

ЛЕКЦИЯ 2

ХИМИЯ ВОДЫ

План лекции:

- 1. Физические свойства воды. Диаграмма состояния воды.**
- 2. Химические свойства воды.**
- 3. Состав природных и технических вод.
Классификация примесей, находящихся в воде.**
- 4. Технологические показатели воды, основные методы очистки.**
- 5. Примеры решение задач.**

Физические свойства воды. Диаграмма состояния воды.

Вода— простейшее устойчивое соединение водорода (11,19%) с кислородом (88,81%). Молекулярная масса 18,01629 г/моль. При нормальной температуре и в отсутствие катализаторов вода из элементов не образуется; при +300°С реакция протекает медленно, а при 550°С — со взрывом. Молекулы воды термически устойчивы, распад до элементов достигает заметной величины лишь при температуре 2000°С. На тепловых и атомных электростанциях вода является основным рабочим веществом, таким как теплоноситель, охлаждающий агент, рабочее тело;

В природе существует три изотопа водорода: обычный протий, с массовым числом 1,00797; дейтерий с массовым числом 2; тритий с массовым числом 3. В лабораторных условиях получены два сверхтяжелых радиоактивных изотопа ${}^4\text{H}$ квадий, ${}^5\text{H}$ пентий и короткоживущие изотопы ${}^6\text{H}$ – гексий и ${}^7\text{H}$ – септий. Изотопов кислорода известно семь. Три из них (${}^{16}\text{O}$, ${}^{17}\text{O}$, ${}^{18}\text{O}$) стабильны и существуют в естественных условиях, четыре (${}^{14}\text{O}$, ${}^{15}\text{O}$, ${}^{19}\text{O}$ и ${}^{20}\text{O}$) нестабильны и созданы физиками в ускорителях и реакторах. Из стабильных изотопов больше всего легкого кислорода ${}^{16}\text{O}$, меньше — тяжелого ${}^{18}\text{O}$ и совсем мало — кислорода ${}^{17}\text{O}$.

Сочетанием изотопов водорода и кислорода теоретически получено сорок два вида воды, тридцать три из которых будут радиоактивными. Если учесть еще два сверхтяжелых изотопа водорода ^4H и ^5H , полученных пока только в нескольких лабораториях мира, то будут возможны уже сто пять типов молекул воды. Изотопная разновидность воды, в которой обыкновенный водород заменен его тяжелым изотопом — дейтерием, называется тяжелой водой.

Физические свойства: замерзает при температуре $+3,81^\circ\text{C}$, температура плавления - 0°C , температура кипения - 100°C , плотность при 20°C - $0,998\text{ г/см}^3$, при 4°C - $1,0\text{ г/см}^3$

Диэлектрическая проницаемость $\xi - 78,5$ при 298 К

Энтальпии плавления $\Delta H^0_{\text{пл}} = 5,99$ кДж/моль

Энтальпия испарения $\Delta H^0_{\text{исп}} = 40,66$ кДж/моль

Удельная теплоемкость $c_p = 4,18$ Дж/моль К

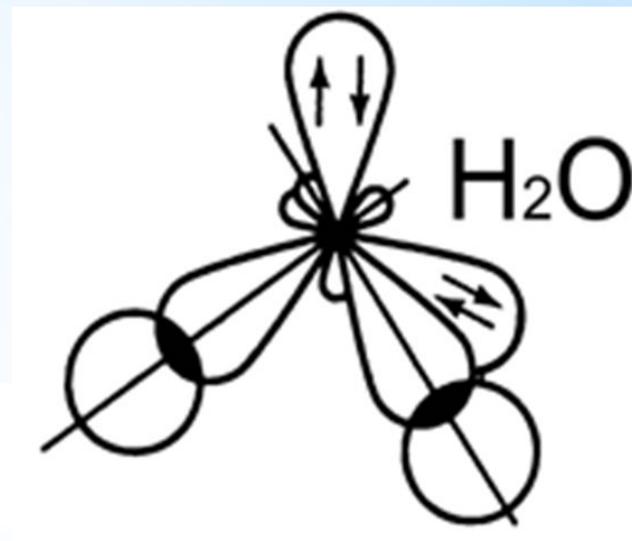
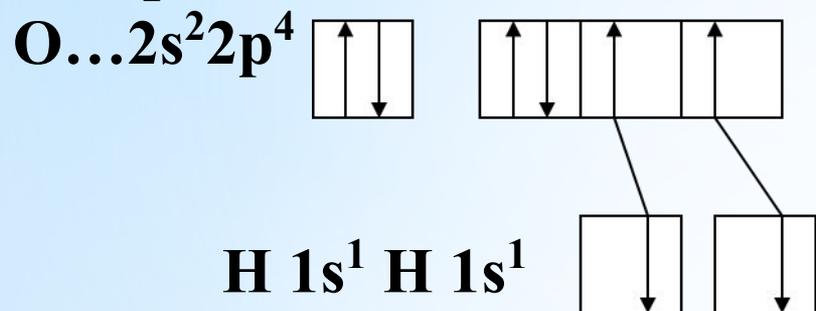
Поверхностное натяжение $\sigma = 58,8$ Дж/м²

Аномальные свойства воды

Согласно молекулярно-кинетической теории строения вещества с повышением температуры возрастает скорость движения молекул, увеличивается объем тела, уменьшается его плотность. С повышением температуры плотность жидкостей уменьшается. Вода в интервале температур от 0°C до 4°C ведет себя аномально. В этом интервале с повышением температуры плотность воды увеличивается, при температуре выше 4°C — уменьшается.

Аномально высокие температуры кипения $T_{\text{кип}}$ и плавления $T_{\text{пл}}$, энтальпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ способствуют тому, что вода при обычных условиях - жидкая, H_2S , H_2Se , H_2Te — газы. Очень высокая диэлектрическая проницаемость ξ . При 298 К ξ для $\text{H}_2\text{O} = 78,5$; для H_2S $\xi < 10$. Сильно полярная молекула ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84\text{D}$) способствует тому, что вода – универсальный растворитель. Большая теплоемкость позволяет аккумулирует тепло, поэтому вода важный регулятор теплообменных процессов. Высокое поверхностное натяжение способствует капиллярному движению.

Аномальные свойства воды обусловлены:
полярностью молекул, наличием не поделенных пар
электронов у атомов кислорода и образованием
водородных связей.



Структура молекулы воды

Молекула воды может быть
представлена в виде равнобедренного треугольника, в
вершине которого расположен атом кислорода, а в
основании - два атома водорода.

Две пары электронов обобществлены между атомами водорода и атомом кислорода – образуют две ковалентные полярные связи по обменному механизму. Угол между связями $\approx 105^\circ$. Две свободные пары электронов образуют вершину тетраэдра (sp^3 -гибридизация орбиталей кислорода). Сильное смещение электронных пар от атомов водорода к атому кислорода + наличие двух неподеленных пар электронов у кислорода способствует образованию 4-х водородных связей в каждой молекуле с соседними молекулами воды. Водородные связи обуславливают ассоциацию молекул воды в жидком состоянии, высокие температуры плавления и парообразования, высокую диэлектрическую проницаемость, максимальную плотность

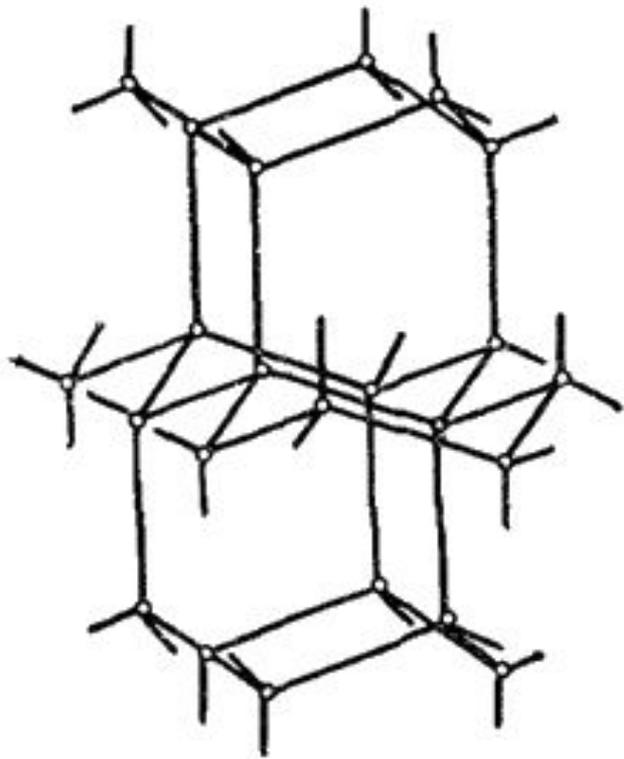


схема структуры льда

При 4°С тетраэдрическая структура льда начинает плавиться. При плавлении происходит сближение молекул, поэтому плотность воды возрастает. Условия существования воды в различных фазах и равновесия фаз при переходе из одного агрегатного состояния в другое представлены на диаграмме состояния (фазовая диаграмма).

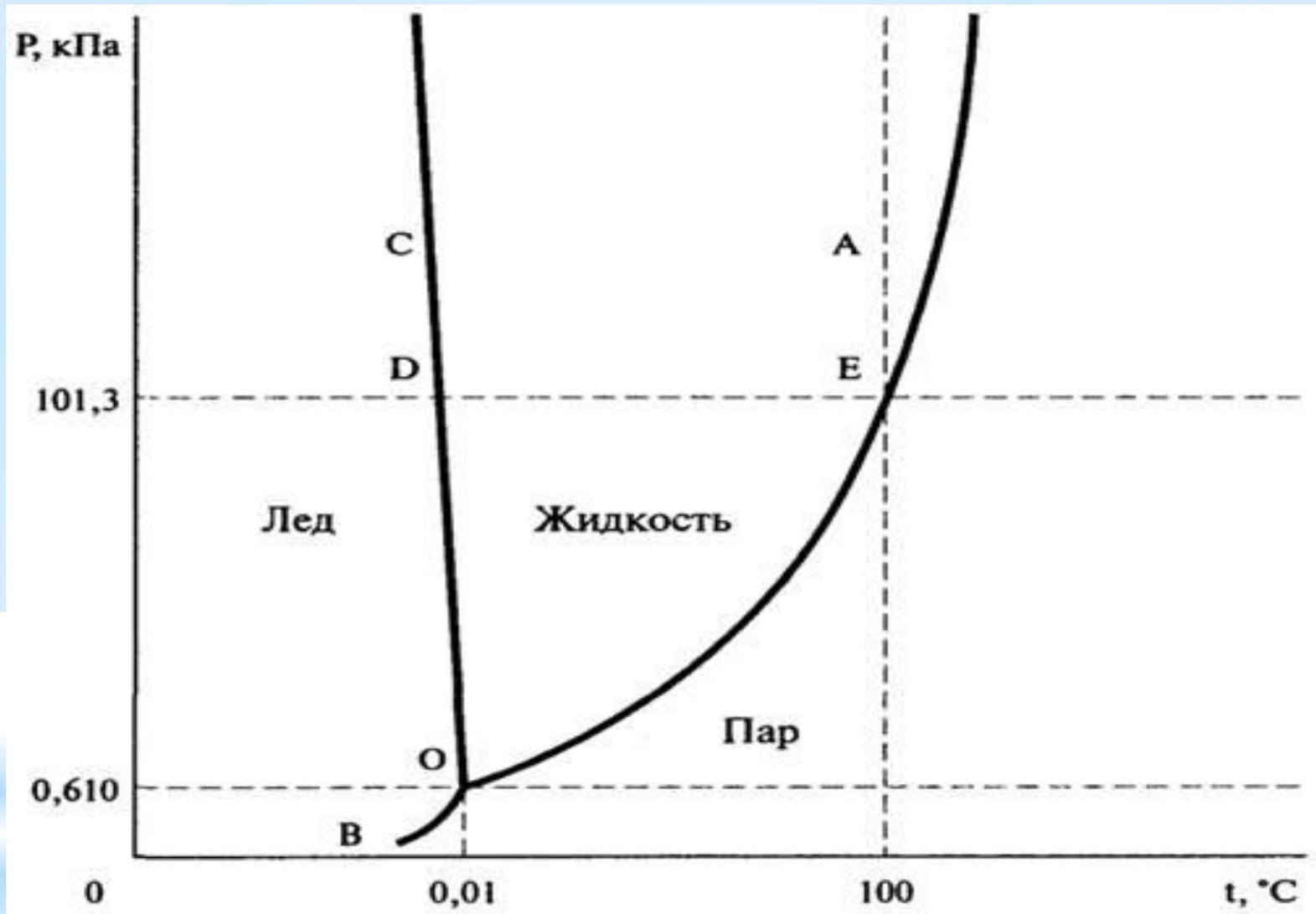


Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений

Откладывая для воды по оси абсцисс температуру T , а по оси ординат- давление p , получим геометрическое место точек, соответствующих равновесию жидкой воды и водяного пара в виде кривой OA , которая называется кривой парообразования. Состояние равновесия твердой и жидкой фаз показывает кривая OC , называемая кривой плавления. Кривая BO есть кривая сублимации. Все три кривые пересекаются в точке O , указывающей температуру и давление, при которых одновременно могут находиться в равновесии все три фазы. Поэтому точка O называется тройной точкой, ей отвечают давление 612 Па и температура $273,16 \text{ К}$.

ХИМИЯ ВОДЫ

Важнейшие группы реакций:

1.КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ :

Вода частично диссоциирует на ионы водорода и гидроксида (самоионизация):



Протон взаимодействует с H_2O , образуя ион гидроксония H_3O^+



Суммарно: $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow$

Вода - амфотерное соединение

т.е. может быть как кислотой (донором протонов):

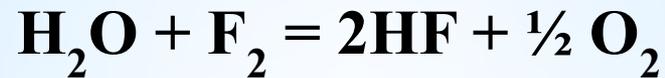


так и основанием (акцептором протонов):

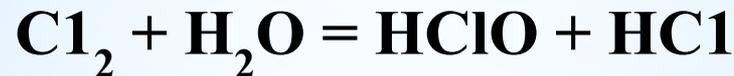


2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ:

Вода может быть как окислителем, так и восстановителем. Сильные окислители - окисляют H_2O с выделением кислорода



С хлором -



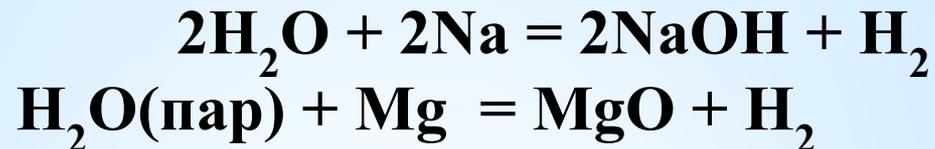
Восстановитель – в биологических процессах:



источник кислорода и восстановитель фосфатных соединений при переходе АДФ → АТФ

Сильные восстановители - восстанавливают H_2O с выделением водорода

А) вода окисляет металлы в ряду напряжений левее водорода:



Б) Пароводяная коррозия:



В) Реакции конверсии

При повышенных температурах



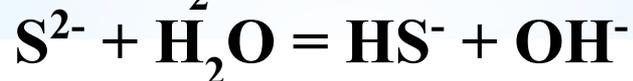
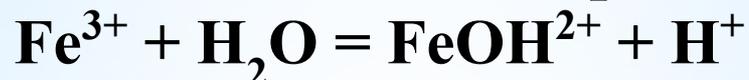
– конверсия метана - реакция получения водорода в промышленности

3. ГИДРАТАЦИЯ:

Вода - хороший лиганд (донор электронных пар), координируется как катионами $[M(H_2O)_m]^{n+}$, так и анионами $[A(H_2O)_m]^{n-}$, образуя гидраты.

4. ГИДРОЛИЗ

Вода взаимодействует с анионами слабых кислот и катионами слабых оснований - гидролиз солей:



гидролиз органических соединений:



этилацетат

уксусная кислота

этанол

5. При взаимодействии с водой многие оксиды образуют соответствующие кислоты и основания:



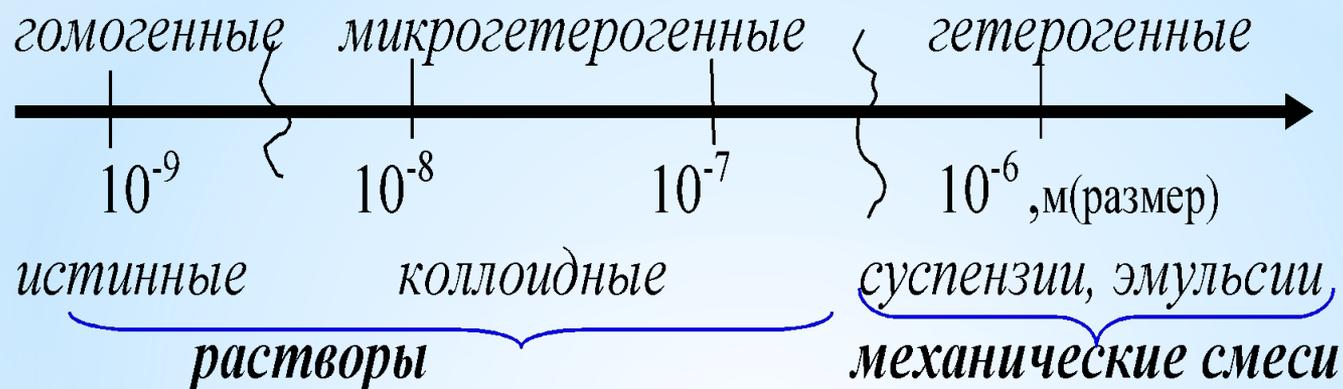
Состав природных и технических вод.

Классификация примесей, находящихся в воде

Природная вода - сложная многокомпонентная система, в составе которой: растворенные в воде вещества, газы, дисперсные частицы и микроорганизмы. Основными показателями качества являются: содержание взвешенных грубодисперсных веществ, солесодержание, водородный показатель среды рН, жесткость, кремнесодержание, окисляемость, щелочность, концентрация растворенных газов.

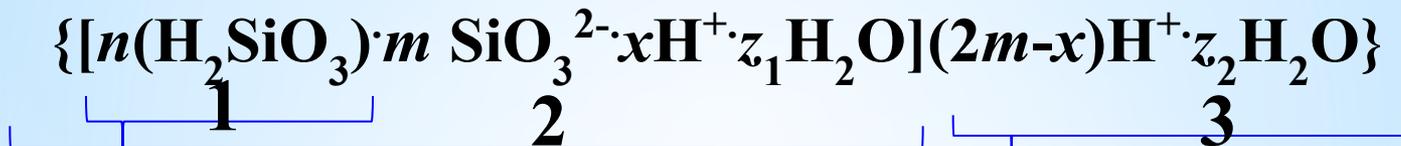
Классификация примесей

По размеру: истинно растворенные, или ионно-дисперсные (<1 нм); коллоидные (от 5 до 200 нм); и взвешенные, или грубодисперсные ($>0,1$ мкм).



По химическому составу: органические и неорганические. Органические - имеют сложный состав, находятся во взвешенном, коллоидном или истинно растворенном состоянии. Неорганические – могут находиться в виде коллоидных частиц и в виде ионов: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и растворенных газов N_2 , O_2 , CO_2 и др.

Коллоидные системы (коллоидные растворы). Строение коллоидной мицеллы на примере кремниевой кислоты



1- ядро(нейтрально), 1+2 -коллоидная частица (имеет заряд), 3 – диффузный слой, 1+2+3 – мицелла (нейтраль - на). Свойства коллоидных систем:

- агрегативная устойчивость - устойчивость во времени вследствие одинакового заряда коллоидных частиц (взаимное отталкивание);
- кинетическая устойчивость – устойчивость во времени вследствие теплового, броуновского движения (не оседают на дно);

- эффект Тиндаля –видимый в темноте световой луч вследствие рассеяния света коллоидными частицами;
- электрофорез – движение частиц дисперсной фазы к одному из электродов под действием пост. тока вследствие заряда коллоидных частиц. Коллоидные системы: кровь, лимфа, молоко, туман, пыль, краски.

Основные технологические показатели воды.

Содержание взвешенных веществ (мутность), мг/л

Определяется – по эталонам мутности или по массе отфильтрованного осадка. В питательной воде – не допускается. *Общее солесодержание S, мг/л, г/л – суммарная концентраций всех солей.* В теплоэнергетике нормируется содержание отдельных ионов: Cu, Fe и др.

Прямоточные котлы: общее солесодержание – 0,1-0,5 мг/л. Соединения в пересчете на: Fe -5 мкг/л; Na -5 мкг/л; Си – 5 мкг/л. Жесткость воды равна суммарной концентрации ионов кальция и магния в ммоль экв/л: $J_0 = ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])$. Различают общую J_0 , карбонатную J_K и некарбонатную J_{HK} жесткость. Концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , эквивалентная содержанию ионов HCO_3 (то есть концентрация солей $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$), определяет карбонатную жесткость. Концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , эквивалентная всем прочим анионам (SO_4^{2-} , Cl^- и др. - соли $CaSO_4$, $MgCl_2$ и др.), определяет некарбонатную жесткость. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткостей составляет общую жесткость воды:

$$J_0 = J_K + J_{HK}, \text{ ммоль экв/л (ммоль экв/кг)}$$

По значению общей жесткости установлена следующая классификация: $J_0 < 1,5$ – малая, $J_0 = 1,5 - 3$ – средняя, $J_0 = 3 - 6$ – повышенная, $J_0 = 6 - 12$ – высокая, $J_0 > 12$ – очень высокая жесткость.

В теплоэнергетике: Прямоточные котлы: общая жесткость – 0,2-0,5. Барабанные котлы: 1-10

Водородный показатель рН: морская – 7,5-8,5; речная – 6,5–9,0; подземная – 5,0-7,0; кислые дожди – 3,5-4,0.

Значения рН воды колеблются и зависят от содержания в воде углекислого газа. Большая часть CO_2 находится в виде газа, а незначительная часть прореагировав с водой образует угольную кислоту. Равновесие между различными формами угольной кислоты выражается уравнением углекислотного равновесия:



рН природной воды зависит от соотношений между собой CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- и H_2CO_3 . Если преобладает CO_2 , то $\text{pH}=4$, если много HCO_3^- , то $\text{pH}=8$, а если преобладает CO_3^{2-} - то $\text{pH}=12$. При избытке CO_2 равновесие сдвигается в сторону образования угольной кислоты и вода становится агрессивной, усиливается коррозия металлов и происходит распад CaCO_3 , входящего в состав бетона, известняка и др. материалов. При недостатке CO_2 равновесие сдвигается в сторону образования карбонат-ионов и из воды выпадает малорастворимый осадок CaCO_3 , т.е. образуется накипь.

Прямоточные котлы: $\text{pH} - 9,1 \pm 0,1$

Барабанные котлы: $\text{pH} - 8,5-9$

***Щелочность* воды, *Щ* ммоль экв/л выражается суммой концентраций ионов гидроксида и анионов слабых кислот, например, HCO_3^- ; CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др.**

Усиливает щелочную среду процесс гидролиза.

Окисляемость(MnO_2 или $KMnO_4$ на 1л H_2O) отражает содержание примесей, способных взаимодействовать с окислителями. Чистые грунтовые воды – 1-3 мг O_2 /л H_2O

Кремнесодержание- мг SiO_3 в 1л H_2O ($mSiO_2$ n H_2O)



рН < 9,5 9,5-12 > 12

Кремнесиликатная накипь на лопатках турбин:



Прямоточные котлы: 10-20 мкг/л

Барабанные котлы: до 50 мкг/л

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

1. Методы грубой очистки. (Предварительная очистка).
Взвешенные примеси удаляют из воды *отстаиванием* и *фильтрованием*, *коллоидные* примеси - *коагуляцией*; *ионные* примеси можно перевести в *малорастворимые соединения* (*метод осаждения*) с последующим *отстаиванием* и *фильтрованием*, примеси - *окислители* можно устранить *восстановлением*, примеси- *восстановители* — *окислением*, *растворенные* газы – *барботажа* (*продувка*) *водяным паром*, *азотом*, *нагрев*, *введение восстановителей* и др. *реагентов*.

2. Методы глубокой очистки.

Для удаления молекулярных, незаряженных примесей широко используется *адсорбция*, причем незаряженные примеси адсорбируются на *активированном угле* или *других адсорбентах*.

Ионы — на ионообменных веществах (метод *ионного обмена*). Заряженные примеси можно удалить *электрохимическими методами*.

***Коагуляция*— нарушение агрегативной устойчивости коллоидных частиц и объединение их в крупные агрегаты. Коагулянты имеют противоположный знак заряду коллоидной частицы, адсорбируются на ядре мицеллы, снижая заряд частицы, → нарушают агрегативную устойчивость. Эффективность коагуляции зависит от рН и Т.**

Для природных вод (отрицательных коллоидных частиц) коагулянты: соли алюминия $Al_2(SO_4)_3$ —для питьевой воды (рН 6,5÷7,5); соли железа $FeCl_3$ - для питательной ТЭС (рН>10, 40-60°С)

Иониты (катиониты, аниониты) – твердые нерастворимые в воде полиэлектролиты, у которых ионы одного знака закреплены на твердой матрице, а ионы противоположного знака могут переходить в раствор. Природные иониты – глины, алюмосиликаты, искусственные – ионообменные смолы. Катиониты - Na-катиониты, H-катиониты – обратимы по катионам:



***Химическое обессоливание* - удаление солей из воды путем последовательного H- катионирования и OH- анионирования. При последовательном H⁺- катионировании и OH- анионировании из воды удаляются и катионы, и анионы, в раствор переходят ионы H⁺ и OH⁻, которые нейтрализуются, образуя воду.**

***Электродиализ* - удаления ионных примесей из растворов электролизом с использованием селективных ионообменных мембран.**

Умягчение воды содоизвестковым методом (снижение жесткости). Концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} можно снизить увеличением концентрации ионов CO_3^{2-} и OH^- :

$$\begin{aligned} \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} &= a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{(\text{CO}_3)^{2-}} = 4,8 \cdot 10^{-9} ; \\ \text{ПР}_{\text{Mg(OH)}_2} &= a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot (a_{\text{OH}^-})^2 = 5,5 \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

(первым выпадает в осадок вещество с меньшим ПР)

Для снижения карбонатной жесткости в воду вводят известь Ca(OH)_2 .

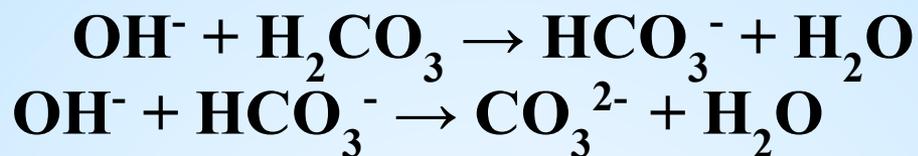
В общем виде реакции



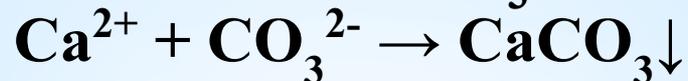
Механизм: Электролитическая диссоциация извести



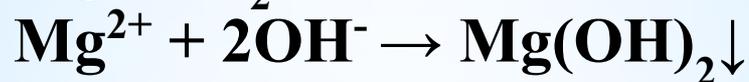
возрастание рН воды → смещение углекислотного равновесия в сторону образования карбонат-ионов:



Достижение величины ПР CaCO_3 , выпадение осадка:



Увеличение концентрации OH^- → достижение величины ПР $\text{Mg}(\text{OH})_2$ выпадение осадка:



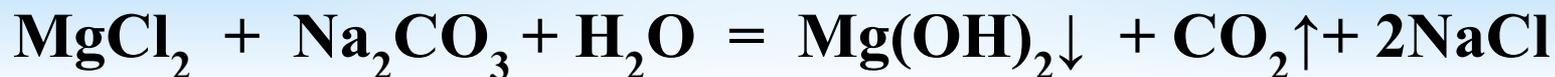
Таким образом: снижение концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} → умягчение, HCO_3^- → снижение щелочности.

Для снижения некарбонатной жесткости в воду вводят соду Na_2CO_3 .

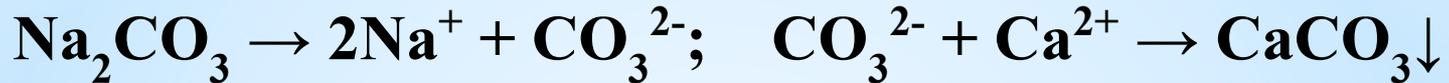
В общем виде реакции



или



Механизм:



Массы соды Na_2CO_3 и извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, теоретически необходимые для полного умягчения воды, без избытка и без учета частичного растворения продуктов реакции, рассчитывают по закону эквивалентов:

$$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = J_{\text{к}} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{э Ca}(\text{OH})_2} \cdot V_{\text{В}},$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = J_{\text{нк}} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{э Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{В}},$$

$J_{\text{нк}}$ – некарбонатная жесткость воды, ммоль экв/л; $J_{\text{к}}$

– карбонатная жесткость воды, ммоль экв/л;

$V_{\text{В}}$ – объем умягчаемой воды, л;

$M_{\text{э, Na}_2\text{CO}_3}$ – молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106/2 = 53$ г/моль,

$M_{\text{э Ca}(\text{OH})_2}$ – молярная масса эквивалента $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 74/2 = 37$ г/моль.

Решение задач

ПРИМЕР 1. Расчет солесодержания и жесткости воды.

Состав примесей, мг/л: NaCl – 5,85; CaCl₂ – 11,1; MgSO₄ – 6; Ca(HCO₃)₂ – 81; Mg(HCO₃)₂ – 36,5

1) По определению, солесодержание – суммарная концентрация всех солей в г/л: $S = (5,85 + 11,1 + 6 + 81 + 36,5) \cdot 10^{-3} = 0,14$ г/л

2) По определению, общая жесткость – суммарная концентрация всех солей кальция и магния в ммоль экв/л: $J_0 = m_1/(M_{Э1} \cdot V) + m_2/(M_{Э2} \cdot V) + \dots = (11,1 \cdot 10^{-3}/55,5 + 6 \cdot 10^{-3}/60 + 81 \cdot 10^{-3}/81 + 36,5 \cdot 10^{-3}/73) \cdot 10^3 = 1,8$ ммоль экв/л

$Э(\text{Ca}^{2+}) = 1/2\text{Ca}^{2+}$ – эквивалент иона кальция,

$Э(\text{Mg}^{2+}) = 1/2\text{Mg}^{2+}$ – эквивалент иона магния ,

молярные массы эквивалентов солей жесткости

равны:

$M_3(\text{Ca}^{2+}) = 1/2 M(\text{Ca}^{2+}) = 20$ г/моль,
 $M_3(\text{Mg}^{2+}) = 1/2 M(\text{Mg}^{2+}) = 12$ г/моль,
 $M_3(\text{CaCl}_2) = 111/2 = 55,5$ г/моль,
 $M_3(\text{MgSO}_4) = 120/2 = 60$ г/моль и т.д., где M – молярная масса.

3) По определению, карбонатная жесткость J_K – это часть J_0 , обусловленная содержанием в воде только бикарбонатов кальция и магния $\rightarrow J_K = (81 \cdot 10^{-3}/81 + 36,5 \cdot 10^{-3}/73) \cdot 10^3 = 1,5$ ммоль экв/л

$$J_{\text{НК}} = J_0 - J_K = 1,8 - 1,5 = 0,3 \text{ ммоль экв/л}$$

ПРИМЕР 2. Рассчитать, сколько и каких реагентов необходимо добавить в воду состава (ПРИМЕР 1) для полного умягчения без учета избытка. (Состав приме - сей, мг/л: $\text{NaCl} - 5,85$; $\text{CaCl}_2 - 11,1$;

MgSO_4 - 6; $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - 81; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ - 36,5). $\text{Ж}_0 = 1,8$;
 $\text{Ж}_к = 1,5$; $\text{Ж}_{нк} = 0,3$ ммоль экв/л (расчет выше).

Решение:

По закону эквивалентов -количество извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для снижения $\text{Ж}_к$ равно 1,5 ммоль экв/л, количество

соды Na_2CO_3 для снижения $\text{Ж}_{нк}$ равно 0,3 ммоль экв/л: $m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 37 = 55,5 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 55,5 \text{ мг/л}$

$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,3 \cdot 10^{-3} \cdot 53 = 15,9 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 15,9 \text{ мг/л}$

ПРИМЕР 3. Определите минимально необходимую обменную емкость катионита для умягчения 1 м^3 воды (ПРИМЕР 1) с учетом допустимой остаточной жесткости 0,1 и массы катионита 200 г.

Решение. Минимальную обменную емкость катионита рассчитаем по формуле $\varepsilon = \Delta \text{Ж}_0 \cdot V_B / m_{\text{Kat}} =$
 $1,7 \cdot 1000 / 200 = 8,5$ ммоль-экв/г,

где $\Delta \text{Ж}_0 = 1,8 - 0,1 = 1,7$ ммоль экв/л

Расчет по закону эквивалентов:

$$J_{\text{к}} = c_{\text{экHCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000 / V_{\text{воды}},$$

$c_{\text{экHCl}}$ – молярная концентрация эквивалента HCl,
МОЛЬ ЭКВ/Л;

V_{HCl} - расход HCl на титрование, мл;

$V_{\text{воды}}$ - объем анализируемой воды, мл.

Некарбонатную жесткость $J_{\text{нк}}$ в ммоль/л определяют по разности:

$$J_{\text{нк}} = J_{\text{о}} - J_{\text{к}}.$$