

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Любимова Ольга Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 08.03.2019 12:39:38
Уникальный программный ключ:
0b8773e94106268a4b745f2d026d5276319531e73079297481f45481c1575f0d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ХИМИЯ ВОДЫ И МИКРОБИОЛОГИЯ

методические указания для самостоятельной работы студентов на-
правления 08.03.01 Строительство

Курск - 2019

УДК 540

Составитель Е. А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *Н.В. Кувардин*

Химия воды и микробиология: методические указания для самостоятельной работы студентов направления 08.03.01 Строительство / Юго-Зап. гос. ун-т; сост. Е.А.Фатьянова. Курск, 2019, 45с.: прилож. Библиогр.: с. 4.

Представлены задачи и упражнения по основным разделам курса «Химия воды и микробиология», предлагаемые для самостоятельного, индивидуального выполнения.

Предназначены для студентов направления 08.03.01.

Текст печатается в авторской рецензии

Подписано в печать 22.07.19. Формат 60x84 1/16.

Усл.печ. л. 2,7. Уч.-изд. л. 2,4. Тираж 100 экз. Заказ. 536 Бесплатно.

Юго–Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Список рекомендуемой литературы	4
1. Производство растворимости	5
2. рН водно-дисперсных систем. Гидролиз солей	7
3. Окисляемость воды. ХПК. БПК	8
4. Коагулирование коллоидных примесей воды	17
5. Жесткость воды и способы её устранения	22
6. Дегазация воды	33
7. Определение стабильности и агрессивности воды	36
Варианты заданий индивидуальной работы	42
Приложение	43

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания предназначены для самостоятельной работы студентов направления подготовки 08.03.01 «Строительство», профиль - «Водоснабжение и водоотведение», изучающих дисциплину «Химия воды и микробиология».

В методических указаниях представлены задания для индивидуальной работы. Все задания разбиты на 30 вариантов, каждый из которых включает 9 задач. Номера задач к вариантам представлены в таблице в конце указаний.

Задания разбиты на семь разделов. Каждый раздел начинается с краткой теории. Приводятся разобранные примеры основных видов задач.

В приложении представлены справочные сведения, необходимые для решения задач.

Индивидуальные контрольные задания студентами заочной формы обучения выполняются в межсессионный период и сдаются на проверку за неделю до начала сессии.

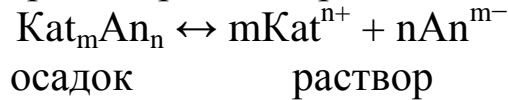
Успешное самостоятельное выполнение заданий является хорошей подготовкой к зачету по дисциплине «Химия воды и микробиология».

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. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984 г.
4. Романцева Л.М. и др. Сборник задач и упражнений по общей химии. М.: Высш. шк., 1991г.
5. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия воды и микробиология. М.: Высш. шк., 1993 г.
6. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интграл-прес, 2002г.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНО РАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Насыщенный раствор электролита представляет собою равновесную систему:



Концентрация насыщенного раствора характеризует растворимость вещества при данной температуре.

Растворимость трудно растворимого электролита, кроме того, часто характеризуют величиной *произведения растворимости* (ПР):

$$\text{ПР} = [\text{Kat}^{n+}]^m \cdot [\text{An}^{m-}]^n$$

где $[\text{Kat}^{n+}]^m \cdot [\text{An}^{m-}]^n$ — равновесные концентрации катиона и аниона (моль/л) при данной температуре.

Пример 1

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

Решение

Уравнение диссоциации карбоната магния: $\text{MgCO}_3 = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$.

$$\text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

а) Согласно уравнению реакции $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{\text{ПР}}$.

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

Находим массу ионов магния в 1 литре раствора:

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

б) Концентрация карбонат – ионов складывается из равновесной концентрации и избыточной ионов CO_3^{2-} . Равновесная концентрация определения в пункте а): $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{РАВН.}} = 0,0141 \text{ моль/л.}$

Переведём эквивалентную концентрацию карбонат – ионов (1 моль-экв/л) в молярную: $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ИЗБ}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ЭКВ}} \cdot f_{\text{Э}}$.

$$f_{\text{Э}}(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1}{2} \quad [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ИЗБ}} = 1 \cdot 0,5 = 0,5 \text{ моль/л}$$

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

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{РАВН.}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{ИЗБ}}; [\text{CO}_3^{2-}] = 0,5141 \text{ моль/л.}$$

Находим концентрацию ионов магния: $[\text{Mg}^{2+}] = \text{ПР} / [\text{CO}_3^{2-}]$

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

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

Индивидуальные задания

1. Растворимость CaCO_3 равна $9,64 \cdot 10^{-4}$ г в 100 г раствора. Вычислить ПР.

2. Растворимость MgCO_3 равна $1,41 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости этой соли.

3. По произведению растворимости PbCO_3 вычислить его растворимость (моль/л; г/л). (ПР = $3,3 \cdot 10^{-14}$)

4. Необходимо осадить из раствора Pb^{2+} . Какой реагент следует использовать – Na_2CO_3 и Na_3PO_4 , чтобы достигнуть наиболее полного осаждения без избытка осадителя? (ПР (PbCO_3) = $3,3 \cdot 10^{-14}$, (ПР ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$) = $7,9 \cdot 10^{-43}$))

5. Растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равна $1,11 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найти произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

6. В 1 л насыщенного раствора содержится $1,23 \cdot 10^{-3}$ г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Определить ПР этой соли.

7. По произведению растворимости PbCl_2 рассчитать, какое количество (г) этой соли содержится в 1 м³ насыщенного раствора. (ПР = $2,12 \cdot 10^{-5}$)

8. Насыщенный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$ содержит в одном литре $2,08 \cdot 10^{-8}$ г растворенного вещества. Найти произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

9. Осаждение Mn^{2+} из раствора можно вести содой или щелочью. Будет ли полнота осаждения различной, если брать реагенты в эквивалентном количестве? Ответ мотивируйте расчетом. (Возможность окисления Mn^{2+} не учитывается). ((ПР(MnCO_3) = $8,8 \cdot 10^{-10}$, ПР ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) = $4,0 \cdot 10^{-14}$)

10. На 3 л воды взято 0,1 г CaF_2 . Растворится ли вся соль? Выразить концентрацию насыщенного раствора CaF_2 в процентах. (ПР = $3,4 \cdot 10^{-11}$)

11. В каком объеме (л) насыщенного раствора CaF_2 содержится 1 ммоль экв/л Ca^{2+} ? (ПР (CaF_2) = $3,4 \cdot 10^{-11}$)

12. Сточная вода содержит соли железа. Железо удаляют в форме гидроксида. В каком виде следует осаждать железо — в виде $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$, чтобы удаление было наиболее полным? Рассчитать остаточную концентрацию железа (моль/л) после осаждения эквивалентным количеством щелочи. ((ПР($\text{Fe}(\text{OH})_2$) = $1,64 \cdot 10^{-14}$, ПР ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) = $3,8 \cdot 10^{-38}$)

13. Остаточная концентрация Mg^{2+} в обработанной воде не должна превышать 0,02 ммоль экв/л. Какой объем 1 н. раствора щёлочи (мл) потребуется добавить на каждый литр воды, содержащей 24 мг магния, для достижения желаемого эффекта? (ПР ($Mg(OH)_2$) = $5,5 \cdot 10^{-12}$)

14. Осаждение Cd^{2+} из раствора можно вести ортофосфатом натрия или щелочью. Будет ли полнота осаждения различной, если брать реагенты в эквивалентном количестве? Ответ мотивируйте расчетом. ((ПР($Cd_3(PO_4)_2$) = $2,53 \cdot 10^{-33}$, ПР ($Cd(OH)_2$) = $7,2 \cdot 10^{-15}$)

15. Какое количество ионов свинца (моль, г) содержится в 0,4 л насыщенного раствора фторида свинца (II)? (ПР (PbF_2) = $3,2 \cdot 10^{-8}$)

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 22⁰C $K_w = 10^{-14}$. 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^- : $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.
 $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$. $\text{pOH} = 2$.

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}, \text{pH} = 14 - 2 = 12.$$

Концентрация катионов водорода или гидроксид-ионов при растворении слабых кислот или оснований определяется их исходной концентрацией и степенью диссоциации (α) или константой диссоциации ($K_{\text{д}}$).

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

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

где α – степень диссоциации; $K_{\text{д}}$ – константа диссоциации электролита; $C_{\text{исх.}}$ – исходная концентрация электролита.

Так, концентрация OH^- в растворе слабого основания (например, NH_4OH , $\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$) определяется по формулам:

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

Пример 3

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

Решение.

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

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

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

$$\text{Находим pH как } \text{pH} = 14 - \text{pOH}, \text{pH} = 14 - 3,37 = 10,63.$$

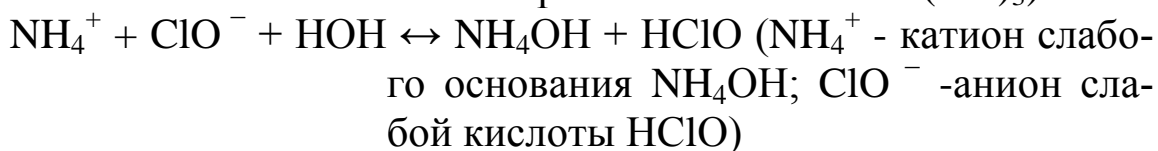
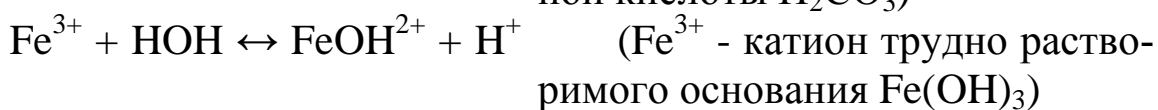
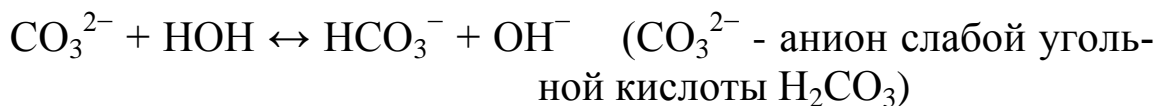
Химическое взаимодействие между каким-либо веществом и ионами воды, в результате которого происходит смещение равновесия диссоциации воды, называют **гидролизом**.

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 результа-

те 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.

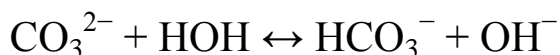
$$\beta = C_{\text{гидр.}} / C_{\text{исх.}}$$

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:



$$K_{\Gamma} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} \quad \text{или} \quad K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{Д}}(\text{кислоты})},$$

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

Концентрация ионов OH^- определяется по формуле:

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

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

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



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

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

Концентрация ионов H^+ определяется по формуле:

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

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

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



$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_{\text{Д}}(\text{кислоты}) \cdot K_{\text{Д}}(\text{основания})},$$

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

Концентрация ионов H^+ определяется по формуле:

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

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

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

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

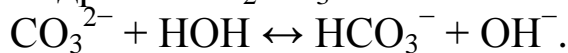
$$K_{\Gamma} = \beta^2 \cdot C_{\text{исх.}}$$

Пример 4

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

Решение

Гидролиз Na_2CO_3 в основном протекает по I ступени:



Определяем $K_{\text{гидр.}}$ карбоната натрия по I ступени ($K_{\text{B}} = 10^{-14}$, $K_{\text{Д2}} (\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,69 \cdot 10^{-11}$).

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

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

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

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

Индивидуальные задания

16. Каково значение pH 0,1 н. растворов HCl и $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Диссоциацию считать полной.

17. Рассчитайте pH чистой воды при 10°C и 100°C , если ионное произведение воды соответственно равно $0,29 \cdot 10^{-14}$ и $74 \cdot 10^{-14}$.

18. Сколько мл раствора аммиака ($\rho = 0,91$ г/мл) нужно взять для приготовления 0,5 л раствора с $\text{pH} = 12$? ($K_{\text{Д}} (\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

19. При добавлении индикатора тимолфталеина к 0,1 М Na_2CO_3 возникает характерное окрашивание. Будет ли наблюдаться аналогичный эффект в растворе NaHCO_3 такой же концентрации, если переход окраски индикатора от бесцветной к синей лежит в интервале $\text{pH} 9,4\text{—}10,7$? ($K_{\text{Д I}} \text{H}_2\text{CO}_3 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{Д II}} \text{H}_2\text{CO}_3 = 4,8 \cdot 10^{-11}$)

20. Для приготовления 10 л раствора взято 53,5 г NH_4Cl . Рассчитать pH раствора и K_{Γ} . ($K_{\text{Д}} (\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

21. Для приготовления 1 л раствора взято 1,52 г FeSO_4 . Рассчитать pH раствора и K_{Γ} .

22. Необходимое значение pH раствора обеспечивается растворением 16,8 мг $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в литре. Каково значение pH раствора?

23. Какой цвет примет 0,1 М раствор соли KF при добавлении фенолфталеина, если для этого индикатора переход окраски от бесцветной к малиновой лежит в интервале pH от 8,3 до 9,8? Ответ подтвердить расчетом. ($K_{\text{д}}(\text{HF}) = 6,6 \cdot 10^{-4}$)

24. В 100 л воды растворено 3.332 кг соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте pH и степень гидролиза раствора (%).

25. Рассчитайте pH и константу гидролиза 0,1М NH_4F при комнатной температуре. ($K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{д}}(\text{HF}) = 6,6 \cdot 10^{-4}$)

26. Рассчитать константу гидролиза и pH 0,01М NaClO . ($K_{\text{д}}(\text{HClO}) = 5,0 \cdot 10^{-8}$)

27. Какой цвет примет 0,1 М раствор соли Na_2SO_3 при добавлении фенолфталеина, если для этого индикатора переход окраски от бесцветной к малиновой лежит в интервале pH от 8,3 до 9,8? Ответ подтвердить расчетом. ($K_{\text{д I}} \text{H}_2\text{SO}_3 = 1,7 \cdot 10^{-2}$, $K_{\text{д II}} \text{H}_2\text{SO}_3 = 6,3 \cdot 10^{-8}$)

28. Какой цвет примет 0,01 М раствор соли Na_2CO_3 при добавлении фенолфталеина, если для этого индикатора переход окраски от бесцветной к малиновой лежит в интервале pH от 8,3 до 9,8? Ответ подтвердить расчетом. ($K_{\text{д I}} \text{H}_2\text{CO}_3 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{д II}} \text{H}_2\text{CO}_3 = 4,8 \cdot 10^{-11}$)

29. Составьте уравнения гидролиза в ионной и молекулярной формах NH_4Cl и Na_3PO_4 . Укажите характер среды и значение pH (>7 или <7).

30. Составьте уравнения гидролиза в ионной и молекулярной формах $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Укажите характер среды и значение pH (>7 или <7).

ОКИСЛЯЕМОСТЬ ВОДЫ. ХПК. БПК

В зависимости от степени загрязнения вода содержит большие или меньшие количества веществ, окисляющиеся сильными окислителями (бихроматом, перманганатом калия). Количество кислорода, эквивалентное количеству расходуемого окислителя, называется окисляемостью. 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 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$): $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$.

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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Перманганатный метод определения окисляемости воды проще и короче бихроматного метода. Он представляет собой об-

ратное титрование. Восстановление перманганат-иона в сернокислой среде можно отразить уравнением: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Избыток KMnO_4 восстанавливают щавелевой кислотой, вводимой в эквивалентном количестве к исходному перманганату: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Не вступившая в реакцию щавелевая кислота оттитровывается раствором KMnO_4 .

Перманганатная окисляемость рассчитывается по формуле:

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

где V - объем KMnO_4 , пошедший на титрование щавелевой кислоты, мл; C_{H} - нормальная концентрация раствора KMnO_4 , моль экв/л; $V(\text{воды})$ - объем 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:

$$\text{ХПК} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_{\text{H}} \cdot 8 \cdot 1000}{V(\text{воды})} \quad \text{ХПК} = \frac{(10 - 9,5) \cdot 0,12 \cdot 8 \cdot 1000}{10} = 48 \text{ мг } \text{O}_2 / \text{л}$$

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) непо-

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

Окисляемость воды (ХПК и БПК) являются важной гигиени-

ческой характеристикой воды.

Индивидуальные задания

31. К 100 мл анализируемой пробы воды добавили 20 мл 0,01 н. раствора перманганата калия и некоторое количество раствора серной кислоты для создания кислой среды. Смесь прокипятили в течение 10 мин., а затем добавили в неё 20 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты. Произошло обесцвечивание раствора. На титрование горячей смеси израсходовано 5,5 мл 0,01 н. раствора перманганата калия. Рассчитать перманганатную окисляемость воды.

32. Определить ХПК сточной воды, если на титрование 100 мл пробы, обработанной соответствующим образом, израсходовано 13,5 мл 0,1 н. раствора дихромата калия.

33. Определить количество растворённого в воде кислорода, если на титрование 205 мл пробы после соответствующей обработки пошло 20,5 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия.

34. Рассчитать БПК₅ сточной воды, если известно, что концентрация растворённого кислорода в воде в момент взятия пробы составляла 102,7 мг/л, а после его расхода микроорганизмами - 2,4 мг/л.

35. Определить концентрацию восстановителей в воде, полная окисляемость которой равна 9,3 мг O₂ /л.

36. Перманганатная окисляемость воды равна 5,4 мг O₂ /л. Рассчитать объём 0,01 н. раствора перманганата калия, необходимый для титрования 50 мл такой воды в кислой среде.

37. Концентрация примесей в воде, проявляющих восстановительные свойства, составляет 2,15 ммоль-экв/л. Какова полная окисляемость воды?

38. Концентрация растворённого в воде кислорода составляет 6,4 мг/л. Рассчитать объём 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, необходимый для иодометрического титрования 300 мл такой воды.

39. ХПК сточной воды составляет 152,4 мг O₂ /л. Определить объём 0,05 н. раствора дихромата калия, израсходованного на титрование 200 мл такой воды.

40. БПК₅ сточной воды составляет 148,2 мг O₂ /л. Для определения концентрации растворённого кислорода после его расхода микроорганизмами на титрование 300 мл воды пошло 21 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия. Какова была концентрация в момент

взятия пробы?

41. ХПК сточной воды равно 174,2 мг O_2 /л. Рассчитайте объём 0,25 н. раствора бихромата калия, пошедшего на окисление примесей в 20 мл воды.

42. ХПК сточной воды равно 108,7 мг O_2 /л. Рассчитайте объём 0,25 н. раствора бихромата калия, пошедшего на окисление примесей в 20 мл воды.

43. ХПК сточной воды равно 302 мг O_2 /л. Рассчитайте объём 0,2 н. раствора бихромата калия, пошедшего на окисление примесей в 10 мл воды.

44. На окисление примесей, содержащихся в 20 мл воды, пошло 1,75 мл 0,25 н. раствора бихромата калия. Каково ХПК анализируемой воды?

45. На окисление примесей, содержащихся в 10 мл воды, пошло 1,9 мл 0,2 н. раствора бихромата калия. Каково ХПК анализируемой воды?

КОАГУЛИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ

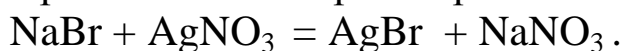
Частицы дисперсной фазы в коллоидном состоянии имеют размер от 1 до 500 нм. Коллоидные частицы (мицеллы) имеют сложное строение. В частице различают *нейтральное ядро*, поверхность которого адсорбирует ионы, имеющие с ядром общие химические элементы. Эти ионы называются *потенциалообразующими*. Ионы, 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 электронеutralна.

Пример 6

Определите заряд гранулы золя $AgBr$, полученного смешиванием 250 мл 0,01 М раствора $NaBr$ и 300 мл 0,006 М раствора $AgNO_3$. Составьте формулу мицеллы золя.

Решение

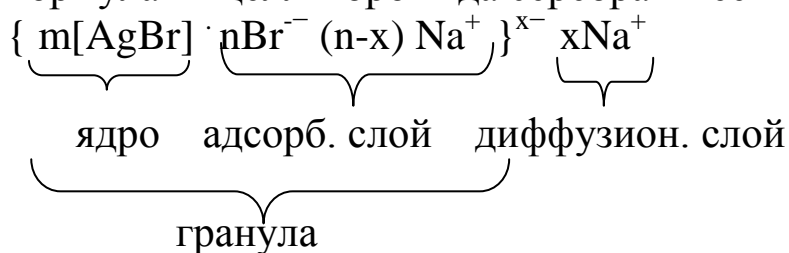
При смешивании растворов $NaBr$ и $AgNO_3$ протекает реакция:



Определим количества $NaBr$ и $AgNO_3$, участвующих в реакции:

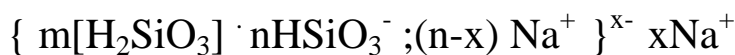
$n(\text{вещества}) = C \cdot V(\text{раствора})$; $n(\text{NaBr}) = 0,01 \cdot 0,25 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль;
 $n(\text{AgNO}_3) = 0,006 \cdot 0,3 = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль.

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 происходит 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 Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O, Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O, FeCl₃ · 6H₂O, FeSO₄ · 7H₂O. Эти соли гидролизуются по схеме:

$$\text{Me}^{n+} + \text{НОН} = \text{MeOH}^{n-1} + \text{H}^{+}.$$

Если обрабатываемая вода имеет достаточную общую щелочность, 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 возмож-

ность 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

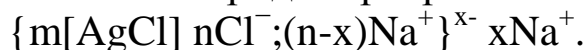
Пробное коагулирование золя хлорида серебра различными электролитами показало, что при прочих равных условиях порог коагуляции (ммоль/л) составляет для KNO_3 – 70, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – 0,07, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – 0,7, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 0,8. Какой знак заряда несёт гранула коллоидной частицы? Дайте примерную её формулу.

Решение

Хлорид серебра образуется в реакции: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$. Например, при взаимодействии AgNO_3 и NaCl : $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$. Ядром мицеллы является трудно растворимый AgCl . Потенциалообразующими могут быть ионы серебра или хлорид-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:

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

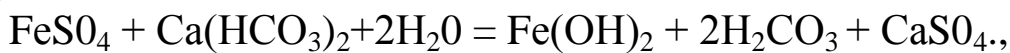
где \mathcal{E}_K – молярная масса эквивалента коагулянта, г/моль-экв; \mathcal{E}_{CaO} – молярная масса эквивалента извести, г/моль-экв; $\mathcal{Щ}_0$ – общая щёлочность, ммоль-экв/л; 1 – избыток извести, моль-экв/л.

Пример 8

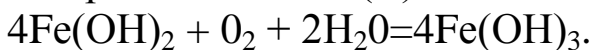
Коагулирование ведётся железным купоросом $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Доза его составляет 0,9 ммоль-экв/л. Щелочность воды обеспечивает глубокий гидролиз коагулянта. Перейдет ли весь коагулянт в $Fe(OH)_3$ и будет ли обеспечен избыток растворенного кислорода в 1 мг/л, если при данной температуре в воде содержится 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 $Fe(OH)_3$:



Переведём дозу коагулянта из количества эквивалентов в количество реальных частиц: $n = n_{\mathcal{E}} \cdot f_{\mathcal{E}}$; в 1 литре $n(FeSO_4) = 0,9 \cdot 1/2 = 0,45$ ммоль.

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

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

$$m(O_2) = 0,4532 = 3,6 \text{ мг.}$$

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.

Индивидуальные задания

46. При пропускании H_2S через раствор AsCl_3 получили коллоидный раствор сульфида мышьяка. Напишите формулу мицеллы, определите знак заряда гранулы.

47. Получили коллоидный раствор кремниевой кислоты при взаимодействии Na_2SiO_3 и H_2SO_4 . В электрическом поле частицы золя перемещаются к аноду. Определите заряд гранулы, составьте формулу мицеллы. Какой из исходных электролитов был взят в избытке?

48. Получили коллоидный раствор PbJ_2 при взаимодействии KJ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. В электрическом поле частицы золя перемещаются к катоду. Определите заряд гранулы, составьте формулу мицеллы. Какой из исходных электролитов был взят в избытке?

49. Составьте формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, полученного при глубоком гидролизе сульфата алюминия.

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

51. Какой объём 0,003 н. раствора хлорида железа (III) надо прибавить к 0,06л 0,002 н. AgNO_3 , чтобы частицы золя имели отрицательный заряд. Составьте формулу мицеллы золя AgCl .

52. Какой объём 0,001 М раствора MnCl_2 надо прибавить к 0,02л 0,003 М Na_2S , чтобы не произошло образования золя сульфида марганца (II).

53. Пробное коагулирование золя сульфида мышьяка различными электролитами показало, что при прочих равных условиях порог коагуляции (ммоль/л) составляет для KCl – 50, AlCl_3 – 0,09, CaCl_2 – 0,7, MgSO_4 – 0,8. Какой знак заряда несёт гранула коллоидной частицы? Дайте примерную её формулу.

54. Определите дозу $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, если цветность воды составляет 40 град. Сколько грамм коагулянта потребуется для обработки 1 т воды?

55. Определите дозу $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, если мутность воды составляет 15 мг/л. Сколько грамм коагулянта потребуется для обработки 1 т воды?

56. На сколько ммоль-экв снижается щёлочность 1 л коагулируемой воды при обработке её коагулянтами: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, - если доза каждого коагулянта составляет 50 мг/л?

57. Сколько кг хлорной извести CaOCl_2 теоретического состава расходуется в час для окисления железа (II) до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если доза коагулянта $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна 0,2 ммоль/л, а производительность водоочистки 200 т/ч. Напишите уравнение соответствующей реакции.

58. Как изменится щёлочность (ммоль-экв/л) воды при введении в неё 44,4 мг/л $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$? 4,1 мг/л $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

59. Рассчитайте количество 70% извести CaO для подщелачивания 500м^3 воды. Исходная щёлочность воды 0,8 мг/л, доза алюминиевого коагулянта 85,5 мг/л (в расчёте на безводную соль).

60. Нужно ли подщелачивать воду при обработке её железным коагулянтом $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, если доза коагулянта 30 мг/л (в расчёте на безводную соль) и щёлочность исходной воды 0,8 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, гидроксокарбонатом

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^- - 0,1418г 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.

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

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.

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

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

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

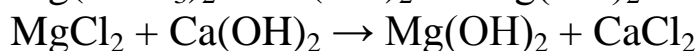
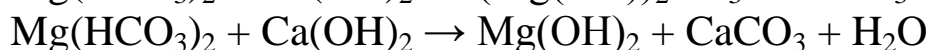
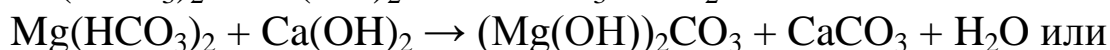
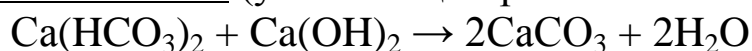
По жёсткости воду делят на шесть классов: очень мягкая (0-1,5 ммоль-экв/л), мягкая (1,5-3 ммоль-экв/л), средней жёсткости (3-4,5 ммоль-экв/л), довольно жёсткая (4,5-6,0 ммоль-экв/л), жёсткая (6,0-10,0 ммоль-экв/л), очень жёсткая (свыше 10 ммоль-экв/л).

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 $Ca(OH)_2$)



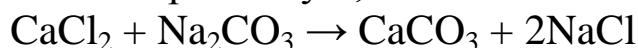
При известковании воды снижается карбонатная жёсткость, концентрация CO_2 и общее солесодержание.

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; $J_{НК}$ – 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:

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

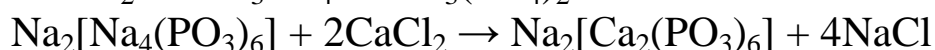
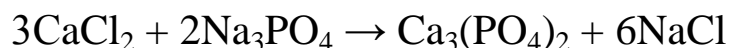
Определяем дозу соды:

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

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

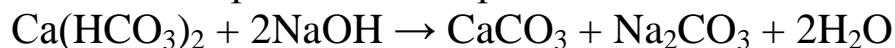
$$m(\text{соды}) = 1500 \cdot 1000 \text{ л} \cdot 560,5 \text{ мг / л} = 840750 \text{ г или } 840,75 \text{ кг}.$$

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



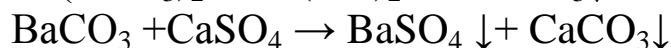
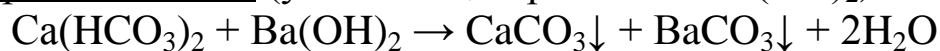
Умягчение фосфатными соединениями проводят при невысокой жёсткости, для доумягчения.

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.

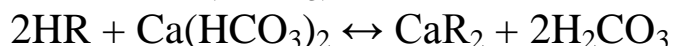
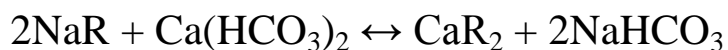
Ионнообменник представляет собой резервуар, заполненный ионитом. Диаметр такого фильтра от 1 до 3 метров, высота слоя катионита 2-4 метра, скорость фильтрации 4-25 м³/ч, рабочее давление до 6 Атм.

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.

$$OE = \frac{Ж_0 \cdot V(\text{воды})}{V(\text{катионита}) \cdot 1000}$$

где ОЕ – объёмная ёмкость, моль-экв/м³; Ж₀ – 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.

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

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

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

$$\text{Ж}_0 = \frac{C_{\text{H}}(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V(\text{вода})}$$

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.

Индивидуальные задания

61. Общая щёлочность воды равна 6 ммоль-экв/л. Содержание ионов Ca^{2+} - 150 мг/л, Mg^{2+} - 28 мг/л. Точно ли проведён анализ этой воды?

62. Вода реки Клязьмы содержит (в мг/л): Ca^{2+} - 9, Mg^{2+} - 8,5, Na^+ - 24, HCO_3^- - 134,4, SO_4^{2-} - 50,4, Cl^- - 440. Определить карбонатную и общую жёсткость воды.

63. Вода реки Оки содержит (в мг/л): Ca^{2+} - 91,8, Mg^{2+} - 16,8, Na^+ - 7,8, HCO_3^- - 244, SO_4^{2-} - 81, Cl^- - 22, SiO_3^{2-} - 17,3. Определить общую, карбонатную и некарбонатную жёсткость воды.

64. Вода реки Невы содержит (в мг/л): Ca^{2+} - 8, Mg^{2+} - 1,2, Na^+ + K^+ - 3,8, HCO_3^- - 27,5, SO_4^{2-} - 4,5, Cl^- - 38. Определить солесодержание в мг/л и общую жёсткость воды.

65. Чему равна жёсткость раствора, в 10 л которого содержится 200 мг сульфата кальция и 100 мг сульфата магния?

66. Жёсткость раствора хлорида магния 20 ммоль-экв/л. Сколько мл этого раствора необходимо взять для приготовления 10 л раствора с жёсткостью $3,5 \cdot 10^{-4}$ ммоль-экв/л?

67. Какова постоянная и карбонатная жёсткость воды, если в ней содержится Ca^{2+} - 0,112 г/л, Mg^{2+} - 0,0632 г/л, SO_4^{2-} - 0,236 г/л, Cl^- - 0,1653 г/л и ионы HCO_3^- ?

68. Какова постоянная жёсткость воды, если в ней содержится Ca^{2+} - 0,1405 г/л, Mg^{2+} - 0,1155 г/л, SO_4^{2-} - 0,294 г/л, Cl^- - 0,1278 г/л и ионы HCO_3^- ?

69. В 5 литрах воды содержится 1386 мг $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 610 мг CaCl_2 , 480 мг NaCl . Определите общую и карбонатную жёсткость, солесодержание.

70. Чему равна жёсткость 1%-ного раствора сульфата магния ($\rho = 1$ г/мл)?

71. В литре раствора содержится 13,6 мг CaSO_4 . Чему равна жёсткость этого раствора?

72. Чему равна жёсткость раствора, содержащего в 10 л 200 мг сульфата кальция и 100 мг сульфата магния?

73. Сколько граммов MgCl_2 содержится в 5 л раствора, имеющего жёсткость 7,14 ммоль-экв/л? Какова нормальность этого раствора?

74. Чему равна жёсткость 0,1 н. раствора CaCl_2 ?

75. Сколько мл. 0,1 н. комплексона III и 0,1 н. соляной кислоты идёт на определение общей и карбонатной жёсткости, если объём пробы равен 100 мл, общая жёсткость – 3 ммоль-экв/л, карбонатная жёсткость – 2,5 ммоль-экв/л.

76. Осаждение катионов кальция производится эквивалентным количеством ортофосфата натрия. Остаточная жёсткость составила 0,04 ммоль-экв/л. Во сколько раз остаточная жёсткость больше равновесной, вычисленной по произведению растворимости ортофосфата кальция?

$\text{ПР} = 1,0 \cdot 10^{-25}$.

77. Дана вода с постоянной жёсткостью 7,14 ммоль-экв/л. Умягчение производится содой. Содержание карбоната в соде равно 90%. Количество умягчаемой воды составляет 2000 м³/сутки. Определите суточный расход соды на умягчение, если избыток соды составляет 1,07 мэкв/л и вся жёсткость кальциевая.

78. Умягчение производится методом известкования. Состав исходной воды: карбонатная жёсткость - 3 мэкв/л, Mg^{2+} - 12,16 мг/л, растворённый углекислый газ - 10 мг/л. Избыток извести составляет 0,2 мэкв/л. Содержание CaO в технической извести 60%. Определите суточный расход извести при производительности водоочистки 100 т/ч.

79. Вода содержит только постоянную кальциевую жёсткость, равную 5,2 мэкв/л. Умягчение производится содой в количестве 0,35 г/л, считая на технический продукт. Содержание карбоната натрия в кальцинированной соде составляет 95%. Определите избыток карбоната натрия сверх теоретически необходимого.

80. Вода умягчается содо-извесгкованием. Избыток извести составляет 7 мг/л CaO, избыток соды - 61 мг/л. Общая жёсткость воды равна 6 ммоль-экв/л, карбонатная 2 ммоль-экв/л, содержание Ca^{2+} - 100 мг/л, содержание растворённого CO_2 - 5 мг/л. Определите расход извести и соды на умягчение 100 т указанной воды, если содержание CaO в извести составляет 85% и карбоната натрия в кальцинированной соде - 94%.

81. Общая жёсткость воды равна 4,5 ммоль-экв/л. Определите расход трилона Б на умягчение 100 л этой воды и количество карбоната натрия, которое необходимо добавить, чтобы к концу умягчения вода имела карбонатную щёлочность, равную 0,5 ммоль-экв/л.

82. На умягчения 1 т воды израсходовано 0,6 кг комплексона III. Избыток комплексона III при умягчении составлял 0,03 ммоль-экв/л. Определите общую жёсткость воды до умягчения.

83. Определить дозу извести (мг/л) для обработки воды со следующими данными: карбонатная жёсткость 4,5 ммоль-экв/л, CO_2 (св.) 12 мг/л. Избыток извести должен быть не более 0,2 ммоль-экв/л. Содержание активного продукта в исходной извести 70%.

84. Вычислить количество 60% извести, необходимое для умягчения 500 м³ воды с исходной карбонатной жёсткостью 3,8 ммоль-экв/л, CO_2 (св.) - 15,4 мг/л.

85. Какое количество 70% извести и соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ необходимо для умягчения 1 м³ воды. Общая жёсткость - 3,8 ммоль-экв/л, жёсткость карбонатная - 2,4 ммоль-экв/л, CO_2 (св.) - 3,8 ммоль-экв/л.

86. Вода содержит только кальциевую жёсткость. Умягчение производится содой при избытке её против эквивалентного в 1 ммоль-экв/л. Остаточная жёсткость составляет 0,2 ммоль-экв/л. Во сколько раз остаточная жёсткость больше равновесной, рассчитанной по произведению растворимости карбоната кальция.

87. Исходная вода содержит $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 243,2 мг/л. Карбонат-

ная жёсткость воды составляет 4 ммоль-экв/л, постоянная жёсткость отсутствует. Содержание растворённого CO_2 15 мг/л. Рассчитайте расход извести (г) на умягчение 1 м³ этой воды при избытке извести в 0,3 ммоль-экв/л и содержание СаО в техническом продукте, равном 70%.

88. При термическом умягчении 10 л воды, содержащий только кальциевую жёсткость, образовался осадок массой 2 г. Определите остаточную некарбонатную жёсткость, если исходная общая составляла 6,5 ммоль-экв/л.

89. Определить дозу извести (мг/л) для обработки воды следующими данными: карбонатная жёсткость 5,2 ммоль-экв/л, CO_2 (св.) 14 мг/л. Избыток извести должен быть не более 0,1 ммоль-экв/л. Содержание активного продукта в исходной извести 77%.

90. Дана вода с постоянной жёсткостью 3,7 ммоль-экв/л. Умягчение производится содой. Содержание карбоната в соде равно 92%. Количество умягчаемой воды составляет 1500 м³/сутки. Определите суточный расход соды на умягчение, если избыток соды составляет 1,2 ммоль-экв/л и вся жёсткость кальциевая.

91. Какова продолжительность работы натрий-катионитового фильтра между двумя регенерациями, если обменная ёмкость его составляет 500 моль-экв/м³, жёсткость фильтруемой воды 3,7 мэкв/л, скорость фильтрации 12 м/ч. Диаметр фильтра 2 м, высота слоя катионита 2 м.

92. Общая жёсткость воды 6,5 мэкв/л, постоянная жёсткость 3,5 мэкв/л. Определите количество образующего углекислого газа образующегося в результате Н-катионитрования. Напишите схему реакции ионного обмена.

93. Состав умягчаемой воды: общее солесодержание 409 мг/л, общая жёсткость 4,6 мэкв/л, содержание ионов кальция и натрия соответственно 72 и 34 мг/л. Карбонатная жёсткость отсутствует. Вода умягчается методом Н-катионитрования. Каковы будут общее солесодержание умягчённой воды?

94. Вода, имеющая состав: общее солесодержание 409 мг/л, общая жёсткость 4,6 мэкв/л, содержание ионов кальция и натрия соответственно 72 и 34 мг/л. Карбонатная жёсткость отсутствует, подвергается натрий-катионированию. Каково будет её солесодержание после умягчения?

95. Ёмкость поглощения катионита составляет 400 моль-экв/м³. Какой воды может быть умягчён за один цикл этим катионитом, если жёсткость фильтруемой воды составляет 2,4 мэкв/л, объём катионита равен 6,28 м³?

96. Определите, сколько литров воды жёсткостью 5,5 мэкв/л может умягчить катионный фильтр объёмом 3000 см³ с обменной ёмкостью 400 моль-экв/м³.

97. Катионный фильтр объёмом 75 м³ умягчил 5 м³ воды с первоначальной жёсткостью 6 мэкв/л. Какова обменная ёмкость катионита?

98. Определить, сколько Ca²⁺ (в граммах) поглощает 1 л катионита, обменная ёмкость которого равна 400 моль-экв/м³.

99. Определить, сколько Mg²⁺ (в граммах) поглощает 1 л катионита, обменная ёмкость которого равна 280 моль-экв/м³.

100. Обменная ёмкость сульфоугля равна 650 моль-экв/л. Сколько м³ воды может умягчить 1 м³ сульфоугля, если общая жёсткость воды равна 6 мэкв/л?

101. Определить расход соли на одну регенерацию катионита, если высота слоя катионита 2,2 м, обменная ёмкость 280 моль-экв/м³, удельный расход соли 200г/моль-экв, диаметр фильтра 2,5м.

102. На Н-катионитовых фильтрах умягчается вода следующего состава: карбонатная жёсткость - 2,5 мэкв/л, [Cl⁻] = 7,1 мг/л, [SO₄²⁻] = 1,7мэкв/л. Определить число мг/л образующихся CO₂, HCl, H₂SO₄.

103. На регенерацию катионного фильтра диаметром 2,5 м и высотой слоя катионита 2 м было израсходовано 617 кг NaCl. Сколько кг из этого количества будет использовано и сколько будет удалено из фильтра водой, если обменная ёмкость катионита составляет 350 моль-экв/м³.

104. Катионный фильтр имеет объём 3 м³, обменная ёмкость 400моль-экв/м³. Определить количество воды (в литрах), которое может умягчить этот фильтр, если общая жёсткость равна 6 мэкв/л.

105. Вода с карбонатной жёсткостью 3,6 мэкв/л подвергается натрий-катионированию. Определить концентрацию гидрокарбоната натрия (в мг/л) в умягчённой воде.

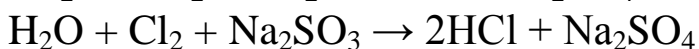
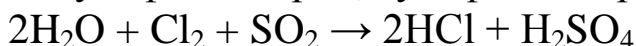
ДЕГАЗАЦИЯ ВОДЫ

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

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

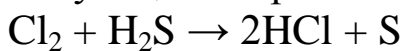
Методы *химического* удаления газов состоят в том, что к воде добавляют вещества, реагирующие с газами.

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

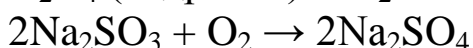
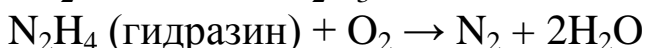
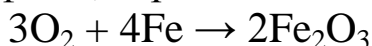


При дехлорировании воды учитывается её хлороёмкость. Количество активного хлора (мг/л), расходуемое при 30-минутном контакте его с исследуемой водой на окисление примесей, содержащихся в воде, называется *хлороёмкостью* воды.

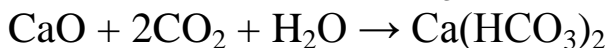
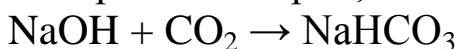
- сероводород можно связывать хлором последующей коагуляцией серы.



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



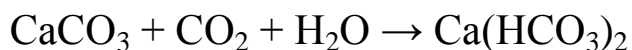
- для удаления углекислоты используют гидроксид натрия, карбонат натрия, оксид кальция, карбонат кальция.



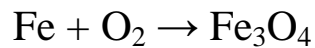
К физико-химическим методам относится *мутационное фильтрование*. В ходе него, кроме фильтрования протекают химические процессы, вследствие которых удаляются примеси из воды. Например, при использовании угольного фильтра из воды дополнительно удаляется хлор



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

Индивидуальные задания

106. Какое количество сульфата натрия необходимо для дехлорирования 500 м^3 воды при концентрации хлора 3,5 мг/л (содержание остаточного хлора не должно превышать 0,5 мг/л).

107. Сколько литров 2М раствора Na_2SO_3 необходимо израсходовать для восстановления кислорода в 50 м^3 питьевой воды, содержащий 3,2 мг $\text{O}_2/\text{л}$.

108. Сколько потребуется ClO_2 для обеззараживания 100 м^3 воды с хлорёмкостью 5 мг $\text{Cl}_2/\text{л}$ (содержание остаточного хлора 0,5 мг/л).

109. Сколько граммов SO_2 необходимо для дехлорирования 1000 м^3 с содержанием хлора 5 мг/л (заданная величина остаточного хлора 0,5 мг/л).

110. Сколько граммов 5% раствора Na_2SO_3 необходимо для

дехлорирования 500 м^3 воды с содержанием растворённого хлора $8,5 \text{ мг/л}$ (при заданной величине остаточного хлора $0,5 \text{ мг/л}$).

111. Для связывания растворённого в воде кислорода было применено сульфитирование воды. Напишите уравнение взаимодействия сульфита натрия с кислородом и рассчитайте расход (в г) $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 1 т воды, если содержание растворённого кислорода $0,2 \text{ мг/л}$. Количество избыточного сульфита натрия, считая на безводную соль, принять равным 2 мг/л .

112. Вода после термических деаэраторов обрабатывалась гидратом гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Написать уравнение взаимодействия кислорода с гидразином, учитывая, что продуктом окисления гидразина является азот. Рассчитать расход гидрата гидразина в мг на 1 т воды, если содержание растворённого кислорода после деаэратора $0,03 \text{ мг/л}$, а избыток гидразина составил $0,02 \text{ мг/л}$.

113. Связывание остаточного после термической деаэрации кислорода производится сульфатом гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Рассчитать количество сульфата гидразина, требующееся для обработки 100 т воды, если содержание растворённого кислорода составляло $0,01 \text{ мг/л}$, а избыток гидразина - $0,03 \text{ мг/л}$.

114. Вода с содержанием растворённого кислорода 4 мг/л поступает в сталестружечный фильтр. Производительность фильтра 50 т/ч . Количество стружки в фильтре 7 т . Расчёт расхода стружки производится с учётом образования Fe_3O_4 . Определить степень износа стружки в % за месяц работы фильтра.

115. В сталестружечных фильтрах стружку заменяют при 50% -ном её износе. Сколько месяцев до замены стружки может работать фильтр производительностью 3 т воды в час при общей массе стружки 200 кг , если поступающая на фильтр вода содержит кислорода 2 мг/л . Расчёт следует производить с учётом образования Fe_3O_4 .

116. Концентрация кислорода в воде 14 мг/л . Для частичного восстановления кислорода в воду ввели 63 мг/л сульфита натрия Na_2SO_3 . Определите, сколько кислорода осталось 20 м^3 воды после её обработки восстановителем.

117. Концентрация кислорода в воде 15 мг/л . Для частичного восстановления кислорода в воду ввели 9 мг/л гидразина N_2H_4 . Определите, сколько кислорода осталось 30 м^3 воды после её обра-

ботки восстановителем.

118. Концентрация кислорода в воде 14 мг/л. Для частичного восстановления кислорода в воду ввели 63 мг/л сульфита натрия Na_2SO_3 . Сколько гидразина нужно ввести в 1 л воды, чтобы удалить оставшийся кислород?

119. Концентрация кислорода в воде 12 мг/л. Для частичного восстановления кислорода в воду ввели 9 мг/л гидразина N_2H_4 . Сколько сульфита натрия Na_2SO_3 нужно ввести в 1 л воды, чтобы удалить оставшийся кислород?

120. Сколько литров 3М раствора Na_2SO_3 необходимо израсходовать для восстановления кислорода в 100 м³ питьевой воды, содержащий 3,2 мг O_2 /л. Концентрация остаточного кислорода 0,02 мг O_2 /л.

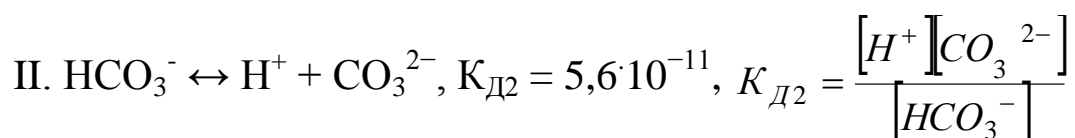
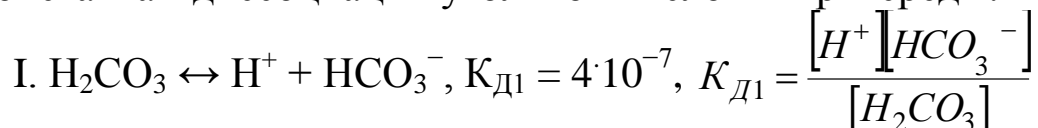
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ И АГРЕССИВНОСТИ ВОДЫ

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 $K_{д2}$ угольной кислоты по второй ступени. $[H^+]$ определяем из рН ($pH = -\lg [H^+]$), $pH = 10^{-10}$.

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{K_{д2}}, \quad [HCO_3^-] = \frac{10^{-10} \cdot 4}{5,6 \cdot 10^{-11}} = 0,071 \text{ моль/л.}$$

Вода, содержащая избыток свободной углекислоты над равновесной, называются **агрессивными**. При контакте с бетоном такие воды вызывают растворение карбонатной составляющей: $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$.

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

Стабильность характеризуется **показателем стабильности** (С): $C = Щ_{ИСХ} / Щ_{НАС.}$,

где $Щ_{ИСХ}$ – щёлочность исходной воды,

$Щ_{НАС.}$ – 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.

$$Щ = m(HCO_3^-) / M(HCO_3^-). \quad Щ = 312,2 / 61 = 5,1 \text{ ммоль-экв/л.}$$

Определяем показатель стабильности: $C = Щ_{ИСХ} / Щ_{НАС.}$. $C = 5,1 / 4,1 = 1,24$. 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 pH больше 12,4 в воде находятся только связанная углекислота в виде карбонат - ионов.

Стабильность воды можно определить константе углекислотного равновесия (K_{CO_2}): $K_{CO_2} = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{[CO_2]}$. При 25°C $K_{CO_2} = 3,43 \cdot 10^{-5}$.

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:

$$[] = \frac{m}{M \cdot V(\text{воды})}. \quad M(CO_2) = 44 \text{ г/моль}, \quad M(HCO_3^-) = 61 \text{ г/моль},$$

$$M(Ca^{2+}) = 40 \text{ г/моль}.$$

$$[CO_2] = 1 \text{ ммоль/л}, \quad [HCO_3^-] = 2 \text{ ммоль/л}, \quad [Ca^{2+}] = 2 \text{ ммоль/л}.$$

По уравнению константы углекислотного равновесия находим равновесную концентрацию CO_2 : $[CO_2] = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{K_{CO_2}}$. При концентрациях, выраженных в моль/л, $K_{CO_2} = 34,3$.

$$[CO_2] = \frac{2 \cdot 2^2}{34,3} = 0,23 \text{ ммоль / л}.$$

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 углекислот (S). По таблице (см. приложение) находим «g». Вычитая из «g» количество связанной углекислоты, находим аг-

рессивную 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 $M_3(\text{CO}_2) = 44/2 = 22$ 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): $45 + 99 = 144$ 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 – pH_s .

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

Опытным путём определяют pH . 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 ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$).

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

Индивидуальные задания

121. Установите соотношение между концентрациями HCO_3^- и угольной кислоты при $\text{pH} = 4$.

122. Какая форма углекислоты преобладает при значениях pH , равных: 3,7- 4; 8,3 - 8,4; больше 8,4; больше 11; больше 12,4.

123. Динамическое равновесие между различными формами углекислоты в водных растворах выражается уравнением: $2\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$. Что произойдёт, если количество CO_2 : а) превысит равновесную концентрацию; б) будет меньше равновесной концентрации; в) содержание свободной угольной кислоты равно равновесной концентрации?

124. Содержание гидрокарбонатов в исходной воде составляет 250 мг/л. После контакта пробы с мрамором щёлочность воды стала 4 мэкв/л. Сделать вывод о стабильности воды.

125. Анализом воды найдено, что щёлочность её равна 5,7 ммоль-экв/л. Равновесное содержание гидрокарбонатов равно 260 мг/л. Определить показатель стабильности воды.

126. Является ли стабильной вода, имеющая щёлочность 2 ммоль-экв/л, содержание свободной углекислоты 5 мг/л. Общее солесодержание 130 мг/л, концентрация ионов Ca^{2+} равна 70 мг/л.

127. Какова реакция среды и какие формы углекислоты имеются в наибольшем количестве в воде при pH , равной 4,5?

128. Является ли стабильной вода, у которой $\text{pH}_0 = 9,5$, а найденный по номограмме величина $\text{pH}_s = 8$?

129. Является ли стабильной вода, у которой $\text{pH}_0 = 6,8$, а $\text{pH}_s = 8$?

130. Анализом воды найдено (мг/л): HCO_3^- -244, $\text{CO}_2(\text{св.})$ -28. Пользуясь наблюдаемыми данными, определить, будут ли данные пробы проявлять активность по отношению к бетону.

131. Анализом воды найдено (мг/л): HCO_3^- -178, $\text{CO}_2(\text{св.})$ -18. Пользуясь наблюдаемыми данными, определить, будут ли данные пробы проявлять активность по отношению к бетону.

132. Анализом воды найдено (мг/л): HCO_3^- -126, $\text{CO}_2(\text{св.})$ -20. Пользуясь наблюдаемыми данными, определить, будут ли данные пробы проявлять активность по отношению к бетону.

133. 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.

134. Является ли стабильной вода, у которой $\text{pH}_0 = 7,2$, а найденный по номограмме величина $\text{pH}_s = 8,1$?

135. В исследуемой воде содержится 250,17 мг/л гидрокарбоната кальция. После контакта пробы с мрамором щёлочность воды была 4,1 ммоль-экв/л. Стабильна ли вода?

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ РАБОТЫ

<i>Вариант</i>	<i>Номера заданий</i>								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	16	31	46	61	76	91	106	121
2	2	17	32	47	62	77	92	107	122
3	3	18	33	48	63	78	93	108	123
4	4	19	34	49	64	79	94	109	124
5	5	20	35	50	65	80	95	110	125
6	6	21	36	51	66	81	96	111	126
7	7	22	37	52	67	82	97	112	127
8	8	23	38	53	68	83	98	113	128
9	9	24	39	54	69	84	99	114	129
10	10	25	40	55	70	85	100	115	130
11	11	26	41	56	71	86	101	116	131
12	12	27	42	57	72	87	102	117	132
13	13	28	43	58	73	88	103	118	133
14	14	29	44	59	74	89	104	119	134
15	15	30	45	60	75	90	105	120	135
16	15	16	32	48	64	80	96	112	128
17	14	17	33	49	65	81	97	113	129
18	13	18	34	50	66	82	98	114	130
19	12	19	35	51	67	83	99	115	131
20	11	20	36	52	68	84	100	116	132
21	10	21	37	53	69	85	101	117	133
22	9	22	38	54	70	86	102	118	134
23	8	23	39	55	71	87	103	119	135
24	7	24	40	56	72	88	104	120	121
25	6	25	41	57	73	89	105	111	122
26	5	26	42	58	74	90	91	110	123
27	4	27	43	59	75	76	92	109	124
28	3	28	44	60	63	77	93	108	125
29	2	29	45	46	62	78	94	106	126
30	1	30	31	47	61	79	95	107	127

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Произведение растворимости (ПР) некоторых трудно растворимых веществ

Вещество	ПР	Вещество	ПР
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,53 \cdot 10^{-33}$	MnCO_3	$8,8 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$7,2 \cdot 10^{-15}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-14}$
PbCO_3	$3,3 \cdot 10^{-14}$	CaCO_3	$3,4 \cdot 10^{-9}$
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$7,9 \cdot 10^{-43}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,07 \cdot 10^{-33}$
PbCl_2	$2,12 \cdot 10^{-5}$	CaF_2	$3,4 \cdot 10^{-11}$
PbF_2	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,64 \cdot 10^{-14}$
MgCO_3	$6,82 \cdot 10^{-6}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,8 \cdot 10^{-38}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-12}$		

Таблица 2. Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

Вещество	K_1	K_2	K_3
H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	
H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	
HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$		
HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$		
H_3PO_4	$6,92 \cdot 10^{-3}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$
NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$

Таблица 3. Данные для вычисления агрессивной CO_2 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
36	34,9	91	78,7	146	111,2	210	141,6
37	35,9	92	79,3	147	111,7	220	145,7

S	g	S	g	S	g	S	g
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