



**Instytut Matematyki, Fizyki i Chemii**  
**Zakład Chemii**

**Laboratorium chemii wody**

**Ćwiczenie laboratoryjne**

**Oznaczanie twardości  
ogólnej i wapniowej**

Opracowali:

dr inż. Jan Krupowies

mgr inż. Czesław Wiznerowicz

dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak

dr inż. Konrad Ćwirko

dr Magdalena Ślęczka-Wilk

**KIEROWNIK**  
**Zakładu Chemii**  
*Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak*  
dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak

Szczecin 2022

## KARTA ĆWICZENIA

1	<b>Powiązanie z przedmiotami:</b> ESO/25, 27 DiRMiUO/25, 27 EOUnIE/25, 27		
	<b>Specjalność/Przedmiot</b>	<b>Efekty kształcenia dla przedmiotu</b>	<b>Szczegółowe efekty kształcenia dla przedmiotu</b>
	ESO/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;
	DiRMiUO/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;
	EOUnIE/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;
2	<b>Cel ćwiczenia:</b> nauczenie studenta samodzielnego wykonywania oznaczeń twardości ogólnej, wapniowej i magnezowej wody kotłowej lub chłodzącej metodą wersenianową, poznanie wymagań technicznych dla tych parametrów, znaczenia eksploatacyjnego;		
3	<b>Wymagania wstępne:</b> student jest przeszkolony w zakresie regulaminu BHP na stanowisku laboratoryjnym, co stwierdza własnoręcznym podpisem na odpowiednim formularzu, zna – metodę wersenianową oznaczania twardości wody, rodzaje i jednostki twardości, metody i preparaty do uzdatniania i zmiękczenia wody na statkach, a także wymagania techniczne i znaczenie eksploatacyjne oznaczanych parametrów;		
4	<b>Opis stanowiska laboratoryjnego:</b> typowy zestaw laboratoryjny do analizy twardości miareczkową metodą wersenianową, wskaźniki reakcji, związki buforujące pH, próbki badanej wody;		
5	<b>Ocena ryzyka*:</b> kontakt z tabletkami KOH (1 – 3) – bardzo małe prawdopodobieństwo poparzenia chemicznego. Końcowa ocena – <b>ZAGROŻENIE BARDZO MAŁE</b> <b>Wymagane środki zabezpieczenia:</b> a. fartuchy ochronne, b. środki czystości BHP, ręczniki papierowe;		
6	<b>Przebieg ćwiczenia:</b> a. Zapoznać się z instrukcją stanowiskową (załącznik 1) oraz zestawem laboratoryjnym do ćwiczenia, b. Wykonać oznaczenie twardości ogólnej i wapniowej oraz obliczyć twardość magnezową badanej wody;		
7	<b>Sprawozdanie z ćwiczenia:</b> a. Opracować ćwiczenie zgodnie z poleceniami zawartymi w instrukcji stanowiskowej (załącznik 1), b. Na podstawie uzyskanych wyników oznaczeń i obliczeń określić jakość i przydatność eksploatacyjną badanej wody przez porównanie oznaczonych parametrów twardości z ich dopuszczalnymi wartościami dla wybranego typu kotła, c. W razie potrzeby zaproponować ewentualne uzdatnienie wody lub właściwe działania naprawcze, d. Rozwiązać poleczone zadanie i/lub odpowiedzieć na pytania zamieszczone w zestawie zadań i pytań do samodzielnego wykonania przez studenta;		

8	<b>Archiwizacja wyników badań:</b> Sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia złożyć w formie pisemnej prowadzącemu zajęcia.
9	<b>Metoda i kryteria oceny:</b> a. EKP1, EKP2 – zadania polecone do samodzielnego rozwiązania i opracowania: ocena 2,0 – nie ma podstawowej wiedzy chemicznej i eksploatacyjnej dotyczącej oznaczanych parametrów użytkowych badanej wody kotłowej lub chłodzącej, tj. twardości i rodzajów twardości, metod zmiękczenia i preparatów stosowanych w tym celu na statkach oraz chemizmu ich działania, nie zna szkodliwego działania osadów i kamienia kotłowego; ocena 3,0 – posiada podstawową wiedzę chemiczną i eksploatacyjną dotyczącą oznaczanych parametrów użytkowych badanej wody kotłowej lub chłodzącej oraz umiejętność dokonywania podstawowych obliczeń chemicznych i rozwiązywania zadań prostych z zakresu twardości i zmiękczenia wody; ocena 3,5-4,0 – posiada poszerzoną wiedzę chemiczną i eksploatacyjną z zakresu oznaczanych parametrów użytkowych badanej wody oraz umiejętność rozwiązywania zadań złożonych z zakresu oceny zmian tych parametrów; ocena 4,5-5,0 – posiada umiejętność stosowania złożonej wiedzy chemicznej i eksploatacyjnej do cząstkowej oceny jakości i przydatności eksploatacyjnej badanej wody ze względu na jej twardość oraz umiejętność podejmowania na tej podstawie decyzji diagnostycznych, a także działań korekcyjnych i naprawczych. b. EKP3 – prace kontrolne: ocena 2,0 – nie ma umiejętności analizy i oceny wyników wykonanych oznaczeń oraz wyciągania wniosków; ocena 3,0 – posiada umiejętność analizy uzyskanych wyników, interpretacji praw i zjawisk, przekształcania wzorów, interpretacji wykresów i tablic; ocena 3,5-4,0 – posiada umiejętność poszerzonej analizy uzyskanych wyników i ich właściwej interpretacji; ocena 4,5-5,0 – posiada umiejętność kompleksowej analizy uzyskanych wyników oznaczeń i ich właściwej interpretacji oraz dokonywania uogólnień, wykrywania związków przyczynowo-skutkowych, a także podejmowania na tej podstawie właściwych decyzji eksploatacyjnych.
10	<b>Literatura:</b> 1. Krupowies J., Wiznerowicz Cz.: Oznaczanie twardości ogólnej i wapniowej. Instrukcja stanowiskowa do ćwiczenia, AM, Szczecin 2013. 2. Stańda J.: Woda do kotłów parowych i obiegów chłodzących siłowni ciepłych. WNT Warszawa 1999. 3. Barcewicz K.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody, paliw i smarów. Wyd. AM w Gdyni, Gdynia 2006. 4. Żmijewska S., Trzeźniowski W.: Badania jakości wody stosowanej na statkach. Wyd. AM w Szczecinie, Szczecin 2005. 5. Gomółkowie B. i E.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, wydanie III, Wrocław 1998. 6. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady. Wydanie drugie opracowane pod kierunkiem Dojlido J., Warszawa 1999. 7. Kowal A.L., Świdorska-Bróż M.: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1997.
10	Uwagi

# ZAŁĄCZNIK 1 – INSTRUKCJA

## 1. ZAKRES ĆWICZENIA

- zapoznanie się z instrukcją stanowiskową do ćwiczenia,
- wykonanie oznaczenia twardości ogólnej i wapniowej badanej wody metodą wersenianową oraz obliczenie na tej podstawie twardości magnezowej,
- dokonanie oceny jakości badanej wody oraz przydatności do celów eksploatacyjnych i ewentualne jej uzdatnienie.

## 2. WPROWADZENIE TEORETYCZNE DO ĆWICZENIA

### 2.1. Rodzaje i jednostki twardości wody

Twardość wody – jest to właściwość spowodowana obecnością w wodzie jonów wapnia, magnezu, żelaza, glinu, manganu oraz kationów metali ciężkich. Ponieważ w wodach naturalnych sole wapnia i magnezu występują w największych stężeniach, przyjmuje się, że twardość wody pochodzi głównie od nich. Stąd wyróżnia się twardość wapniową i magnezową.

Twardość wody naturalnej powodowana przez węglany, wodorowęglany i wodorotlenki wapnia i magnezu określa się mianem twardości węglanowej. Rozróżnia się tu również twardość tzw. przemijającą, którą wywołują wodorowęglany wapnia i magnezu. Natomiast chlorki, siarczany, azotany, krzemiany wapnia i magnezu odpowiadają za twardość nie węglanową wody (tzw. stałą). Suma twardości wapniowej i magnezowej, podobnie jak suma twardości węglanowej i nie węglanowej to twardość ogólna wody, co wyrażają poniższe wzory:

$$Tw_{og} = Tw_{Ca} + Tw_{Mg}$$

gdzie:

- $Tw_{Ca}$  – twardość wapniowa (wywołana solami  $Ca^{2+}$ ),
- $Tw_{Mg}$  – twardość magnezowa (wywołana solami  $Mg^{2+}$ ),
- $Tw_{og}$  – twardość całkowita lub ogólna,

oraz:

$$Tw_{og} = Tw + Tn$$

- $Tw$  – twardość węglanowa,
- $Tn$  – twardość niewęglanowa.

Twardość wody można wyrażać w różnych jednostkach. Podstawowe to  $mmol/dm^3$  i  $mval/dm^3$  (miligramorównoważnik związków powodujących twardość w  $1 dm^3$  wody). Jednak w literaturze technologii uzdatniania wody do celów przemysłowych najczęściej twardość wody wyrażana jest za pomocą stopni twardości ( $^{\circ}dH$ , niemieckich  $^{\circ}n$ , francuskich  $^{\circ}F$  i angielskich  $^{\circ}A$ ). W Ameryce twardość wody podawana jest natomiast w ppm. W Polsce oprócz jednostek podstawowych twardości wody zgodnych z układem SI używa się stopni niemieckich. Zależność pomiędzy wymienionymi jednostkami twardości wody podano w tabeli 1.

Przeliczanie różnych jednostek twardości wody

Jednostka twardości wody i jej oznaczenie	ppm [mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> ]	[mmol/dm <sup>3</sup> ]	stopień twardości [°dH]	stopień niemiecki [°n]	stopień francuski [°F]	stopień angielski [°A]	[mval/dm <sup>3</sup> ]
ppm [mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> ]	1	0,01	0,056	0,056	0,1	0,07	0,02
[mmol/dm <sup>3</sup> ]	100	1	5,6	5,6	10	7,0	2,0
stopień twardości [°dH]	17,86	0,18	1	1	1,79	1,25	0,36
stopień niemiecki [°n]	17,86	0,18	1	1	1,79	1,25	0,36
stopień francuski [°F]	10	0,10	0,56	0,56	1	0,70	0,20
stopień angielski [°A]	14,3	0,14	0,8	0,8	1,43	1	0,29
[mval/dm <sup>3</sup> ]	50	0,5	2,8	2,8	5	3,5	1

### Instrukcja korzystania z tabeli przeliczeniowej różnych jednostek twardości wody

1. W pierwszej kolumnie tabeli szukamy wyjściową jednostkę twardości wody (z której przeliczamy) np. [mval/dm<sup>3</sup>].
2. W pierwszym wierszu tabeli szukamy jednostkę twardości wody docelową (na którą chcemy przeliczyć) np. [mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>].
3. Wartość twardości wody w jednostkach, które mamy do dyspozycji mnożymy przez współczynnik znajdujący się w tabeli na przecięciu wiersza z kolumną dla przeliczanych jednostek twardości np. 50 przy przeliczeniu z [mval/dm<sup>3</sup>] na [mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>].
4. Obliczona wartość twardości wody będzie wyrażona w pożądanym przez nas jednostkach.
5. Z tabeli 2 – Skala twardości wody – odczytujemy stopień twardości wody.

#### Przykład nr 1:

Twardość wody wyjściowa  $T_W = 5,0$  [mval/dm<sup>3</sup>].  
 Jednostka twardości wody docelowa [mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>].  
 Przelicznik odczytany z tabeli  $P = 50$ .  
 Twardość wody obliczona  $T_O = 250$  [mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>].  
 Woda średnio-twarda (wg tabeli 2).

$$T_O = T_W \cdot P = 5,0 \text{ [mval/dm}^3\text{]} \cdot 50 = 250 \text{ [mg CaCO}_3\text{/dm}^3\text{]}$$

#### Przykład nr 2:

Twardość wody wyjściowa  $T_W = 2,5$  [mmol/dm<sup>3</sup>].  
 Jednostka twardości wody docelowa – stopień niemiecki [°N].  
 Przelicznik odczytany z tabeli  $P = 5,6$ .  
 Twardość wody obliczona  $T_O = 14$  [°N].  
 Woda średnio-twarda (wg tabeli 2).

$$T_O = T_W \cdot P = 2,5 \text{ [mmol/dm}^3\text{]} \cdot 5,6 = 14 \text{ [°N]}$$

Twardość wody ogólnego przeznaczenia w skali opisowej podano w tabeli 2.

Skala twardości wody

Lp.	Stopień twardości	Jednostka twardości			
		mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> ; ppm	mmol/dm <sup>3</sup>	dH; °n	mval/dm <sup>3</sup>
1.	Woda bardzo miękka	< 100	< 1	< 5,6	< 2
2.	Woda miękka	100 – 200	1 – 2	5,6 – 11,2	2 – 4
3.	Woda średnio-twarda	200 – 350	2 – 3,5	11,2 – 19,6	4 – 7
4.	Woda twarda	350 – 550	3,5 – 5,5	19,6 – 30,8	7 – 11
5.	Woda bardzo twarda	> 550	> 5,5	> 30,8	> 11

## 2.2. Metody usuwania twardości wody stosowane na statkach

Woda do zasilania kotłów okrętowych musi być zmiękczone, tzn. pozbawiona częściowo lub całkowicie związków chemicznych, które powodują twardość, tj. głównie soli wapnia i magnezu. Stosowane na statkach metody zmiękczenia wody kotłowej można ogólnie podzielić na następujące rodzaje:

- metody fizyczne,
- metody chemiczne,
- metody fizyczno-chemiczne.

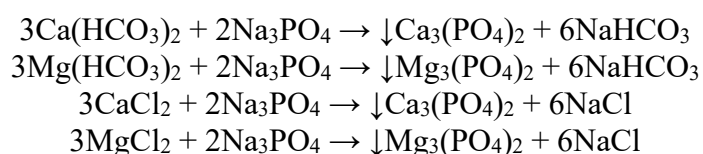
**Metody fizyczne** – należy tu destylacja i metoda magnetyczna. Destylacja pozwala uzyskać bardzo dobre zmiękczenie, jest to jednak metoda kosztowna ze względu na wysokie koszty energii cieplnej koniecznej do prowadzenia procesu destylacji.

Na statkach występują jednak specyficzne uwarunkowania i sytuacja jest o tyle korzystniejsza niż na lądzie, gdyż do destylacji wykorzystuje się ciepło odprowadzane podczas chłodzenia silnika głównego, dzięki czemu nie ma strat energii, a dodatkowo wzrasta sprawność siłowni okrętowej. Destylacji poddaje się wodę morską ogrzaną podczas chłodzenia wody słodkiej pochodzącej z zamkniętego obiegu chłodzenia silnika. Ze względu na niską temperaturę destylacji wody (rzędu 30° do 50°C) proces musi być prowadzony pod obniżonym ciśnieniem w urządzeniach zwanych wyparownikami. W nowoczesnych siłowniach okrętowych instaluje się wyparowniki o wydajności zabezpieczającej całkowite pokrycie potrzeb na wodę techniczną oraz wodę sanitarną i konsumpcyjną. Jest to jedna z najważniejszych metod uzdatniania wody stosowana w warunkach siłowni okrętowej. Jakość uzyskiwanego destylatu zależy od typu wyparownika, parametrów jego pracy i stanu technicznego. Zawartość soli w destylacie nie przekracza zwykle 120 mg/dm<sup>3</sup>. W związku z tym pomimo zasilania obiegów wodą destylowaną zachodzi konieczność stosowania dodatkowych metod uzdatniania chemicznego (preparaty różnych firm). Ponadto wyposażenie siłowni w wyparownik nie wyklucza stosowania wody słodkiej pobieranej z lądu. Przyczyną tego może być często niedostateczna wydajność wyparownika lub jego awaria. Statek musi być zatem wyposażony także w środki umożliwiające zastosowanie chemicznych metod uzdatniania wody.

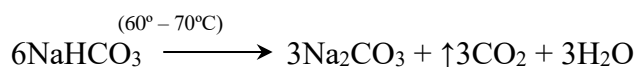
Magnetyczne uzdatnianie wody polega na przepuszczaniu całej ilości wody zasilającej kocioł przez urządzenie wytwarzające stałe pole magnetyczne, tzw. magnetyzery. Działanie tego pola na wodę ma charakter fizyczny. Pole magnetyczne wpływa na proces krystalizacji soli rozpuszczonych w wodzie, tj. powstający tu szlam można łatwo usunąć z kotła przez jego odmulanie. Metoda magnetycznego urabiania wody jest jednak obecnie bardzo rzadko stosowana na statkach.

**Metody chemiczne** – polegają na strącaniu na drodze chemicznej nierozpuszczalnych osadów za pomocą różnych reagentów (np.: wodorotlenku wapnia, wodorotlenku sodu, węglanu sodu, fosforanów) lub wiązaniu w kompleksowe związki jonów wapnia i magnezu za pomocą np.: metafosforanów, polifosforanów i innych. Chemiczne uzdatnianie wody kotłowej powoduje nie tylko wytrącenie z wody składników kamieniotwórczych, ale zapewnia także wodzie odpowiednią alkaliczność chroniącą kocioł przed korozją.

Największe zalety z wymienionych reagentów posiada metoda zmiękczenia polegająca na stosowaniu uwodnionego ortofosforanu sodowego  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Usuwa on zarówno twardość węglanową jak i niewęglanową oraz pozwala na otrzymywanie zmiękczonej wody o twardości rzędu 0,1 °dH. Ponadto dawkowanie tego reagentu nie musi być bardzo dokładne, ponieważ jego obecność w ograniczonym nadmiarze w wodzie kotłowej jest pożądana. W obecności ortofosforanu sodowego tworzy się łatwiej na ściankach kotła cienka warstewka ochronna tlenków żelaza hamująca postęp korozji. Reakcje chemiczne zachodzące podczas uzdatniania wody ortofosforanem sodowym są następujące:



Rozkład termiczny  $\text{NaHCO}_3$  w wyższych temperaturach prowadzi do powstania węglanu sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , który usuwa twardość niewęglanową, zmniejszając w ten sposób zużycie  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Rozkład termiczny  $\text{NaHCO}_3$  zachodzi według poniższej reakcji:



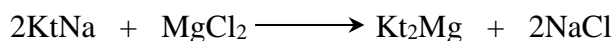
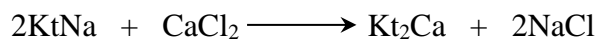
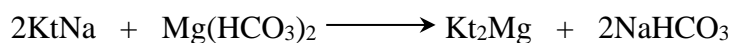
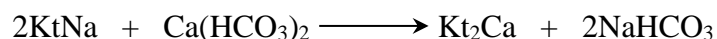
W praktyce okrętowej nieomal wyłącznie stosuje się obecnie uzdatnianie chemiczne metodą wewnątrzkotłową przez dodatek gotowych preparatów różnych firm. Często preparaty te w charakterze środka strącającego zawierają w składzie fosforan sodowy. Niezależnie od producenta tych środków zmiękczących zawierają one takie stałe komponenty, jak: środki odkamieniające (strącające jony wapnia i magnezu), środki buforujące pH na określonym poziomie dla danego typu kotła, inhibitory korozji oraz środki ułatwiające strącanie osadów trudno rozpuszczalnych.

Uzdatnianie chemiczne wody można przeprowadzić również za pomocą kompleksowo czynnych związków fosforowych. Do związków kompleksotwórczych szczególnie rozpowszechnionych należą metafosforany oraz polifosforany. Działanie tych związków polega na tym, że nie dają one osadu z solami wapnia i magnezu, lecz tworzą sole kompleksowe rozpuszczalne w wodzie. Jony  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  przechodzą do kompleksowego anionu i przestają być czynnikiem kamieniotwórczym.

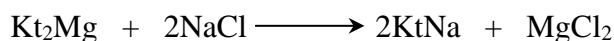
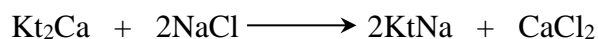
**Metody fizyczno-chemiczne** – do metod fizyczno-chemicznych zmiękczenia wody należą metody jonitowe. Jonity lub wymiennicze jonowe są to substancje stałe, najczęściej bezpostaciowe, porowate, nierozpuszczalne w wodzie, które posiadają zdolność wymiany własnych jonów z jonami otaczającego je roztworu elektrolitu. Jonity wymieniające kationy nazywamy kationitami, a jonity wymieniające aniony anionitami. W technologii wody stosuje się niemal wyłącznie syntetyczne jonity organiczne. Uzdatnianie wody na jonitach jest obecnie szeroko rozpowszechnione. Polega ono na usuwaniu z wody niepożądanych jonów przez zastąpienie ich takimi jonami, jak:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ .

W praktyce okrętowej zmiękczenie wody przeprowadza się najczęściej na kationicie sodowym umieszczonym w kolumnie jonitowej, przez którą przepuszcza się uzdatnianą

wodę, a więc odbywa się ono w tzw. cyklu sodowym. Wymianę w cyklu sodowym można przedstawić poniższymi reakcjami:



Kationit sodowy (oznaczony tutaj umownie jako KtNa, gdzie: Kt – jest organiczną częścią niezmienną kationitu) oddaje jony sodowe, a zamiast nich wiąże z wody jony wapniowe i magnezowe, co prowadzi do usuwania twardości. Kationit ten po pewnym czasie należy zregenerować, gdyż ulegają wyczerpaniu jony sodowe. Regeneracji dokonuje się przepuszczając przez kolumnę jonitową roztwór NaCl (5 – 15%) w odpowiednim nadmiarze. Zachodzą wówczas następujące reakcje:



W wyniku powyższych reakcji przywrócona zostaje jonitowi postać sodowa, zaś jony  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  przechodzą z fazy jonitu do roztworu. Roztwór regeneracyjny jest następnie wypierany powoli z kolumny wodą płuczącą. Płukanie prowadzi się do chwili, kiedy woda płucząca wykaże twardość rzędu 0,1 – 0,5 °dH. Z przedstawionego wyżej cyklu pracy wynika jego periodyczność. W praktyce stosuje się więc najczęściej dwie kolumny jonitowe, z których jedna pracuje, a druga jest regenerowana i na odwrót. Metoda jonitowa ma na statkach ograniczone zastosowanie ze względu na konieczność instalowania w siłowni okrętowej urządzeń o znacznych gabarytach, których obsługa jest dosyć pracochłonna i kłopotliwa. Metodę jonitową stosuje się m.in. na promach pasażerskich do uzdatniania gorącej wody przeznaczonej na potrzeby sanitarne.

Ponadto na statkach spotyka się nowoczesne metody membranowe uzdatniania wody jak np.: odwróconą osmozę i ultrafiltrację. Mogą one być stosowane do odsalania wody lub oczyszczania wód zaolejonych.



### 3. WYKONANIE ĆWICZENIA

Na rys. 1 przedstawiono stanowisko laboratoryjne do badania twardości wody.



Rys. 1. Stanowisko laboratoryjne do oznaczania twardości ogólnej i twardości wapniowej

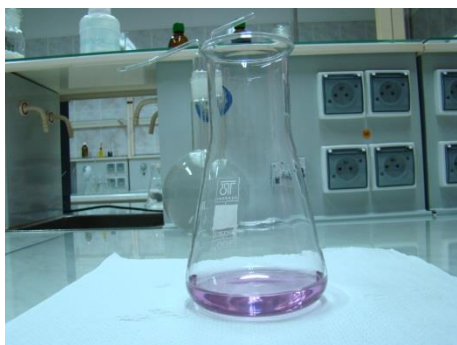
### 3.1. Oznaczenie twardości wody kotłowej lub chłodzącej metodą wersenianową

#### 3.1.1. Oznaczanie twardości ogólnej

Do próbki badanej wody wprowadza się roztwór wersenianu dwusodowego, który ma właściwości kompleksotwórczego wiązania różnych jonów metali (kationów). Między innymi wersenian tworzy związki kompleksowe z kationami wapnia i magnezu. Miareczkowanie kompleksometryczne próbki wody przeprowadza się w obecności wskaźnika, jakim jest barwnik czerń eriochromowa T. Barwnik ten tworzy z kationami wapnia i magnezu również związek kompleksowy o zabarwieniu czerwonym przy pH ok. 10,0. Jednak związki kompleksowe wapnia i magnezu z czernią eriochromowa T są mniej trwałe niż z wersenianem i w trakcie miareczkowania wody kationy wapnia i magnezu łączą się w związki kompleksowe z wersenianem. W punkcie końcowym miareczkowania czerń eriochromowa T zostaje całkowicie uwolniona z uprzednio powstałych jej związków kompleksowych, co prowadzi do zmiany barwy roztworu z czerwonej na niebieską. Zmiana zabarwienia roztworu miareczkowanego jest wyraźna, gdy znajduje się w nim wystarczająca ilość jonów magnezu. Na ostrość końcowego punktu miareczkowania ma wpływ odczyn próbki, wyrazistość barwy roztworu wzrasta wraz ze wzrostem jej pH. Jednak pH próbki nie powinno być zbyt wysokie, gdyż może wtedy występować wytrącanie węglanu wapnia lub wodorotlenku magnezu. Ponadto barwnik stosowany jako wskaźnik w bardzo alkalicznym roztworze zmienia swe zabarwienie. Przyjęta wartość pH ok. 10,0 zapewnia wystarczająco dobry przebieg oznaczania. Samo miareczkowanie nie powinno trwać dłużej niż 5 min ze względu na możliwość wytrącania się węglanu wapnia.

## Wykonanie oznaczenia

Do trzech kolb stożkowych odmierzyć po 50 cm<sup>3</sup> badanej wody. Do wszystkich kolb dodać po 3 cm<sup>3</sup> roztworu buforu amonowego oraz po szczypcie (ok. 0,1 g) wskaźnika do miareczkowania – czerni eriochromowej T (rys. 2). Następnie natychmiast miareczkować 0,01 M roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia z fioletowego na niebieskie rys. 3. Miareczkowanie nie powinno trwać dłużej niż 5 minut od chwili dodania wskaźnika. Jeżeli po 2 – 3 minutach barwa próbki nie ulegnie zmianie, miareczkowanie należy uznać za zakończone.



Rys. 2. Przygotowana próbka do miareczkowania



Rys. 3. Końcowy efekt miareczkowania

## Obliczanie wyników

Twardość ogólną badanej próbki wody obliczyć wg wzoru:

$$T_{og} = \frac{V \cdot M \cdot 1000}{V_{pr}} \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3} \right]$$

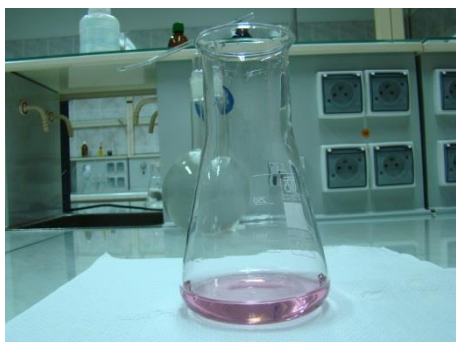
gdzie:

- $V$  – średnia wartość objętości roztworu wersenianu dwusodowego z trzech miareczkowań, cm<sup>3</sup>,
- $M$  – miano roztworu wersenianu dwusodowego,  $M = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,
- $V_{pr}$  – objętość próbki wody użytej do analizy, 50 cm<sup>3</sup>.

### 3.1.2. Oznaczenie twardości wapniowej

#### Wykonanie oznaczenia

Do trzech kolb stożkowych odmierzyć po 50 cm<sup>3</sup> badanej wody. Do wszystkich kolb dodać 3 – 4 tabletki stałego KOH oraz szczyptę (ok. 0,2 g) wskaźnika do miareczkowania – mureksydu (rys. 4). Po dodaniu wskaźnika próbki dokładnie wymieszać i natychmiast miareczkować 0,01 M roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia roztworu z różowego na fioletowe (rys. 5). Miareczkowanie nie powinno trwać dłużej niż 5 minut od chwili dodania wskaźnika. Jeżeli po 2 – 3 minutach barwa zmiareczkowanej próbki nie ulegnie zmianie, miareczkowanie należy uznać za zakończone.



Rys. 4. Przygotowana próbka do miareczkowania



Rys. 5. Końcowy efekt miareczkowania

## Obliczanie wyników

Twardość wapniową badanej próbki wody obliczyć wg wzoru:

$$T_{Ca} = \frac{V \cdot M \cdot 1000}{V_{pr}} \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3} \right]$$

gdzie:

- $V$  – średnia wartość objętości roztworu wersenianu dwusodowego z trzech miareczkowań,  $\text{cm}^3$ ,
- $M$  – miano roztworu wersenianu dwusodowego,  $M = 0,01 \text{ M}$ ,
- $V_{pr}$  – objętość próbki wody użytej do analizy,  $50 \text{ cm}^3$ .

## 4. OPRACOWANIE ĆWICZENIA

1. Przedstawić wyniki oznaczenia twardości ogólnej i wapniowej.
2. Na podstawie oznaczonej twardości ogólnej i wapniowej obliczyć twardość magnezową.
3. Przeliczyć uzyskane wyniki twardości na  $^{\circ}\text{dH}$ , ppm,  $\text{mval}/\text{dm}^3$ ,
4. Na podstawie uzyskanych wyników ocenić jakość i przydatność badanej wody do eksploatacji w wybranym typie kotła parowego.
5. W tabelach pomocniczych 3 i 4 zamieszczonych na końcu instrukcji podano wymagania techniczne dla wody użytkowej w wybranych kotłach parowych.

## 5. FORMA I WARUNKI ZALICZENIA ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

1. Zaliczenie tzw. „wejściówki” przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia.
2. Złożenie poprawnego sprawozdania pisemnego z wykonanego ćwiczenia, które powinno zawierać:
  - krótki wstęp teoretyczny,
  - znaczenie eksploatacyjne mierzonego parametru,
  - opracowanie uzyskanych wyników wg instrukcji stanowiskowej.
3. Zaliczenie końcowe na kolokwium pod koniec semestru.

## Zestaw zadań i pytań do samodzielnego wykonania przez studenta

### I. Przykłady zadań z rozwiązaniami

1. Obliczyć twardość wapniową, magnezową i ogólną wody w stopniach twardości °dH, jeżeli w 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej rozpuszczono 400 mg siarczanu(VI) wapnia CaSO<sub>4</sub>, 200 mg chlorku wapnia CaCl<sub>2</sub>, 160 mg chlorku magnezu MgCl<sub>2</sub> i 80 mg siarczanu(VI) magnezu MgSO<sub>4</sub>.

Rozwiązanie

Obliczamy twardość wapniową:

$$Tw_{Ca} = \frac{400}{R_{CaSO_4}} + \frac{200}{R_{CaCl_2}} = \frac{400}{68,1} + \frac{200}{55,5} = 5,87 + 3,61 = 9,48 \text{ mval/dm}^3$$

gdzie: R – miligramorównoważniki odpowiednich soli.

Ponieważ 1 mval/dm<sup>3</sup> = 2,8°dH, zatem:

$$Tw_{Ca} = 9,48 \cdot 2,8 = 26,6^\circ\text{dH}$$

Analogicznie obliczamy twardość magnezową:

$$Tw_{Mg} = \frac{80}{R_{MgSO_4}} + \frac{160}{R_{MgCl_2}} = \frac{80}{60,2} + \frac{160}{47,6} = 1,33 + 3,36 = 4,69 \text{ mval/dm}^3$$

Twardość magnezowa w °dH wynosi zatem:

$$Tw_{Mg} = 4,69 \cdot 2,8 = 13,1^\circ\text{dH}$$

Kolejno obliczamy twardość ogólną

$$Tw_{Og} = Tw_{Ca} + Tw_{Mg} = 26,6 + 13,1 = 39,7^\circ\text{dH}$$

Odpowiedź:

Twardość ogólna wody wynosi 39,7°dH.

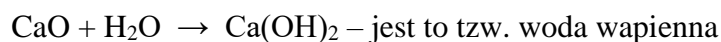
2. Obliczyć twardość wapniową w °dH i mval/dm<sup>3</sup>, jeżeli w 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej rozpuszczono 120 mg tlenku wapnia CaO.

Rozwiązanie

Jeżeli w 100 cm<sup>3</sup> wody jest 120 mg CaO, to w 1000 cm<sup>3</sup> – jest 1200 mg CaO.

Ponieważ jeden stopień °dH odpowiada 10 mg/dm<sup>3</sup> CaO, zatem twardość wapniowa wody Tw<sub>Ca</sub> wynosi:

$$Tw_{Ca} = \frac{1200}{10} = 120^\circ\text{dH} \text{ oraz } Tw_{Ca} = \frac{1200}{2,8} = 43,0 \text{ mval/dm}^3$$



Twardość wapniową można obliczyć także w inny sposób:

$$Tw_{Ca} = \frac{1200}{R_{CaO}} = \frac{1200}{28} = 43,0 \text{ mval/dm}^3, \text{ stąd: } Tw_{Ca} = 43,0 \cdot 2,8 = 120^\circ \text{ dH}$$

Odpowiedź:

Twardość wapniowa tej wody wynosi 43,0 mval/dm<sup>3</sup>, co odpowiada twardości 120°dH.

3. Obliczyć zawartość w mg/dm<sup>3</sup> wodorowęglanu wapnia Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i siarczanu(VI) wapnia CaSO<sub>4</sub>, jeżeli alkaliczność wody *m* wynosi 3,8 mval/dm<sup>3</sup>, a twardość ogólna Tw<sub>Og</sub> = 15,4 °dH

Rozwiązanie

Zawartość wodorowęglanu wapnia Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> w mg/dm<sup>3</sup> obliczamy z alkaliczności *m*, mnożąc liczbę mval/dm<sup>3</sup> przez miligramorównoważnik (R) wodorowęglanu wapnia Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, czyli:

$$3,8 \cdot 81 = 308 \text{ mg/dm}^3 \text{ Ca(HCO}_3)_2$$

Ilość siarczanu wapnia CaSO<sub>4</sub> w mg/dm<sup>3</sup> obliczamy z twardości niewęglanowej, mnożąc twardość niewęglanową przez miligramorównoważnik (R) siarczanu wapnia CaSO<sub>4</sub>, czyli:

$$\left( \frac{15,4}{2,8} - 3,8 \right) \cdot 68 = (5,5 - 3,8) \cdot 68 = 116 \text{ mg/dm}^3 \text{ CaSO}_4$$

Odpowiedź:

Zawartość wodorowęglanu wapnia Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wynosi 308 mg/dm<sup>3</sup> a siarczanu(VI) wapnia CaSO<sub>4</sub> 116 mg/dm<sup>3</sup>.

## II. Zadania i pytania do samodzielnego wykonania przez studenta

### Zadania

1. Ile węglanu sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  należy dodać do zmiękczenia  $10 \text{ m}^3$  twardej wody zawierającej 0,01% siarczanu(VI) wapnia  $\text{CaSO}_4$  i 0,015% wodorowęglanu wapnia  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ? Do obliczeń przyjąć gęstość wody  $1 \text{ g/cm}^3$ .  
Odpowiedź:  $1,76 \text{ kg Na}_2\text{CO}_3$ .
2. Na zubożenie  $100 \text{ cm}^3$  wody zawierającej wodorowęglan wapnia zużyto  $2,5 \text{ cm}^3$  0,12 M kwasu solnego  $\text{HCl}$ . Ile moli wodorowęglanu wapnia  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  zawierał  $1 \text{ dm}^3$  tej wody.  
Odpowiedź:  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mola.
3. Ile kamienia kotłowego powstanie po odparowaniu  $10^3 \text{ kg}$  wody zawierającej 0,1% wodorowęglanu wapnia.  
Odpowiedź:  $0,617 \text{ kg CaCO}_3$ .
4. Zmieszano dwie próbki wody w stosunku 2 : 3. Twardość wapniowa próbki wody nr 1 wynosi  $12^\circ\text{dH}$ , a twardość magnezowa =  $4^\circ\text{dH}$ . Twardość wapniowa próbki wody nr 2 =  $6,9 \text{ mval/dm}^3$ , zaś twardość magnezowa wynosi  $1 \text{ mval/dm}^3$ . Obliczyć twardość ogólną, wapniową i magnezową otrzymanej mieszaniny w  $^\circ\text{dH}$ .  
Odpowiedź:  $T_{\text{wCa}}$  mieszaniny =  $16,4^\circ\text{dH}$ ,  $T_{\text{wMg}}$  mieszaniny =  $3,28^\circ\text{dH}$ ,  $T_{\text{wog}}$  =  $19,68^\circ\text{dH}$ .
5. Zmieszano  $200 \text{ cm}^3$  wody o twardości ogólnej  $12^\circ\text{dH}$  z  $300 \text{ cm}^3$  wody o twardości ogólnej  $16^\circ\text{dH}$ , jaka jest twardość ogólna otrzymanej mieszaniny?  
Odpowiedź: Twardość ogólna uzyskanej mieszaniny wynosi  $14,4^\circ\text{dH}$ .

### Pytania

1. Co powoduje twardość wody? Dlaczego twardość wody jest ważnym czynnikiem określającym jej przydatność do celów przemysłowych i gospodarczych?
2. Jakie są rodzaje twardości wody oraz stopnie twardości wody? Podać wzory i nazwy związków chemicznych wywołujących odpowiednią twardość.
3. Jak i dlaczego zmienia się tzw. „twardość przemijająca” wody podczas ogrzewania?  
Odpowiedź uzasadnić równaniami reakcji chemicznych.
4. Na czym polega zasada oznaczania twardości ogólnej wody metodą miareczkowania za pomocą mianowanego roztworu EDTA.
5. Jaka jest zasada oznaczania twardości węglanowej?
6. Na czym polega zmiękczenie wody metodą fosforanową? Napisać równania reakcji dla twardej wody zawierającej: wodorowęglany wapnia i magnezu oraz chlorek wapnia.
7. Jak zdeminieralizować wodę bez jej destylacji? Co to jest proces odsalania wody i proces jej deminieralizacji?
8. Na czym polega fizykochemiczna metoda zmiękczenia wody?
9. Na czym polega regeneracja kationitu stosowanego do zmiękczenia wody? Podać odpowiednie równania reakcji.
10. Jakie komponenty wchodzi w skład firmowych preparatów do wewnątrzkotłowego zmiękczenia wody i jakie spełniają zadania?

## Tabele pomocnicze

Tabela 3

Wielkości fizykochemiczne wody dla kotłów  
typu VL 512/10-01 zalecane przez producenta

Wielkości fizykochemiczne	Rodzaj wody			
	Kondensat	Destylat	Woda zasilająca	Woda kotłowa
Zawartość Cl <sup>-</sup> w ppm	≤	12 + 24	x	≤ 1200
Twardość ogólna w °dH	x	≤ 0,084	≤ 0,84	< 0,56
Alkaliczność p w ppm	x	x	x	150 + 200
Zawartość PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> w ppm	x	x	x	2 + 5
Wykładnik stężenia jonów oksoniowych pH	x	x	6,5 + 9,5 <sup>xx</sup>	x
Zawartość oleju w ppm	x	0	< 3	ślady
Ogólna zawartość soli w ppm	x	x	x	≤ 3000

<sup>x</sup> Nie ujęte w normie.

<sup>xx</sup> W temperaturze około 20°C.

Tabela 4

Jakość wody dla kotłów wodnorurkowych pracujących pod ciśnieniem  
do 4 MPa wg P. Orłowskiego „Kotły parowe w energetyce przemysłowej”

Wielkości fizykochemiczne	Ciśnienie w MPa					
	1,4		2,4		4,0	
Woda zasilająca	śred.	dop.	śred.	dop.	śred.	dop.
Twardość ogólna °dH	0,02	0,05	0,015	0,02	0,01	0,015
Zawartość O <sub>2</sub> ppm	0,03	0,05	0,02	0,05	0,02	0,03
Zawartość Fe ppm	0,30	–	0,10	0,2	0,05	0,10
Zawartość Cu ppm	–	–	–	–	–	0,01
Wartość pH w temp. ok. 20°C	8,50	9,50	8,5	9,5	8,5	9,5
Zawartość oleju ppm		3,00		2		1
Zawartość CO <sub>2</sub> ppm	–	–	–	25	–	25
Utlenialność KMnO <sub>4</sub> ppm	–	–	–	–	–	20
Zawartość NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ppm	–	–	–	–	–	0,02
Zawartość SiO <sub>2</sub> ppm	–	wielkości ustala się wg instrukcji producenta				
Przewodnictwo właściwe μScm <sup>-1</sup>	–					
Woda kotłowa						
Alkaliczność p ppm	5 – 15	2 – 20	2 – 8	2 – 10	1 – 5	2 – 7
Zawartość SiO <sub>2</sub> ppm	–	60	–	40	–	35
Zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ppm	–	–	10	20	5 – 10	10 – 20
Przewodnictwo właściwe μScm <sup>-1</sup>	7000	9000	4000	6000	2000	3000