



Общие сведения

- ❑ Как утверждают ученые, жизнь на Земле возникла в водной среде. Все живые организмы почти на $2/3$ состоят из воды. Качество жизни людей напрямую связано с запасами пресной воды, которые составляют лишь 2,5% от общего количества воды на Земле.
- ❑ По данным ООН, 1.1 Млрд. человек испытывает нехватку питьевой воды.
- ❑ Политики утверждают, что 21 Век будет веком войн за пресную воду.
- ❑ Основными приоритетами ЮНЕСКО в ДОУР (Десятилетие ООН по Образованию в интересах Устойчивого Развития) названы образование для всех, грамотность и водные ресурсы.
- ❑ Вопрос заключается не только в наличии пресной воды, но и в её качестве, безопасности для потребления.

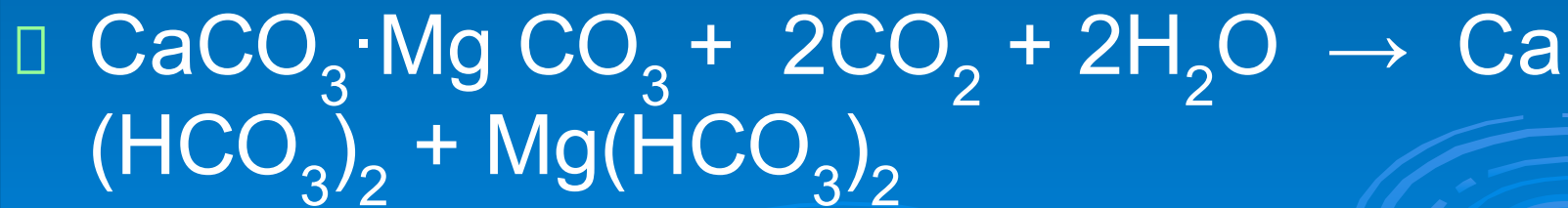


- В природных водах постоянно присутствуют ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые обуславливают общую жёсткость. Основным источником их поступления в воду - растворение пород, содержащих известняки, доломит, гипс, сложные алюмосиликаты. Жёсткая вода образует плотные слои накипи на внутренних стенах паровых котлов и кипятильников, в ней плохо развариваются пищевые продукты, при стирке белья в жёсткой воде расходуется больше мыла.

Основным компонентом растворов на водной основе является вода, от солевого состава которой в значительной степени зависит технология приготовления и получаемые свойства бурового раствора.

- Наиболее приемлема для приготовления буровых растворов пресная вода, обеспечивающая при прочих равных условиях максимальный выход раствора из 1 тонны глины, вязкость, минимальную водоотдачу и способность к структурообразованию.
- Однако, на многих скважинах используется вода, содержащая соли различного типа и различной концентрации. Особенно агрессивной является вода, содержащая ионы Са и Mg. Перед использованием для технологических целей такую воду предварительно обрабатывают кальцинированной содой в количестве, обеспечивающем остаточное содержание этих катионов в воде не более 100мг/л.

□ Из природных солей кальция только гипс несколько растворим в воде, однако, если вода содержит диоксид углерода, то карбонат кальция, содержащийся в известняке и магний в доломите переходят в раствор в виде гидрокарбоната:



Концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} эквивалентная содержанию в воде анионов гидрокарбоната HCO_3^- , определяет карбонатную жесткость (J_K), или временную жесткость воды, а концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} эквивалентная остальным анионам (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^-) – некарбонатную (J_{HK}), или постоянную жесткость. Таким образом, общая жесткость воды: $J_{Ca} + J_{Mg} = J_{об} = J_{HK} + J_K$.

- Измеряют жесткость числом миллимолей эквивалентов ионов жесткости (Ca^{2+} и Mg^{2+}) в 1 л воды (ммоль•экв/л).
- $M_{Э(Ca^{2+})} = \frac{1}{2} M_{И(Ca^{2+})} = 40,08 / 2 = 20,04$ г/моль.
- $M_{Э(Mg^{2+})} = \frac{1}{2} M_{И(Mg^{2+})} = 24,30 / 2 = 12,15$ г/моль

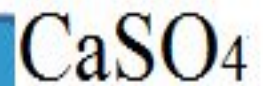
Виды жесткости.



Жесткость



Временная
жесткость



Постоянная
жесткость

Временная жесткость.

Временная жесткость вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция, магния и железа и устраняется простым кипячением. При этом гидрокарбонаты разлагаются, и в осадок выпадают вещества, образующие накипь.



Постоянная жесткость.

Постоянная жесткость обусловлена другими солями кальция и магния (сульфаты, хлориды, нитраты и др.). Такая жесткость не устраняется кипячением воды, так как растворы этих солей устойчивы к нагреванию.



Классификация воды по жёсткости

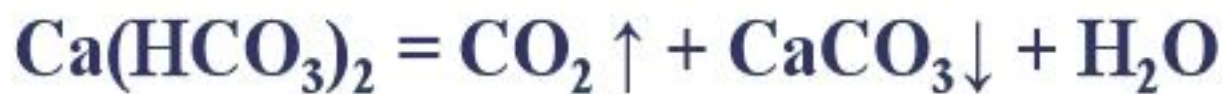
Единицы измерения жёсткости воды	Миллиграмм на литр, мг/л	Миллиграмм эквивалент на литр, м-экв/л
Мягкая	<17,1 мг/л	<0,35 мг-экв/л
Средней жёсткости	60-120 мг/л	1,2-2,4 мг-экв/л
Жёсткая	120-0180 мг/л	2,4-3,6 мг-экв/л
Очень жёсткая	>180 мг/л	>3,6 мг-экв/л

Методы устранения жёсткости воды

- **Кипячение**
- **Применение химических веществ**
- **Вымораживание льда**
- **Перегонка**
- **Магнитное и электромагнитное воздействие**
- **Применение ионообменной смолы**

Устранение временной жесткости

1. Кипячение



2. Добавление гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Устранение постоянной жесткости.

1. Добавление соды Na_2CO_3



ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ МОЖЕТ БЫТЬ РАССЧИТАНА ПО ФОРМУЛЕ:

$$Ж = \frac{x(\text{Ca}^{2+})}{20,04} + \frac{x(\text{Mg}^{2+})}{12,16}$$

где $x(\text{Ca}^{2+})$ и $x(\text{Mg}^{2+})$ — концентрация в мг/л ионов кальция и магния соответственно.

$$Ж = \frac{V \cdot C \cdot 1000}{V_a}$$

где V — объем раствора трилона Б, мл

C — нормальность раствора трилона Б, г-экв/л

V_a — объем воды, мл

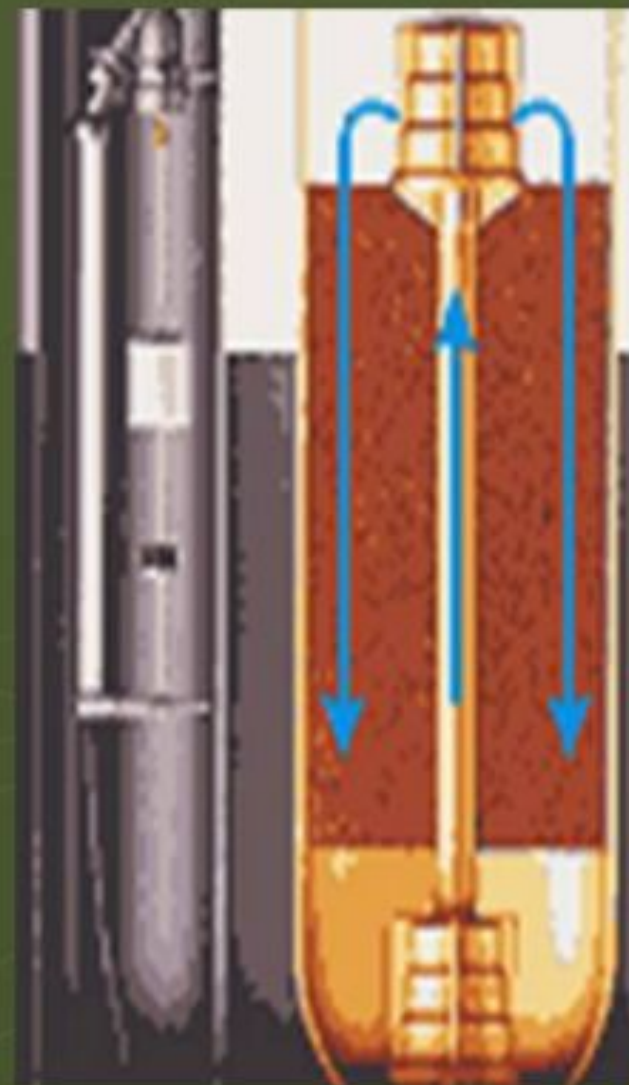
Процессы водоподготовки

- Сорбция на твердом носителе (речной песок, либо/и активированный уголь слой 6м). Сорбция – это поглощение веществ твердыми телами (адсорбция) или жидкостями (абсорбция).
- Коагуляция сульфатами или хлоридами алюминия и железа:
- $$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CaSO}_4 + 6\text{CO}_2$$
- Рыхлые хлопья гидроксида алюминия хорошо адсорбируют на своей поверхности мелкие частицы образующихся осадков.
- Обеззараживание – путем хлорирования, озонирования, перекисью водорода, УФ-облучением, электролизом (с добавлением NaCl, выделяющийся хлор обеззараживает воду).
- Если необходимо удаляют избыточные фосфаты:
- $$2\text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Если необходимо освобождаются от избыточных катионов и анионов на ионообменных материалах.

Ионообменный способ

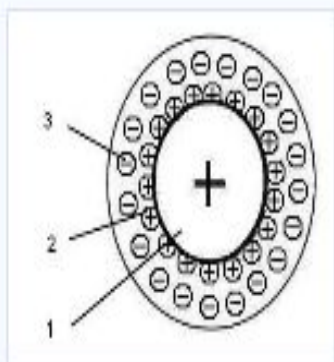
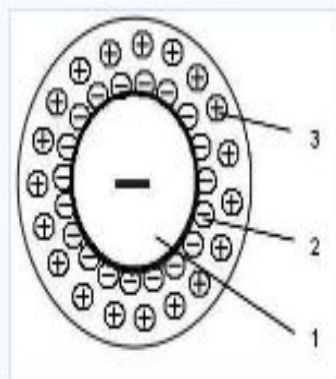
Для эффективного удаления солей жесткости из воды наиболее распространен метод ионного обмена ионов кальция и магния на ионы натрия или калия, которые не образуют осадков своих солей при нагревании. Очистка воды производится в аппаратах-умягчителях с катионообменной смолой.

Жесткость снижается до 0,01 мг/л



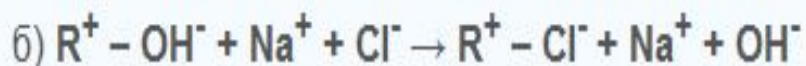
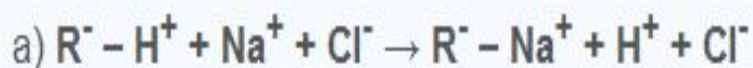
По структуре ионообменные смолы могут обладать гелевой, макропористой и промежуточной структурой, что определяется степенью сшивки полимерных молекул. **Гелевая** ионообменная смола обладает способностью к ионному обмену только во влажном (набухшем) состоянии, потому что у нее отсутствует истинная пористость. **Макропористая** ионообменная смола характеризуется наличием пор, имеющих развитую поверхность, поэтому она способна к ионному обмену как в набухшем, так и в ненабухшем состоянии.

Схема зерна ионообменной смолы, анионита и катионита соответственно, в общем виде выглядит так:



1. полимерная матрица
2. ионные функциональные группы полимерной матрицы
3. противоионы

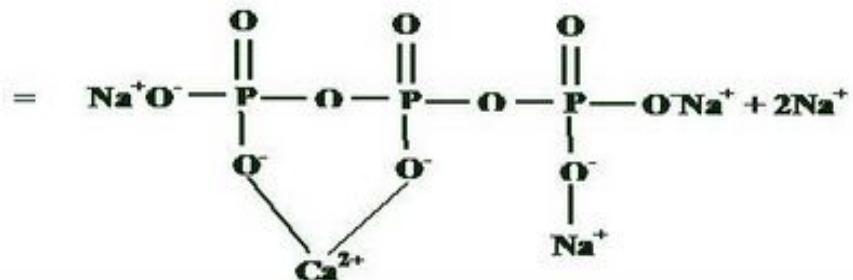
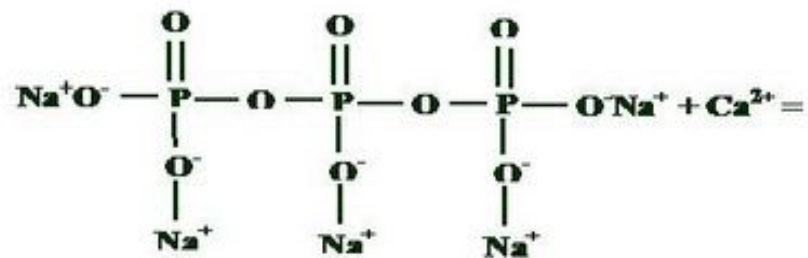
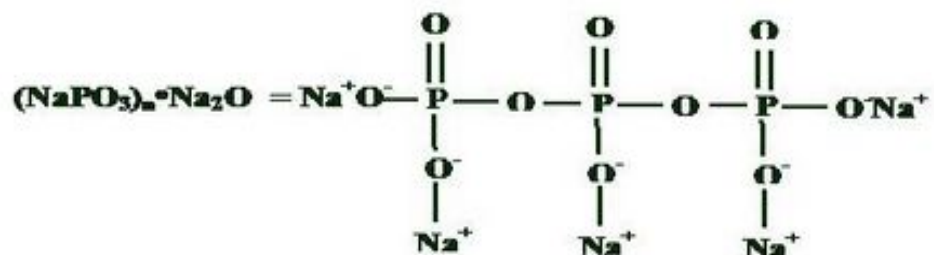
Упомянутые выше функциональные группы способны вступать в реакции ионного обмена с ионами растворенных веществ (примесями - применительно к воде). Если матрицу ионообменной смолы обозначить как R, то реакция такого обмена выглядит:



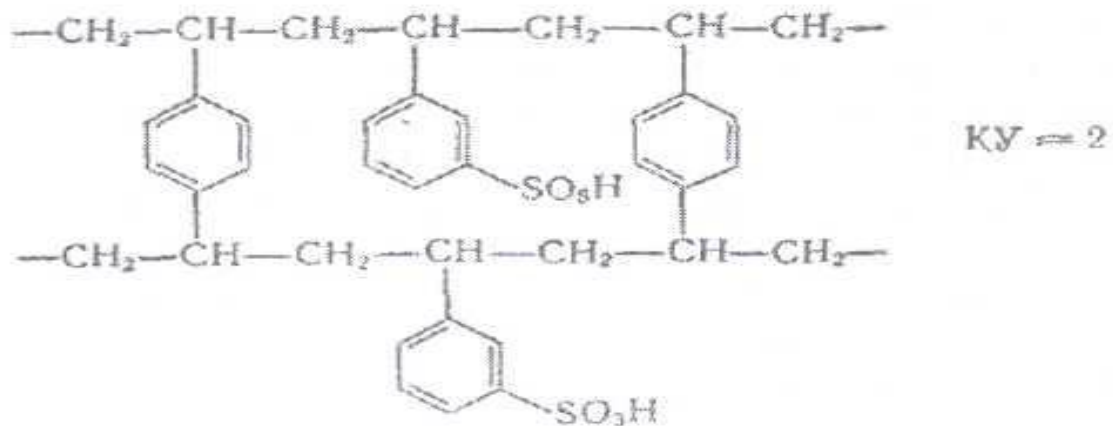
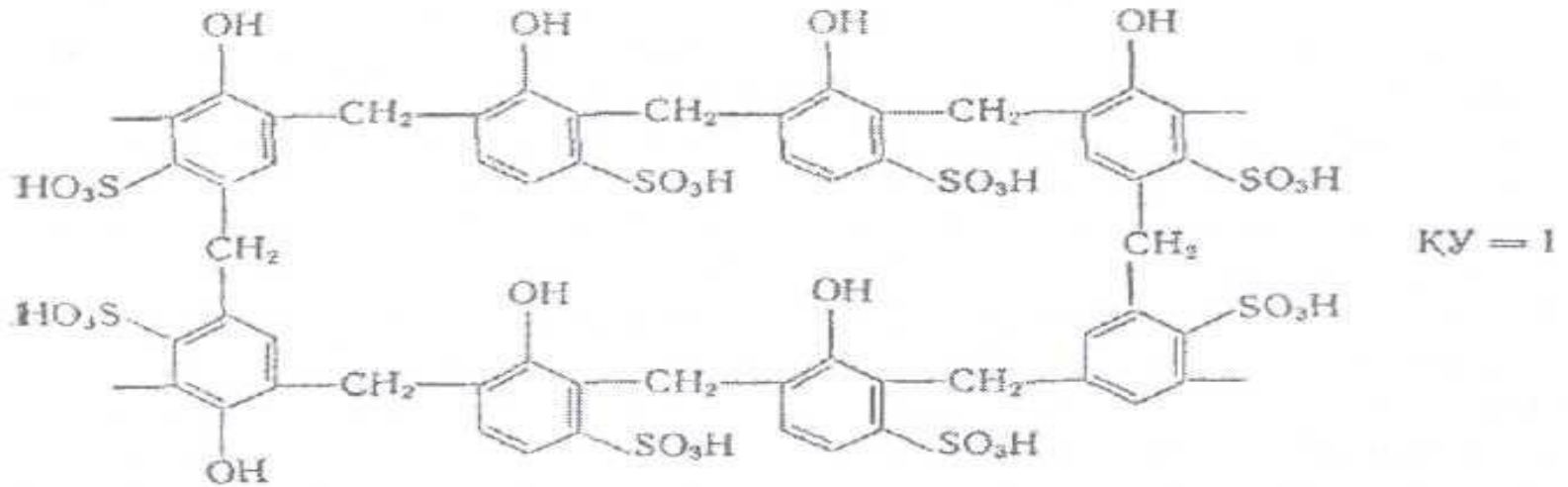
По такой реакции легко обмениваются катионы солей жесткости, ионы железа, марганца.

Ионообменные материалы

Действие комплексообразующих монитов (полифосфатов натрия):



Ионообменные материалы



Методика измерения общей жесткости

- В стеклянную колбу влить точно 1 мл пробы фильтрата бурового раствора и добавкой дистиллированной воды довести объем до 50 мл.
- Добавить 4 капли аммиачного буферного раствора рН = 10.
- Добавить несколько крупинок индикатора эриохрома черного.
- При наличии кальция или магния раствор станет красным.
- При непрерывно помешивании добавлять по капле 0,02 н Трилона Б до изменения окраски с красной на синюю.
- $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \text{ мг/л} = V_{\text{(Трилона Б)}} \cdot 400 / V_{\text{(фильтрата)}}$

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ ПО КАЛЬЦИЮ

- Методика 1.
- В стеклянную колбу влить точно 1 мл пробы фильтрата и довести объем дистиллированной водой до 50 мл.
- Добавить 2 капли 8 н КОН
- Добавить несколько крупинок индикатора мурексид
- При наличии кальция раствор станет красным.
- При непрерывном перемешивании добавить по капле титравера 0,02 н раствор Трилона Б до изменения окраски с красной на малиновую
- $Ca^{2+}(\text{мг/л}) = V_{\text{Трилона Б (0,02 н)}} \cdot 400 / V_{\text{фильтрата}}$

Методика 2 определения жесткости по кальцию

- В стеклянную колбу налить 50 мл дистиллированной воды
- Добавить 5 капель буферного раствора 8 н КОН
- Добавить несколько крупинок индикатора мурексид. Если цвет становится розовым, то добавляем по каплям Трилон Б до перехода розового в фиолетовый.
- Когда раствор приобретает фиолетовый оттенок, добавить точно 1 мл фильтрата.
- При перемешивании добавлять по капле 0,2 н Трилон Б до изменения окраски с красной на сиреневую (до исчезновения красного оттенка)
- $Ca^{2+} \text{ (мг / л)} = V_{\text{Трилона Б (0,2 н)}} \cdot 4000 / V_{\text{фильтрата}}$

Методика определения концентрации хлоридов Cl^-

- В колбу влить точно 1 мл пробы фильтрата раствора и довести объем дистиллированной водой до 50 мл.
- Добавить несколько капель фенолфталеинового индикатора. При появлении розовой окраски добавить серной кислоты до полного исчезновения окраски
- Добавить 4-5 капель индикаторного раствора хромата калия для того, чтобы раствор стал ярко-желтым.
- При непрерывном перемешивании добавлять по капле стандартный раствор нитрата серебра до изменения цвета с желтого до оранжевого или кирпично-красного.
- $\text{Cl}^- \text{ (мг/л)} = V_{\text{AgNO}_3 (0,0282 \text{ N})} \cdot 1000 / V_{\text{фильтрата}}$
- $\text{Cl}^- \text{ (мг/л)} = V_{\text{AgNO}_3 (0,282 \text{ N})} \cdot 10000 / V_{\text{фильтрата}}$

Методика определения щелочности раствора
(Температура от 18 до 25°C, относительная влажность воздуха не более 80 ± 5%, атмосферное давление 84-106 кПа)

- Определение P_f
- Влить в чашку 1 мл фильтрата.
- Добавить 2-3 капли фенолфталеина , если фильтрат не окрасился , $P_f = 0$.
- Если фильтрат станет красным, то при непрерывном перемешивании добавлять по каплям 0,02 н серной кислоты до обесцвечивания фильтрата
- Количество использованных мл 0,02 н серной кислоты называется щелочностью и обозначается P_f

Определение щелочности M_f

- Сначала выполняются этапы, описанные в предыдущем слайде.
- К пробе, у которой достигнута конечная точка P_f , добавить 3-4 капли индикатора бромкрезолового зеленого. По капле добавлять 0,02 н серную кислоту до изменения окраски с синей до цвета зеленого яблока.
- Щелочность M_f – это объем кислоты, необходимый для достижения конечной точки по бромкрезоловому зеленому ($pH=4-4,5$). В этот объем входит и объем кислоты, использованный на титрование до конечной точки P_f .
- Если образец окрашен и не позволяет визуально определить изменение цвета, конечные точки P_f и M_f следует определять тогда, когда показания на pH-метре равны 8,3 и 4,3 соответственно.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИДА, КАРБОНАТА И БИКАРБОНАТА

- $P_f=0$ – щелочность является следствием присутствия только бикарбоната
- $P_f= M_f$ - щелочность является следствием присутствия только гидроксида
- $2 P_f= M_f$ щелочность является следствием присутствия только карбоната
- $2P_f > M_f$ щелочность является следствием присутствия смеси карбоната и гидроксида
- $2P_f < M_f$ щелочность является следствием присутствия смеси карбоната и бикарбоната