_3^{2-}]_{ИЗБ}; [CO_3^{2-}] = 0,5141 \text{ моль/л.}$$

Находим концентрацию ионов магния: $[Mg^{2+}] = IP / [CO_3^{2-}]$

$$[Mg^{2+}] = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л или } 9,5 \text{ мг/л.}$$

Таким образом, остаточная концентрации ионов Mg^{2+} меньше в избытке осадителя.

Задания для самостоятельного решения

1. Насыщенный при комнатной температуре раствор $PbSO_4$ объёмом 3 л содержит 0,132 г соли. Вычислите произведение растворимости $PbSO_4$.

2. Определите концентрацию ионов Cu^{2+} в насыщенном растворе $CuCO_3$, содержащем K_2CO_3 в количестве 0,001 моль/л. Степень диссоциации K_2CO_3 равна 98%. ($IP(CuCO_3) = 2,36 \cdot 10^{-10}$)

3. Рассчитайте pH насыщенного раствора $Ca(OH)_2$. $IP(Ca(OH)_2) = 5,47 \cdot 10^{-6}$.

4. $IP(CaSO_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$. Выпадет ли осадок $CaSO_4$ при смешивании равных объёмов 0,002 М $CaCl_2$ и 0,002 М Na_2SO_4 ?

5. Вычислите растворимость $BaSO_4$ в 0,1 М растворе $BaCl_2$. ($IP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$)

6. Оптимальная для здоровья человека концентрация ионов F^-

в питьевой воде составляет 1,25 мг/л. Будет ли пригодна для питьевых целей вода, прошедшая очистку от фторид-ионов осаждением фторида кальция (без избытка ионов кальция).

7. $PP(Ag_2CrO_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$, $PP(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Какая соль более растворима в воде? Подтвердите Ваше решение расчётами.

рН ВОДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Для воды и водных растворов произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов является величиной постоянной при данной температуре. Эта величина называется **ионным произведением** воды (K_w): $K_w = [H^+][OH^-]$,

где $[H^+]$, $[OH^-]$ – равновесные концентрации ионов водорода и гидроксид ионов, моль/л.

При $22^\circ C$ $K_w = 10^{-14}$. В нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$; в кислой среде $[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] > 10^{-7}$; в щелочной среде $[H^+] < [OH^-]$, $[H^+] < 10^{-7}$.

Кислотность и щёлочность среды принято выражать через водородный показатель рН или гидроксильный показатель рОН:

$$pH = -\lg [H^+], \quad pOH = -\lg [OH^-].$$

Из величины K_w следует, что $pH + pOH = 14$.

Изменение рН природных и сточных вод происходит в результате растворения в них кислот, оснований или солей, подвергающихся гидролизу.

Концентрация катионов водорода или гидроксид-ионов при растворении сильных кислот или оснований определяется их исходной концентрацией и рассчитывается по уравнению реакции диссоциации.

Пример 2

Определите рН 0,1 М раствора NaOH.

Решение.

Согласно уравнению диссоциации гидроксида натрия из 0,01 моль NaOH образуется 0,01 моль ионов OH^- : $NaOH = Na^+ + OH^-$. $pOH = -\lg[OH^-]$. $pOH = 2$.

$$pH = 14 - pOH, \quad pH = 14 - 2 = 12.$$

Концентрация катионов водорода или гидроксид-ионов при

растворении слабых кислот или оснований определяется их исходной концентрацией и степенью диссоциации (α) или константой диссоциации (K_d).

Так, концентрация H^+ в растворе слабой кислоты (например, $HClO$, $HClO = H^+ + ClO^-$) определяется по формулам:

$$[H^+] = \alpha \cdot C_{исх.} \quad \text{или} \quad [H^+] = \sqrt{K_d \cdot C_{исх.}}$$

где α – степень диссоциации; K_d – константа диссоциации электролита; $C_{исх.}$ – исходная концентрация электролита.

Так, концентрация OH^- в растворе слабого основания (например, NH_4OH , $NH_4OH = NH_4^+ + OH^-$) определяется по формулам:

$$[OH^-] = \alpha \cdot C_{исх.} \quad \text{или} \quad [OH^-] = \sqrt{K_d \cdot C_{исх.}}$$

Пример 3

Определите pH 0,01 М раствора NH_4OH . ($K_d = 1,79 \cdot 10^{-5}$)

Решение.

Концентрацию гидроксид-ионов определяем по формуле $[OH^-] = \sqrt{K_d \cdot C_{исх.}}$, $[OH^-] = \sqrt{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 4,23 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Находим гидроксильный показатель. $pOH = -\lg[OH^-]$,

$$pOH = -\lg(4,23 \cdot 10^{-4}) = 3,37.$$

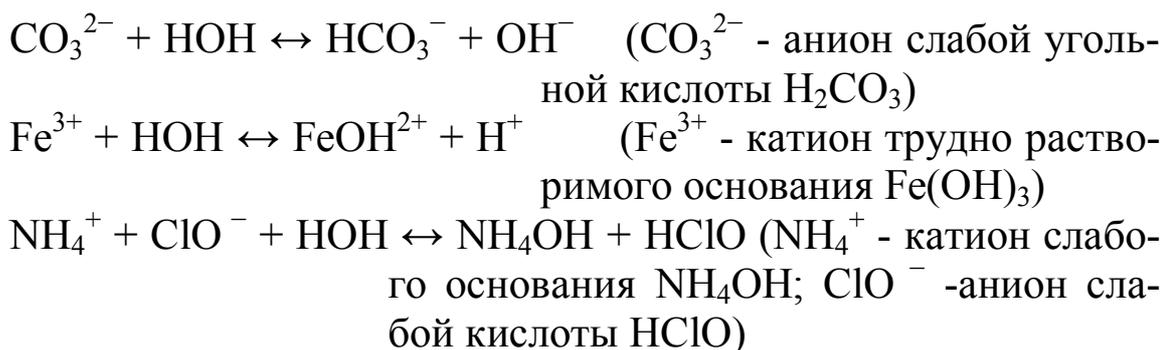
Находим pH как $pH = 14 - pOH$, $pH = 14 - 3,37 = 10,63$.

Химическое взаимодействие между каким-либо веществом и ионами воды, в результате которого происходит смещение равновесия диссоциации воды, называют **гидролизом**.

Реакции гидролиза, являясь в основном обратимыми, подчиняются законам химического равновесия.

При гидролизе солей в реакцию с ионами воды вступают анионы слабых кислот или катионы слабых оснований, давая слабо диссоциирующие или трудно растворимые соединения, в результате чего происходит смещение ионного равновесия диссоциации воды.

Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются **по аниону**. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием, гидролизуются **по катиону**. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются **по катиону и аниону**.



В результате такого взаимодействия раствор соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, имеет $\text{pH} > 7$; раствор соли, образованный слабым основанием и сильной кислотой, имеет $\text{pH} < 7$. В растворе соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, pH определяется более сильным электролитом - кислотой или основанием.

Количественно процесс гидролиза характеризуется *степенью гидролиза* (β) и *константой гидролиза* (K_{Γ}). Степень гидролиза – это отношение концентрации гидролизовавшихся частиц к исходной концентрации этих частиц.

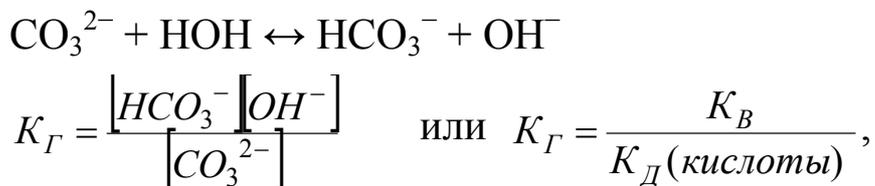
$$\beta = C_{\text{гидр.}} / C_{\text{исх.}}$$

где $C_{\text{гидр.}}$ - концентрация гидролизовавшихся частиц, моль/л;

$C_{\text{исх.}}$ - исходная концентрация этих частиц, моль/л.

Степень гидролиза зависит а) от природы растворенного вещества, б) от температуры (с увеличением температуры степень гидролиза растет), в) от концентрации (с уменьшением концентрации степень гидролиза растет). Константа гидролиза зависит от природы растворенного вещества и от температуры.

1. Константа гидролиза соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, по I ступени имеет вид:



где $K_{\text{В}}$ – ионное произведение воды; $K_{\text{Д}}(\text{кислоты})$ – константа диссоциации слабой кислоты по последней ступени.

Концентрация ионов OH^- определяется по формуле:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_{\text{исх.}}}$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация соли.

2. Константа гидролиза соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, по I ступени имеет вид:



$$K_{Г} = \frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]} \quad \text{или} \quad K_{Г} = \frac{K_{В}}{K_{Д}(\text{основания})},$$

где $K_{В}$ – ионное произведение воды; $K_{Д}(\text{основания})$ – константа диссоциации слабого основания по последней ступени.

Концентрация ионов H^+ определяется по формуле:

$$[H^+] = \sqrt{K_{гидр.} \cdot C_{исх.}},$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация соли.

3. Константа гидролиза соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, имеет вид:



$$K_{Г} = \frac{K_{В}}{K_{Д}(\text{кислоты}) \cdot K_{Д}(\text{основания})},$$

где $K_{В}$ – ионное произведение воды; $K_{Д}(\text{кислоты})$ – константа диссоциации слабой кислоты по последней ступени; $K_{Д}(\text{основания})$ – константа диссоциации слабого основания по последней ступени.

Концентрация ионов H^+ определяется по формуле:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{В} \cdot K_{Д}(\text{кислоты})}{K_{Д}(\text{основания})}}.$$

Константа гидролиза и степень гидролиза связаны соотношением (закон Оствальда):

$$K_{Г} = \frac{\beta^2 \cdot C_{исх.}}{1 - \beta}, \text{ считая, что значения } \beta \text{ приближаются к нулю, } (1 - \beta)$$

стремятся к 1. Значит, расчёты можно проводить по формуле:

$$K_{Г} = \beta^2 \cdot C_{исх.}.$$

Пример 4

Рассчитайте $K_{гидр.}$ и pH 1 М раствора Na_2CO_3 при $22^{\circ}C$.

Решение

Гидролиз Na_2CO_3 в основном протекает по I ступени:



Определяем $K_{\text{гидр. карбоната натрия}}$ по I ступени ($K_{\text{B}} = 10^{-14}$, $K_{\text{д2}} (\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,69 \cdot 10^{-11}$).

$$K_{\text{Г}} = \frac{K_{\text{B}}}{K_{\text{д}}(\text{основания})} \quad K_{\text{Г}} = \frac{10^{-14}}{4,69 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4}.$$

Находим $[\text{OH}^-]$: $[\text{OH}^-] = \sqrt{2,13 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 1,46 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Определяем pOH , $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$; $\text{pOH} = -\lg(1,46 \cdot 10^{-2}) = 1,84$.

$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$, $\text{pH} = 12,16$.

Задания для самостоятельного решения

1. Какой цвет примет 0,1 М раствор соли MgCl_2 при добавлении метилового оранжевого, если для этого индикатора переход окраски от розовой к жёлтой лежит в интервале pH от 3,1 до 4,5 (в области перехода цвет оранжевый)? Ответ подтвердить расчетом. ($K_{\text{д II}} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 2,63 \cdot 10^{-3}$)

2. Можно ли обеспечить $\text{pH} = 10,8$ растворением Na_2HPO_4 , если растворимость этой соли 100 г/л. ($K_{\text{д I}} \text{H}_3\text{PO}_4 = 6,9 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{д II}} \text{H}_3\text{PO}_4 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{д III}} \text{H}_3\text{PO}_4 = 4,8 \cdot 10^{-13}$)

3. Составьте уравнения гидролиза в ионной и молекулярной формах FeSO_4 и K_2S . Укажите характер среды и значение pH (>7 или <7).

4. Составьте уравнения гидролиза в ионной и молекулярной формах NH_4ClO и $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$. Укажите характер среды и значение pH (>7 или <7).

5. pH раствора KClO равен 9. Определите концентрацию раствора соли, если $K_{\text{д}} (\text{HClO}) = 5,0 \cdot 10^{-5}$.

6. К 10 мл дистиллированной воды добавили 10 мл 0,4 н. раствора NaOH . Вычислите pH полученного раствора.

7. Сколько мл 36,23%-ного раствора HCl ($\rho = 1,18$ г/мл) следует взять для приготовления 2 л раствора с $\text{pH} = 1$?

ОКИСЛЯЕМОСТЬ ВОДЫ. ХПК. БПК

В зависимости от степени загрязнения вода содержит большие или меньшие количества веществ, окисляющиеся сильными окислителями (бихроматом, перманганатом калия). Количество ки-

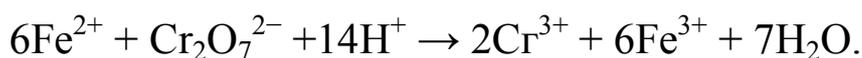
слорода, эквивалентное количеству расходуемого окислителя, называется окисляемостью воды. В зависимости от применяемого окислителя различают окисляемости: перманганатную, бихроматную. Окисляемость обусловлена наличием в воде органических (в основном составляющими гумус веществами) и неорганических (H_2S , SO_3^{2-} , Fe^{2+}) восстановителей.

Экспериментально окисляемость определяют 2 методами: *бихроматным* (окислитель $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и *перманганатным* (окислитель KMnO_4).

Наиболее полное окисление органических веществ, содержащихся в пробе воды, достигается при использовании бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в качестве окислителя. Бихроматную окисляемость часто называют «*химическим потреблением кислорода - ХПК*». Его применяют также для определения окисляемости тех вод, где окисляемость превышает 100 мг $\text{O}_2/\text{л}$. Для анализа более чистых вод используют перманганатный метод Кубеля.

В бихроматном методе используют способ титрования по остатку. К пробе воды добавляю серную кислоту и точно измеренный объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, взятый в избытке. При окислении примесей в воде бихромат восстанавливается согласно уравнению: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$.

Непрореагировавший бихромат оттитровывают раствором соли Мора ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$):



ХПК определяют по формуле:

$$\text{ХПК} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_{\text{H}} \cdot 8 \cdot 1000}{V(\text{воды})},$$

где V_1 - объем раствора соли железа в холостом опыте, мл;

V_2 - объем раствора соли железа в эксперименте, мл;

C_{H} - нормальность соли железа (II), моль экв/л;

8 - эквивалентная масса кислорода, г/моль экв;

$V(\text{воды})$ - объем пробы воды, мл;

1000 – коэффициент перевода граммы в миллиграммы.

Если нормальности растворов бихромата калия и соли Мора совпадают, при расчётах ХПК вместо концентрации соли железа можно учитывать концентрацию бихромата, а разницу $V_1 - V_2$

принимать за объём раствора $K_2Cr_2O_7$.

Перманганатный метод определения окисляемости воды проще и короче бихроматного метода. Он представляет собой обратное титрование. Восстановление перманганат-иона в сернокислой среде можно отразить уравнением: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$.

Избыток $KMnO_4$ восстанавливают щавелевой кислотой, вводимой в эквивалентном количестве к исходному перманганату: $2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$.

Не вступившая в реакцию щавелевая кислота оттитровывается раствором $KMnO_4$.

Перманганатная окисляемость рассчитывается по формуле:

$$\text{Окисляемость} = \frac{V \cdot C_H \cdot 8 \cdot 1000}{V(\text{воды})},$$

где V - объём $KMnO_4$, пошедший на титрование щавелевой кислоты, мл; C_H - нормальная концентрация раствора $KMnO_4$, моль экв/л; $V(\text{воды})$ - объём пробы воды, мл; 1000 - коэффициент перевода граммы в миллиграммы.

Пример 5

Определите ХПК сточной воды, если на титрование пробы воды, объёмом 10 мл, обработанной бихроматом калия, пошло 9,5 мл раствора соли Мора (0,12 н.). Известно, на холостой опыт пошло 10 мл раствора соли Мора той же концентрации.

Решение.

ХПК определяем:

$$XPK = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_H \cdot 8 \cdot 1000}{V(\text{воды})} \quad XPK = \frac{(10 - 9,5) \cdot 0,12 \cdot 8 \cdot 1000}{10} = 48 \text{ мг } O_2 / \text{л}$$

Резкое повышение окисляемости воды служит сигналом загрязнения источника воды бытовыми отходами. Вода считается пригодной для питья, если окисляемость не превышает 3 мг O_2 /л.

Биохимическое потребление кислорода (БПК) характеризуется количеством кислорода, расходуемого в определённый промежуток времени на разложение органических веществ, содержащихся в пробе воды, аэробными микроорганизмами. Эта величина служит для характеристики загрязнённости сточных вод органическими веществами.

Определяют БПК по уменьшению количеств кислорода или органических веществ, содержащихся в пробе. Для этого определяют содержание O_2 (или органических восстановителей) непосредственно после изъятия пробы воды и через определенное время.

Для определения растворённого кислорода используют *метод Винклера*. К пробе воды добавляют раствор соли марганца (II) и щелочной раствор йодида калия, образующийся при этом гидроксида марганца (II) окисляется растворенным в воде кислородом до гидроксида марганца (IV): $MnSO_4 + 2KOH \rightarrow Mn(OH)_2 + K_2SO_4$;
 $2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_4$.

При последующем добавлении к пробе раствора серной кислоты происходит образование йода в количестве, эквивалентном содержанию растворенного в воде кислорода: $Mn(OH)_4 + 2KJ + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + J_2 + K_2SO_4 + 4H_2O$. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия: $J_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaJ + Na_2S_4O_6$.

Содержание растворённого кислорода рассчитывают по формуле:

$$O_2, \text{ мг/л} = \frac{V \cdot C_H \cdot 8 \cdot 1000}{V(\text{воды})},$$

где V - объем раствора $Na_2S_2O_3$, мл, C_H - нормальная концентрация раствора $Na_2S_2O_3$, моль экв/л, $V(\text{воды})$ - объем пробы воды, мл; 1000 - коэффициент перевода граммы в миллиграммы.

Вторую пробу закрывают и оставляют на 2,3,5,10 или 20 суток, ее хранят при температуре 20 °С в темноте.

БПК определяют по формуле:

$$БПК = (O_2, \text{ мг/л})_1 - (O_2, \text{ мг/л})_2,$$

где $(O_2, \text{ мг/л})_1$ - концентрация кислорода в воде в момент изъятия пробы; $(O_2, \text{ мг/л})_2$ - концентрация кислорода в воде после выдерживания её без доступа воздуха.

В лабораторных условиях обычно определяют биохимическое потребление кислорода за 5 суток — БПК₅, другое его название стандартное БПК. БПК₂₀ принимается за полное (БПК_{полн}), т.к. считается, что полное окисление кислородом органических веществ заканчивается за 20 дней.

Если исследуемая сточная вода сильно загрязнена органиче-

скими веществами (предполагаемая величина БПК превышает 6 мг/л), рекомендуется предварительно её разбавить.

Окисляемость воды (ХПК и БПК) являются важной гигиенической характеристикой воды.

Задания для самостоятельного решения

1. Определите ХПК сточной воды, если на титрование пробы воды, объёмом 20 мл, обработанной бихроматом калия, пошло 17,5 мл раствора соли Мора (0,25 н.). Известно, на холостой опыт пошло 20 мл раствора соли Мора той же концентрации.

2. Определите ХПК сточной воды, если на титрование 20 мл воды, обработанной бихроматом калия, пошло 12,7 мл раствора соли Мора (0,25 н.). Известно, на холостой опыт пошло 20 мл раствора соли Мора той же концентрации.

3. Определите ХПК сточной воды, если на титрование 20 мл воды, обработанной бихроматом калия, пошло 17,8 мл раствора соли Мора (0,25 н.). Известно, на холостой опыт пошло 18,9 мл раствора соли Мора той же концентрации.

4. На окисление примесей, содержащихся в 20 мл воды, пошло 3,2 мл 0,25 н. раствора бихромата калия. Чему равно ХПК анализируемой воды?

5. Определите объём 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, необходимый для титрования 300 мл воды, содержащей 8,2 мг O_2 /л.

6. БПК₅ воды составляет 4,2 мг O_2 /л. Для определения концентрации растворённого кислорода после его расхода микроорганизмами на титрование 280 мл воды пошло 27 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия. Какова была концентрация в момент взятия пробы?

7. Какой объём 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, необходимый для титрования 220 мл воды, содержащей 10 мг O_2 /л.

8. Перманганатная окисляемость воды равна 4,8 мг O_2 /л. Какой объём 0,01 н. раствора перманганата калия, пойдёт на титрование 100 мл такой воды в кислой среде.

КОАГУЛИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ

Частицы дисперсной фазы в коллоидном состоянии имеют размер от 1 до 500 нм. Коллоидные частицы (мицеллы) имеют сложное строение. В частице различают *нейтральное ядро*, по-

верхность которого адсорбирует ионы, имеющие с ядром общие химические элементы. Эти ионы называются *потенциалообразующими*. Ионы, несущие противоположный потенциалообразующим заряд, называются *противоионами*. Они образуют два слоя, один, прочно связанный с ядром, другой, очень размытый слой - *диффузионный*. Слой потенциалообразующих ионов и часть противоионов составляют *адсорбционный слой*, вместе с ядром, образующий *гранулу*. Гранула несёт заряд. Мицелла электронейтральна.

Пример 6

Определите заряд гранулы золя AgBr, полученного смешиванием 250 мл 0,01 М раствора NaBr и 300 мл 0,006 М раствора AgNO₃. Составьте формулу мицеллы золя.

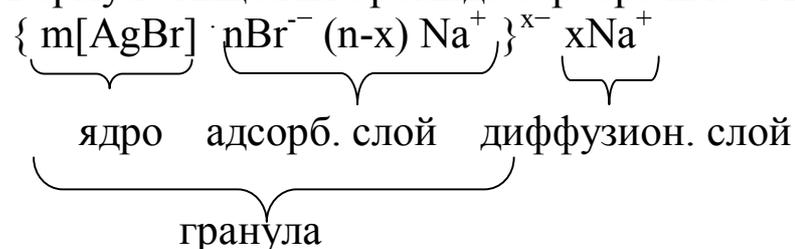
Решение

При смешивании растворов NaBr и AgNO₃ протекает реакция:

$$\text{NaBr} + \text{AgNO}_3 = \text{AgBr} + \text{NaNO}_3$$

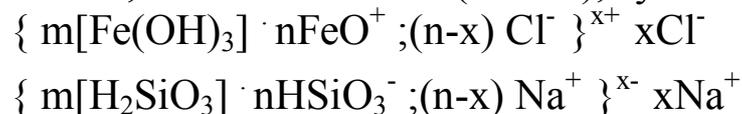
Определим количества NaBr и AgNO₃, участвующих в реакции:
 $n(\text{вещества}) = C \cdot V(\text{раствора})$; $n(\text{NaBr}) = 0,01 \cdot 0,25 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль;
 $n(\text{AgNO}_3) = 0,006 \cdot 0,3 = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль.

Согласно уравнению реакции 1 моль NaBr реагирует с 1 моль AgNO₃. Тогда по условию бромид натрия взят в избытке, ионы Br⁻ будут потенциалообразующими. Гранула имеет отрицательный заряд. Формула мицеллы бромида серебра имеет вид:



Br⁻ - потенциалообразующие ионы; Na⁺ - противоионы.

В природных и сточных водах могут содержаться коллоидные примеси, несущие, как правило, отрицательный заряд. В природных водах, например, в коллоидном состоянии находятся кремниевая кислота, алюмосиликаты (глины), гуматы и др.:



В обработанных водах могут дополнительно присутствовать в коллоидном состоянии CaCO₃, Mg(OH)₂ и др.

Наличие этих примесей нежелательно. Удаление их происхо-

дит в процессе **коагулирования** воды.

Вещества, введение которых в воду вызывает коагуляцию коллоидных частиц, называются **коагулянтами**. При коагулировании или коагуляция происходит слипание коллоидных частиц и выпадение их в осадок.

В качестве коагулянтов обычно применяют $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Эти соли гидролизуются по схеме: $Me^{n+} + HOH = MeOH^{n-1} + H^+$.

Гидролиз может проходить до образования основания. Получающиеся в результате гидролиза частицы обычно адсорбируют из раствора катионы и образуют гранулы, несущие в этом случае положительный заряд. При взаимодействии таких гранул с отрицательно заряженными гранулами коллоидных примесей воды происходит взаимная коагуляция частиц. Если в качестве коагулянта используется соль Fe (II), то необходимо предусмотреть возможность окисления Fe(II) до Fe(III). Окислителем обычно служит растворенный в воде кислород или хлор.

Наименьшую концентрацию электролита, вызывающую коагуляцию данного коллоида, называют **порогом коагуляции (γ)**, моль/л. Величина порога коагуляции при прочих равных условиях зависит от заряда коагулирующего иона

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 \approx 700 : 60 : 1,$$

где $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ — концентрация (моль/л) коагулирующих ионов с зарядом 1, 2, 3.

Пример 7

Пробное коагулирование золя хлорида серебра различными электролитами показало, что при прочих равных условиях порог коагуляции (ммоль/л) составляет для KNO_3 — 70, $Fe(NO_3)_3$ — 0,07, $Ba(NO_3)_2$ — 0,7, $Mg(NO_3)_2$ — 0,8. Какой знак заряда несёт гранула коллоидной частицы? Дайте примерную её формулу.

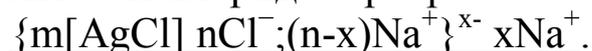
Решение

Хлорид серебра образуется в реакции: $Ag^+ + Cl^- = AgCl$. Например, при взаимодействии $AgNO_3$ и $NaCl$: $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$. Ядром мицеллы является трудно растворимый $AgCl$. Потенциалообразующими могут быть ионы серебра или хло-

рид-ионы. В первом случае гранула будет нести положительный заряд, во втором – отрицательный.

Добавленные электролиты - KNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - содержат одинаковый анион NO_3^- и катионы K^+ , Fe^{3+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} разной зарядности. Наименьший порог коагуляции у $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, коагуляцию золя вызывают ионы Fe^{3+} , значит, частицы золя хлорида серебра заряжены отрицательно.

Формула мицеллы золя хлорида серебра:



При коагулировании мутных природных вод взвешенные частицы захватываются в процессе слипания коллоидными частицами и выпадают совместно. Таким образом, при коагулировании повышается прозрачность и понижается цветность воды.

Доза безводного сульфата алюминия D_K (мг/л) для мутных вод рассчитывается по формуле:

$$D_K = 3,5 \cdot \sqrt{\text{Мутность, мг/л}}$$

Доза безводного сульфата алюминия D_K (мг/л) для цветных вод рассчитывается по формуле:

$$D_K = 4 \cdot \sqrt{\text{Цветность, град.}}$$

При нехватке природной щёлочности воду подщелачивают известью. Доза извести D_{CaO} (мг/л) определяется по формуле:

$$D_{\text{CaO}} = \left(\frac{D_K}{\text{Э}_K} - \text{Щ}_0 + 1 \right) \cdot \text{Э}_{\text{CaO}},$$

где Э_K – молярная масса эквивалента коагулянта, г/моль-экв; Э_{CaO} – молярная масса эквивалента извести, г/моль-экв; Щ_0 – общая щёлочность, ммоль-экв/л; 1 – избыток извести, моль-экв/л.

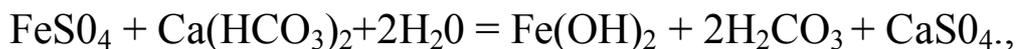
Пример 8

Коагулирование ведётся железным купоросом $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Доза его составляет 0,9 ммоль-экв/л. Щелочность воды обеспечивает глубокий гидролиз коагулянта. Перейдет ли весь коагулянт в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и будет ли обеспечен избыток растворенного кислорода в 1 мг/л, если при данной температуре в воде содержится 4 мг/л растворенного кислорода?

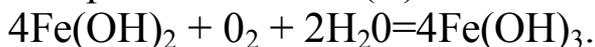
Решение.

Щёлочность в природной воде обеспечивается гидрокарбонатом кальция. При коагулировании железным купоросом протекают

процессы:



затем гидроксид железа (II) окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Переведём дозу коагулянта из количества эквивалентов в количество реальных частиц: $n = n_{\text{Э}} \cdot f_{\text{Э}}$; в 1 литре $n(\text{FeSO}_4) = 0,9 \cdot 1/2 = 0,45$ ммоль.

Согласно первому уравнению реакции из 0,45 ммоль FeSO_4 образуется 0,45 ммоль $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Из второго уравнения видно, что для окисления 0,45 ммоль $\text{Fe}(\text{OH})_2$ расходуется $0,45:4 = 0,1125$ ммоль O_2 ,

$$m(\text{O}_2) = 0,4532 = 3,6 \text{ мг.}$$

Избыток кислорода в коагулированной воде составляет $4 - 3,6 = 0,4$ мг/л. Избыток растворённого кислорода в 1 мг/л в коагулированной воде обеспечен не будет.

Задания для самостоятельного решения

1. Какой объём 0,006 н. AgNO_3 надо прибавить к 0,03 л 0,012 н. раствора KI , чтобы получить отрицательно заряженные частицы золя иодида серебра. Напишите формулу мицеллы.

2. Пробное коагулирование золя гидроксида алюминия различными электролитами показало, что при прочих условиях порог коагуляции [ммоль/л] составляет для NaCl ... 40, CaCl_2 ... 35, K_2SO_4 ... 0,6, Na_3PO_4 ... 0,02. Какой заряд несёт гранула коллоидной частицы? Напишите примерную формулу коллоидной частицы.

3. Для коагуляции различными электролитами золя гидроксида железа (III) определённой концентрации расходуется а) KCl - 12 ммоль, б) BaCl_2 - 11,8 ммоль; в) K_2SO_4 - 0,20 ммоль; г) MgSO_4 - 0,21 ммоль. Дайте примерную структуру мицеллы, если золь был получен из FeCl_3 .

4. Определить часовой расход алюминиевого коагулянта $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: производительность установки 120 т/ч, доза 50 мг/л. Исследуемый коагулянт содержит 60% безводного сульфата алюминия.

5. Определите дозу $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, если цветность воды составляет 60 град. Сколько грамм коагулянта потребуется для обработки 500 л воды?

6. Мутность воды составляет 20 мг/л. Сколько грамм восемна-

дцативодного сульфата алюминия потребуется для обработки 200 л воды?

7. Коагулирование ведётся $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Обрабатываемая вода содержит карбонатную жёсткость ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) 1,2 ммоль-экв/л. а) Необходимо ли дополнительно подщелачивать воду для протекания глубокого гидролиза, если расход коагулянта составляет 0,6 ммоль-экв/л. б) Как при этом изменится жёсткость коагулированной воды?

8. Коагулирование ведётся $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Щёлочность воды равна 1,2 ммоль-экв/л. Доза коагулянта 0,6 ммоль-экв/л. Какое количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в час потребуется для поддержания первоначального значения щёлочности, если производительность водоочистки 500т/ч?

9. Определите концентрацию (в мг/л) коагулянтов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeCl_3 , снижающих щёлочность коагулируемой воды на 0,6 ммоль-экв/л.

10. Определить дозу извести при коагуляции с подщелачиванием, если доза коагулянта 142,5 мг/л безводного $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а щёлочность исходной воды- 1,5 ммоль-экв/л.

ЖЁСТКОСТЬ ВОДЫ И СПОСОБЫ ЕЁ УСТРАНЕНИЯ

Жёсткость воды – это свойства воды, обусловленные содержанием в ней растворимых солей магния и кальция.

Различают общую, временную, постоянную, карбонатную и некарбонатную жёсткости.

Общей жёсткостью называют суммарную концентрацию ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} в воде, выраженная в ммоль-экв/л.

Временная жёсткость – часть общей жёсткости, которая устраняется кипячением при атмосферном давлении. Она равна разности между общей и постоянной жёсткостью.

Постоянная жёсткость – часть общей жёсткости, остающаяся после кипячения.

Карбонатная жёсткость – часть общей жёсткости, эквивалентная концентрации карбонатов и гидрокарбонатов кальция и магния. Карбонатная жёсткость складывается из устраняемой кипячением жёсткости (временной) и остаточной. Остаточная жёсткость обусловлена незначительно растворимыми карбонатами

(карбонатом кальция, гидроксидом магния, гидрокарбонатом магния). Их концентрацию можно определить по их произведению растворимости.

Если в воде концентрация гидрокарбонат-ионов больше, чем ионов кальция и магния, то считается, что в воде присутствует только карбонатная жёсткость. Жёсткость многих природных вод равна или близка к щёлочности этих вод.

Некарбонатная жёсткость – часть общей жёсткости, равная разности между общей и карбонатной жёсткостью.

Кроме выше перечисленных видов жёсткости, выделяют **кальциевую** и **магниевую жёсткость**. Первая определяется содержанием в воде ионов кальция (в моль экв/л), последняя – ионов магния (моль экв/л).

Пример 9

Какова общая и карбонатная жёсткость воды, если при анализе 1 л её было найдено Ca^{2+} - 0,1111 г, Mg^{2+} - 0,0605, SO_4^{2-} - 0,0985 г, Cl^- - 0,1418 г и ионы HCO_3^- (прочие ионы отсутствуют)?

Решение

Общая жёсткость обусловлена содержанием в воде катионов кальция и магния. Она равна

$$J_0 = \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{M_{\text{Э}}(\text{Mg}^{2+}) \cdot V(\text{воды})} + \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M_{\text{Э}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{воды})}.$$

Масса ионов измеряется в мг, объём воды – в литрах. $M_{\text{Э}}(\text{Mg}^{2+}) = 12$ г/моль-экв, $M_{\text{Э}}(\text{Ca}^{2+}) = 20$ г/моль-экв.

$$J_0 = \frac{60,5}{12 \cdot 1} + \frac{111,1}{20 \cdot 1} = 10,6 \text{ ммоль-экв/л}$$

Карбонатная жёсткость определяется как разница между общей и некарбонатной жёсткостью.

Так как в условии сказано, что в воде присутствуют только ионы SO_4^{2-} , Cl^- и HCO_3^- , некарбонатную жёсткость определяем по содержанию сульфат- и хлорид-ионов.

$M_{\text{Э}}(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{2} M(\text{SO}_4^{2-}) = 48$ г/моль-экв, $M_{\text{Э}}(\text{Cl}^-) = M(\text{Cl}^-) = 35,5$ г/моль-экв.

$$J_{\text{НК}} = \frac{98,5}{48 \cdot 1} + \frac{141,8}{35,5 \cdot 1} = 6,05 \text{ ммоль-экв/л}.$$

$$Ж_K = Ж_0 - Ж_{K_1}; Ж_K = 10,6 - 6,05 = 4,55 \text{ ммоль-экв/л.}$$

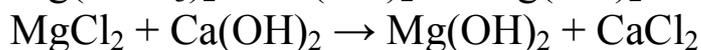
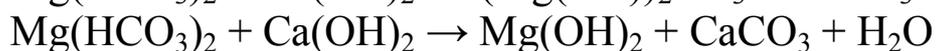
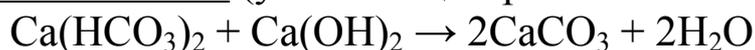
По жёсткости воду делят на шесть классов: очень мягкая (0-1,5 ммоль-экв/л), мягкая (1,5-3 ммоль-экв/л), средней жёсткости (3-4,5 ммоль-экв/л), довольно жёсткая (4,5-6,0 ммоль-экв/л), жёсткая (6,0-10,0 ммоль-экв/л), очень жёсткая (свыше 10 ммоль-экв/л).

Различают безреагентные, реагентные способы умягчения и метод обмена ионов. К **безреагентным** относится термический способ умягчения, в результате которого устраняется временная жёсткость.



Реагентные способы:

1. Известкование (умягчающий реагент – гашёная известь $Ca(OH)_2$)



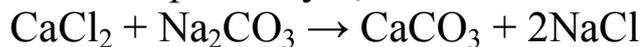
При известковании воды снижается карбонатная жёсткость, концентрация CO_2 и общее солесодержание.

Дозу извести (CaO) рассчитывают по формуле:

$$D_{CaO} = 28 \left(Ж_K + \frac{[CO_2]}{22} + 0,5 \right), \text{ мг / л}$$

где $Ж_K$ – карбонатная жёсткость, ммоль-экв/л, $[CO_2]$ – концентрация CO_2 , мг/л, 0,5 – избыток реагента, ммоль-экв/л, 28 – молярная масса эквивалента CaO , 22 – молярная масса эквивалента CO_2 .

2. Известко-содовый метод (умягчающие реагенты – гашёная известь $Ca(OH)_2$ и сода Na_2CO_3). Используя данный метод можно снижать как временную, так и постоянную жёсткость.



Дозы извести и соды рассчитываются по формулам

$$D_{CaO} = 28 \left(Ж_K + \frac{[CO_2]}{22} + \frac{[Mg^{2+}]}{12} + 0,5 \right), \text{ мг / л}$$

$$D_{Na_2CO_3} = 53(Ж_{HK} + 1), \text{ мг / л}$$

где $[Mg^{2+}]$ – концентрация ионов магния, мг/л; J_{HK} – карбонатная жёсткость, ммоль-экв/л; 22, 12, 53 – молярные массы эквивалентов CO_2 , Mg^{2+} и Na_2CO_3 .

Пример 10

Дана вода с постоянной жёсткостью 8,2 ммоль-экв/л. Умягчение производится содой. Содержание карбоната в соде равно 87%. Количество умягчаемой воды составляет 1500 м³/сутки. Определите суточный расход соды на умягчение, если избыток соды составляет 1 ммоль-экв/л.

Решение

Определяем дозу карбоната натрия:

$$D_{Na_2CO_3} = 53(J_{HK} + 1), \text{ мг/л} \quad D_{Na_2CO_3} = 53(8,2 + 1) = 487,6 \text{ мг/л}.$$

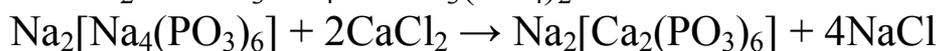
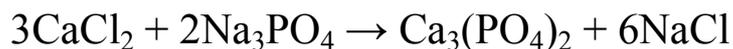
Определяем дозу соды:

$$D(\text{соды}) = \frac{487,6 \text{ мг/л} \cdot 100\%}{87\%} = 560,5 \text{ мг/л}.$$

За сутки умягчается 1500 м³ воды. На её умягчение затрачивается сода массой:

$$m(\text{соды}) = 1500 \cdot 1000 \text{ л} \cdot 560,5 \text{ мг/л} = 840750 \text{ г или } 840,75 \text{ кг}.$$

3. Фосфатные методы (умягчители - ортофосфат натрия, гидроортофосфат натрия, гексаметафосфат натрия – $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$). Устраняют все виды жёсткости.



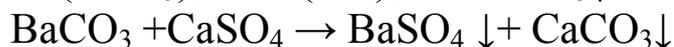
Умягчение фосфатными соединениями проводят при невысокой жёсткости, для доумягчения.

4. Умягчение гидроксидом натрия



Образующийся карбонат натрия также участвует в умягчении воды.

5. Бариевый метод (умягчающий реагент – $Ba(OH)_2$)



Метод ионного обмена состоит в том, что воду пропускают через катионовые фильтры (ионнообменники) – Na-катионовый фильтр или H-катионовый фильтр.

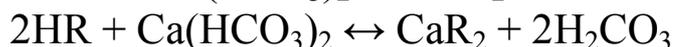
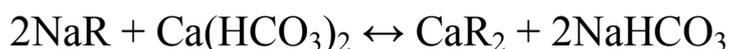
Ионнообменник представляет собой резервуар, заполненный ионитом. Диаметр такого фильтра от 1 до 3 метров, высота слоя катионита 2-4 метра, скорость фильтрации 4-25 м³/ч, рабочее давление до 6 Атм.

Ионитами называют вещества, способные к сорбционному обмену ионов с раствором электролита. Иониты – это твёрдые зернистые вещества, набухающие в воде, но нерастворимые в ней. Различают **катиониты** и **аниониты**. Катиониты диссоциируют на небольшие, подвижные и способные к ионному обмену катионы (например, ион H⁺) и высокомолекулярные анионы (R^{m-}). Аниониты дают подвижные анионы (например, OH⁻) и высокомолекулярные катионы (R^{m+}).



Первые обмениваются с раствором электролита катионами, а вторые – анионами. Различают H- и Na – катиониты.

При пропускании воды катионы, содержащиеся в ней, занимают место подвижных ионов катионита, подвижные ионы которого переходят в воду.



После умягчения воды катионированием изменяется солесодержание (общее содержание электролитов (мг) в 1 литре воды) воды.

Технологической характеристикой ионнообменника является **объёмная ёмкость (ОЕ)**, которая определяется количеством эквивалентов кальция и магния, извлечённых из воды 1 м³ катионита.

$$OE = \frac{J_0 \cdot V(\text{воды})}{V(\text{катионита}) \cdot 1000}$$

где ОЕ – объёмная ёмкость, моль-экв/м³; J₀ – жёсткость воды, ммоль-экв/л; V(воды) – объём профильтрованной воды (л) до проскока ионов жёсткости в фильтрате; V(катионита) – объём катионита в фильтре, м³; 1000 – коэффициент перехода от ммоль эквивалентов к моль эквивалентам.

Порядок работы катионитового фильтра.

- Фильтрация до насыщения;
- Рыхление восходящим потоком;
- Регенерация раствором хлорида натрия или соляной кислотой;
- Промывка от остатков хлорида натрия (соляной кислоты).

Пример 11

Какова обменная способность катионита, если поступающая на фильтр вода имела жёсткость 5 ммоль экв/л, и до проскока солей жёсткости через катионитовый фильтр прошло 1000 м³ воды? Объём катионита 5,2 м³.

Решение

Рассчитываем обменную ёмкость катионита:

$$OE = \frac{J_0 \cdot V(\text{воды})}{V(\text{катионита}) \cdot 1000}$$

$$OE = \frac{5 \text{ ммоль экв / л} \cdot 1000 \text{ 000 л}}{5,2 \text{ м}^3 \cdot 1000} = 961,5 \text{ моль экв / м}^3.$$

Пример 12

Общая жёсткость воды равна 2,4 ммоль экв/л, в том числе магниевая составляет 30% от общей жёсткости. Как изменится общее солесодержание (P) воды при Na-катионировании?

Решение

Определяем магниевую жёсткость, которая составляет 30% от общей: $J(\text{Mg}^{2+}) = J_0 \cdot 0,3$; $J(\text{Mg}^{2+}) = 0,72$ ммоль экв/л.

Тогда кальциевая равна $J(\text{Ca}^{2+}) = 2,4 - 0,72 = 1,68$ ммоль экв/л.

Находим массы ионов кальция и магния в 1 литре воды:

$m = J \cdot M_{\text{Э}}$; $m(\text{Mg}^{2+}) = 0,72 \cdot 12 = 8,64$; $m(\text{Ca}^{2+}) = 1,68 \cdot 20 = 33,6$ мг.
 $M_{\text{Э}}(\text{Mg}^{2+}) = 12$ г/моль экв, $M_{\text{Э}}(\text{Ca}^{2+}) = 20$ г/моль экв.

При Na-катионировании ионы кальция и магния замещаются на ионы натрия, значит солесодержание на массы ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} уменьшается, а на массу ионов натрия увеличивается.

$$\Delta P = m(\text{Na}^+) - m(\text{Ca}^{2+}) - m(\text{Mg}^{2+});$$

Находим массу ионов натрия, поступивших в 1 литр воды. Количество их эквивалентов равно общей жёсткости.

$m(\text{Na}^+) = \text{Ж} \cdot M_{\text{Э}}(\text{Na}^+)$, $M_{\text{Э}}(\text{Na}^+) = 23$ г/моль экв, $m(\text{Na}^+) = 2,4 \cdot 23 = 55,2$ мг.

$$\Delta P = 55,2 - 8,64 - 33,6 = 12,96 \text{ мг/л.}$$

После Na-катионирования общее солесодержание возросло на 12,96 мг/л.

Общую и кальциевую жёсткость определяют комплексометрическим титрованием. Пробу титруют комплексом III (ЭДТА, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2$). Карбонатную жёсткость определяют титрованием раствором соляной кислоты.

$$J_0 = \frac{C_{\text{H}}(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V(\text{вода})}$$

где C_{H} – нормальная концентрация ЭДТА, моль-экв/л; $V(\text{ЭДТА})$ – объём раствора ЭДТА, мл; $V(\text{воды})$ – объём пробы воды, мл; 1000 – переводной коэффициент моль-экв/л в ммоль-экв/л.

Задания для самостоятельного решения

1. Чему равна жёсткость воды, содержащей Ca^{2+} - 41,65 мг/л, Mg^{2+} - 23,60 мг/л, K^+ - 3,2 мг/л?

2. Сколько мл. 0,05 н. раствора комплексона III и 0,1 н. соляной кислоты идёт на определение общей и карбонатной жёсткости, если объём пробы равен 100 мл, общая жёсткость – 2,5 ммоль-экв/л, карбонатная жёсткость – 2 ммоль-экв/л.

3. Общая жёсткость родниковой воды составила 14,1 ммоль-экв/л, кальциевая жёсткость 10,2 ммоль-экв/л. Определите массу солей кальция и магния в 1 л этой воды, считая, что вся жёсткость карбонатная.

4. После осаждения магниевой жёсткости едким натром остаточная жёсткость составила 0,8 ммоль-экв/л. Во сколько раз остаточная жёсткость больше равновесной, вычисленной по произведению растворимости гидроксида магния? $\text{ПР} = 5,5 \cdot 10^{-12}$.

5. На титрование ионов кальция в 100 мл 1%-ного раствора поваренной соли (пл. 1,0) израсходовано 8,3 мл 0,01 н. комплексона III. Рассчитайте загрязнённость поваренной соли хлоридом кальция. Ответ дайте в весовых процентах.

6. Вода умягчается содо-известкованием. Избыток извести составляет 0,3 ммоль-экв/л CaO , избыток соды - 1 ммоль-экв/л. Общая жёсткость воды равна 6,2 ммоль-экв/л, карбонатная 2 ммоль-

экв/л, содержание Ca^{2+} -100 мг/л, содержание растворённого CO_2 - 4 мг/л. Определите расход извести и соды на умягчение 70 м^3 указанной воды, если содержание CaO в извести составляет 80% и карбоната натрия в кальцинированной соде - 95%.

7. Определите обменную способность катионита, если на катионит поступает вода, имеющая жёсткость 3,2 ммоль-экв/л. Фильтр работает между двумя регенерациями 16 ч. Скорость фильтрации 15 м/ч. Диаметр фильтра 2,5 м. Высота слоя катионита 2 м.

8. Определите обменную способность катионита, если до отключения катионитового фильтра через него было пропущено 600 т воды, содержащей 90 мг/л сульфата кальция и 30 мг/л сульфата магния. Объём катионита $3,5\text{ м}^3$.

9. Какова обменная способность катионита, если поступающая на фильтр вода имела жёсткость 2 мэкв/л и до проскока солей жёсткости через катионитовый фильтр прошло 960 м^3 воды? Объём катионита 7 м^3 .

10. Как и на сколько изменится общее солесодержание воды при умягчении её методом натрий-катионирования, если до умягчения вода имела общую жёсткость 2,3 мэкв/л. Магниева жёсткость составляла 25% от общей.

11. Какова должна быть высота слоя катионита, чтобы за 10 ч умягчить воду с жёсткостью 4,5 мэкв/л при скорости фильтрации 13 м/ч если диаметр фильтра равен 2,5 м? Обменная ёмкость катионита составляет 300 моль-экв/м^3 .

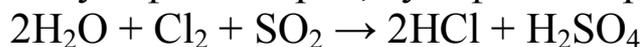
ДЕГАЗАЦИЯ ВОДЫ

Дегазацией называется удаление из воды растворённых газов (хлора, кислорода, углекислого газа, сероводорода и др.)

Процесс можно осуществлять химическими, физико-химическими и физическими методами.

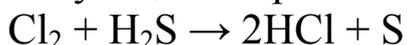
Методы *химического* удаления газов состоят в том, что к воде добавляют вещества, реагирующие с газами.

- дехлорирование проводят введением сернистого газа, тиосульфата натрия, сульфита натрия и др. веществ.

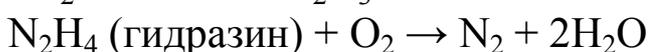
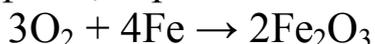


При дехлорировании воды учитывается её хлороёмкость. Количество активного хлора (мг/л), расходуемое при 30-минутном контакте его с исследуемой водой на окисление примесей, содержащихся в воде, называется **хлороёмкостью** воды.

- сероводород можно связывать хлором последующей коагуляцией серы.



- для удаления кислорода применяют железные стружки, сульфиты, сернистый газ, гидразин.



- для удаления углекислоты используют гидроксид натрия, карбонат натрия, оксид кальция, карбонат кальция.



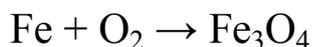
К физико-химическим методам относится **мутационное фильтрование**. В ходе него, кроме фильтрования протекают химические процессы, вследствие которых удаляются примеси из воды. Например, при использовании угольного фильтра из воды дополнительно удаляется хлор



При пропускании воды через меловой фильтр удаляется углекислый газ.



При пропускании через железо-стружечный фильтр удаляется кислород.



К **физическим** методам относится дождевание, фонтанирование, пропусканием через градирни, разбрызгивание в вакууме, барботаж воздуха через слой воды.

Пример 13

Вода обрабатывалась сульфитом натрия Na_2SO_3 . Рассчитайте расход сульфита натрия в мг на 1т воды, если содержание растворённого кислорода 2,2 мг/л, а избыток сульфита составил 0,03 мг/л.

Решение

Взаимодействие кислорода с сульфитом натрия протекает согласно уравнению: $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Рассчитываем по уравнению количество Na_2SO_3 , идущему на реакцию с 2,2 мг кислорода:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{2 \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)}, m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{2 \cdot 126 \cdot 2,2 \text{ мг}}{32} = 17,33 \text{ мг}.$$

Учитывая избыток, на обработку 1 л воды требуется $17,33 + 0,03 = 17,36$ мг Na_2SO_3 .

Принимая плотность воды 1 г/мл, на обработку 1 т воды идёт $17,36 \text{ мг/л} \cdot 1000 \text{ л} = 17,36 \text{ г} \text{ Na}_2\text{SO}_3$.

Задания для самостоятельного решения

1. Сколько литров 3М раствора Na_2SO_3 необходимо израсходовать для дехлорирования 100 м^3 воды, содержащий 3,2 мг $\text{O}_2/\text{л}$. Концентрация остаточного хлора 0,2 мг/л.

2. Вода с содержанием растворённого кислорода 3 мг/л поступает в сталестружечный фильтр. Производительность фильтра 40 т/ч. Количество стружки в фильтре 5 т. Расчёт расхода стружки производится с учётом образования Fe_3O_4 . Определить степень износа стружки в % за месяц работы фильтра.

3. Сколько грамм $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ потребуется для дехлорирования 500 л воды с содержанием растворённого хлора 7,2 мг/л (при заданной величине остаточного хлора 0,2 мг/л).

4. Содержанием растворённого в воде хлора 8,0 мг/л. Какой объём этой воды можно обработать 150 г Na_2SO_3 . Величина остаточного хлора составляет 0,5 мг/л.

5. Определите величину остаточного хлора в воде, содержащей 7 мг/л растворённого хлора. Если на дехлорирование 100 м^3 воды пошло 570 г SO_2 .

6. Определите массу семиводного сульфита натрия, необходимую для приготовления 500 л 0,04 н. раствора, необходимого для дехлорирования воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ И АГРЕССИВНОСТИ ВОДЫ

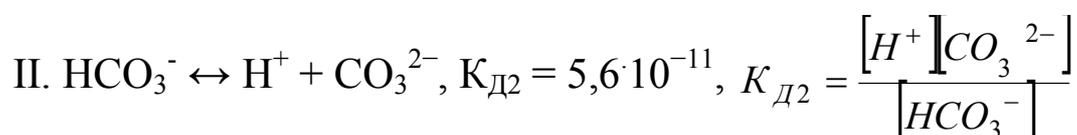
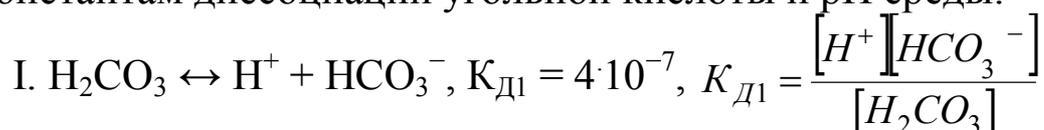
Стабильной называют воду, которая при длительном контакте с бетоном, изделиями металла, карбонатом кальция не меняет

своего состава. В такой воде соблюдается основное карбонатное равновесие:



Углекислота может быть представлена в следующих формах: свободная углекислота – CO_2 , связанная углекислота – гидрокарбонатная HCO_3^- и карбонатная CO_3^{2-} .

Соотношение разных форм углекислоты можно определить по константам диссоциации угольной кислоты и рН среды.



Пример 14

Определите концентрацию $[\text{HCO}_3^-]$ в воде при рН=10 и концентрации $[\text{CO}_3^{2-}] = 4$ моль/л.

Решение

Карбонат- и гидрокарбонат-ионы находятся в равновесии согласно $K_{\text{Д}}$ угольной кислоты по второй ступени. $[\text{H}^+]$ определяем из рН ($\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$), $\text{pH} = 10^{-10}$.

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{Д2}}}, [\text{HCO}_3^-] = \frac{10^{-10} \cdot 4}{5,6 \cdot 10^{-11}} = 0,071 \text{ моль/л.}$$

Вода, содержащая избыток свободной углекислоты над равновесной, называются **агрессивными**. При контакте с бетоном такие воды вызывают растворение карбонатной составляющей: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$.

Воды, в которых содержание гидрокарбонатов выше равновесного значения, называются **нестабильными**. В такой воде наблюдается отложение карбонатов на стенках коммуникаций.

Стабильность характеризуется **показателем стабильности** (С): $C = \text{Щ}_{\text{ИСХ}} / \text{Щ}_{\text{НАС}}$,

где $\text{Щ}_{\text{ИСХ}}$ – щёлочность исходной воды,

$\text{Щ}_{\text{НАС}}$ – щёлочность, замеренная через сутки контакта воды с карбонатом кальция.

Если $C = 1$, то вода стабильная, если показатель стабильности больше 1, то вода нестабильная, если меньше 1 – вода агрессивна.

Показатель стабильности можно определять через рН воды, измеренном вместо щёлочности.

Пример 15

Рассчитать показатель стабильности, если в исходной воде содержится 312,2 мг/л HCO_3^- , а щёлочность воды после контакта с мрамором - 4,1 ммоль-экв/л. Стабильна ли эта вода?

Решение

Находим щёлочность исходной воды.

$$\text{Щ} = m(\text{HCO}_3^-) / M(\text{HCO}_3^-). \quad \text{Щ} = 312,2 / 61 = 5,1 \text{ ммоль-экв/л.}$$

Определяем показатель стабильности: $C = \text{Щ}_{\text{исх}} / \text{Щ}_{\text{нас}}$. $C = 5,1 / 4,1 = 1,24$. Т.к. $C > 1$, вода нестабильна.

Соотношение разных форм углекислоты можно определить по константам диссоциации угольной кислоты и рН среды.

При значениях рН от 3,4 до 4,4 вся углекислота представлена оксидом углерода (IV); в интервале рН 4,4 - 8,3 гидрокарбонат-ионы и свободная углекислота находятся в равновесии; при рН от 8,4 до 12,4 свободной углекислоты уже нет, возрастает количество карбонат - ионов. При рН больше 12,4 в воде находятся только связанная углекислота в виде карбонат - ионов.

Стабильность воды можно определить константе углекислотного равновесия (K_{CO_2}): $K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$. При 25⁰С $K_{\text{CO}_2} = 3,43 \cdot 10^{-5}$.

Пример 16

Определите стабильность воды, если установлено, что в воде содержится CO_2 - 44 мг/л, HCO_3^- - 122 мг/л, Ca^{2+} - 80 мг/л.

Решение

Определяем молярные концентрации всех частиц по формуле:

$$[\] = \frac{m}{M \cdot V(\text{воды})}. \quad M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль}, \quad M(\text{HCO}_3^-) = 61 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40 \text{ г/моль}.$$

$$[\text{CO}_2] = 1 \text{ ммоль/л}, \quad [\text{HCO}_3^-] = 2 \text{ ммоль/л}, \quad [\text{Ca}^{2+}] = 2 \text{ ммоль/л}.$$

По уравнению константы углекислотного равновесия находим равновесную концентрацию CO_2 : $[\text{CO}_2] = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]}{K_{\text{CO}_2}}$. При концентрациях, выраженных в моль/л, $K_{\text{CO}_2} = 34,3$.

$$[\text{CO}_2] = \frac{2 \cdot 2^2}{34,3} = 0,23 \text{ ммоль/л.}$$

Вода агрессивна по отношению к бетону, так как содержащаяся в воде свободная углекислота (1 ммоль/л) превышает равновесную (0,23 ммоль/л).

Агрессивную углекислоту можно рассчитать методом по Леманну и Реуссу. Для расчётов используют результаты определения общей кислотности и общей щёлочности. Считая, что щёлочность обусловлена гидрокарбонат-ионами, пересчитываем количество гидрокарбонат-ионов на эквивалентное им количество свободной углекислоты. Находим сумму свободной и пересчитанной связанной углекислоты (S). По таблице (см. приложение) находим «g». Вычитая из «g» количество связанной углекислоты, находим агрессивную углекислоту. Если величина получается отрицательная, вода нестабильна.

Пример 17

Содержание свободной углекислоты равно 45 мг/л, а гидрокарбонат-ионов 4,5 ммоль-экв/л. Рассчитать содержание агрессивной углекислоты.

Решение.

1. Пересчитываем количество ммоль-экв/л гидрокарбонат-ионов на эквивалентное им количество свободной углекислоты.

Исходя из уравнения: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, видно, что для получения двух гидрокарбонат-ионов расходуется одна молекула CO_2 , поэтому $M_{\Sigma}(\text{CO}_2) = 44/2 = 22 \text{ мг/моль}$.

Для пересчёта гидрокарбонат-ионов на свободную углекислоту:

$$\text{HCO}_3^-, \text{ мг/л} = [\text{HCO}_3^-, \text{ ммоль-экв/л}] \cdot 22 \text{ мг/моль}$$

$$\text{HCO}_3^-, \text{ мг/л} = 4,5 \cdot 22 = 99$$

2. Находим общее содержание свободной и связанной углекислоты (мг/л): $45 + 99 = 144 \text{ мг/л}$.

3. Полученную сумму найти в таблице в графе «S». Цифра, находящаяся в соседней графе «g» (в данном случае 110,2) показывает сумму связанной и агрессивной углекислоты. Вычитая из величины «g» найденное количество связанной кислоты, получаем количество агрессивной:

$$\text{Агрессивная углекислота} = 110,2 - 99 = 11,2 \text{ мг/л.}$$

На практике стабильность воды определяется по индексу насыщения карбонатом кальция. Для этого используют номограммы. При заданных концентрациях: ионов кальция (мг/л), щёлочности воды (ммоль-экв/л), общего солесодержания (P, мг/л) и определённой температуре испытуемой воды – находят с помощью номограмм функции от этих величин, а затем – рН_S.

$$\text{pH}_S = f_1(t) + f_2(\text{Ca}^{2+}) + f_3(\text{Щ}) + f_4(P)$$

Опытным путём определяют рН. Индекс насыщения находят по формуле: $I = \text{pH}_0 - \text{pH}_S$.

Стабильная вода $I=0$, нестабильная вода $I>0$, агрессивная вода $I<0$.

С целью стабилизации агрессивных вод, их обрабатывают щелочными компонентами: щелочами, содой, карбонатом кальция; применяют мутационное фильтрование, пропуская воду через известково-песчаные фильтры, а также фильтры из магномассы (CaO·MgO).

Нестабильные воды обрабатывают растворами кислот (серной, соляной, техническими кислотами), пропускают через неё углекислый газ. Кроме того, как агрессивную, так и нестабильную воду обрабатывают гексаметофосфатом или триполифосфатом. При $I>0$ дозы солей равны 2-4 мг/л, при $I<0$ – 10-20 мг/л.

Задания для самостоятельного решения

1. Рассчитать показатель стабильности, если в исходной воде содержится 231,8 мг/л HCO_3^- , а щёлочность воды после контакта с мрамором - 4,5 мэкв/л. Стабильна ли эта вода?

2. Щёлочность исходной воды 5,2 ммоль экв/л. Равновесное содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 244 мг/л. Рассчитать показатель стабильности воды. Указать реагенты для корректировки качества воды.

3. Установите соотношение между концентрациями HCO_3^- и CO_3^{2-} при рН = 12.

4. Определите стабильность воды, если установлено, что в воде содержится CO_2 - 51 мг/л, гидрокарбонатная щёлочность – 2,1 ммоль-экв/л.

5. Анализом воды найдено (мг/л): HCO_3^- -256,2, $\text{CO}_2(\text{св.})$ -2. Пользуясь наблюдаемыми данными, определить, будут ли данные пробы проявлять активность по отношению к бетону.

6. Анализом воды найдено: HCO_3^- - 3,8 ммоль-экв/л, CO_2 (св.) - 23мг/л. Определите качество воды по отношению к бетону.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. М.: Высш. шк., 1987г.
2. Ивчатов А.Л., Малов В.И. Химия воды и микробиология. М.: ИНФРА-М, 2006 г.
3. Коровин Н.В. и др. Лабораторные работы по химии. М.: Высш. шк., 1998г.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 г.
5. Романцева Л.М. и др. Сборник задач и упражнений по общей химии. М.: Высш. шк., 1991г.
6. Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н.. Химия воды и микробиология. М.: Стройиздат, 1983 г.
7. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл-прес, 2002г.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица. Данные для вычисления агрессивной CO₂ по Леманну и Реуссу.

S	g	S	g	S	g	S	g
1	1	56	52,4	111	91,6	166	121,0
2	2	57	53,2	112	92,2	167	121,5
3	3	58	54,0	113	92,8	168	122,0
4	4	59	54,8	114	93,4	169	122,5
5	5	60	55,7	115	94,0	170	123,0
6	6	61	56,5	116	94,6	171	123,4
7	7	62	57,2	117	95,1	172	123,9
8	8	63	58,1	118	95,8	173	124,3
9	9	64	58,8	119	96,3	174	124,7
10	10	65	59,6	120	97,0	175	125,2
11	11	66	60,4	121	97,6	176	125,7
12	12	67	61,2	122	98,1	177	126,2
13	13	68	62,0	123	98,6	178	126,6
14	13,9	69	62,8	124	99,2	179	127,0
15	14,9	70	63,5	125	99,8	180	127,5
16	15,9	71	64,3	126	100,4	181	127,9
17	16,9	72	65,0	127	100,9	182	128,4
18	17,8	73	65,8	128	101,5	183	128,8
19	18,8	74	66,5	129	102,1	184	129,2
20	19,8	75	67,3	130	102,6	185	129,7
21	20,8	76	68,0	131	103,2	186	130,2
22	21,7	77	68,8	132	103,7	187	130,6
23	22,7	78	69,5	133	104,3	188	131,0
24	23,7	79	70,3	134	104,8	189	131,4
25	24,6	80	71,0	135	105,4	190	131,9
26	25,6	81	71,7	136	105,9	191	132,3
27	26,5	82	72,4	137	106,5	192	132,7
28	27,5	83	73,1	138	106,9	193	133,2
29	28,4	84	73,8	139	107,5	194	133,6
30	29,4	85	74,5	140	108,1	195	134,0
31	30,3	86	75,2	141	108,6	196	134,4
32	31,2	87	75,9	142	109,1	197	134,8
33	32,2	88	76,6	143	109,6	198	135,2
34	33,1	89	77,3	144	110,2	199	135,6
35	34,0	90	78,0	145	110,7	200	136,0

S	g	S	g	S	g	S	g
36	34,9	91	78,7	146	111,2	210	141,6
37	35,9	92	79,3	147	111,7	220	145,7
38	36,8	93	80,0	148	112,2	230	149,8
39	37,7	94	80,8	149	112,7	240	153,8
40	38,6	95	80,4	150	113,2	250	157,5
41	39,5	96	82,1	151	113,7	260	161,2
42	40,8	97	82,7	152	114,2	270	164,9
43	41,2	98	83,3	153	114,7	280	168,5
44	42,1	99	84,0	154	115,3	290	171,9
45	43,0	100	84,6	155	115,8	300	175,3
46	43,9	101	85,3	156	116,3	310	178,8
47	44,7	102	85,9	157	116,8	320	182,1
48	45,6	103	86,5	158	117,3	330	185,0
49	46,5	104	87,2	159	117,7	340	188,3
50	47,3	105	87,6	160	118,1	350	191,3
51	48,2	106	88,4	161	118,6	360	194,2
52	49,0	107	89,1	162	119,1	370	197,3
53	49,9	108	89,7	163	119,6	380	199,9
54	50,7	109	90,4	164	120,1	390	202,8
55	51,5	110	90,9	165	120,6	400	205,7