	<b>Instytut Matematyki, Fizyki i Chemii</b> <b>Zakład Chemii</b>		
	<b>Studia stacjonarne I stopnia – III rok studiów, semestr V</b> <b>kierunek: Mechanika i Budowa Maszyn</b> <b>specjalność: Eksploatacja Siłowni Okrętowych</b>		
<b>Sprawozdanie z ćwiczenia laboratoryjnego</b> <b>z chemii wody, paliw i smarów</b>			
<b>Temat ćwiczenia:</b>		<b>Pomiar pH oraz oznaczanie alkaliczności wody</b>	
Data wykonania ćwiczenia:	<b>25.10.2022 r.</b>	Data złożenia sprawozdania:	<b>28.10.2022 r.</b>
Prowadzący zajęcia:	<b>dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak</b>	Ocena:	
Imię i nazwisko studenta:	<b>Kazimierz Kowalski</b>	Grupa	<b>L01</b>

**Sprawozdanie wzorcowe z ćwiczenia laboratoryjnego  
wg wymagań Krajowych Ram Kwalifikacji (KRK)**

## 1. CEL ĆWICZENIA

Poznanie pojęć i przyswojenie wiedzy z zakresu pH oraz alkaliczności  $p$  i  $m$  wody technicznej na statkach, metod ich oznaczeń, obowiązujących limitów wg firm żeglugowych oraz producentów kotłów okrętowych, znaczenia eksploatacyjnego tych parametrów i obliczeń chemicznych z zakresu pH i alkaliczności wody.

## 2. EFEKTY KSZTAŁCENIA PRZEWIDYWANE DLA ĆWICZENIA

Nabycie umiejętności samodzielnego wykonywania pomiarów pH oraz oznaczania alkaliczności  $p$  i  $m$  wody technicznej, poprawnej interpretacji uzyskanych wyników testów i analiz oraz dokonywanie na tej podstawie oceny jakości i przydatności eksploatacyjnej badanej wody, a w uzasadnionych przypadkach przeprowadzanie jej uzdatnienia przez odpowiedni dodatek środków urabiających lub szumowanie kotła, aby utrzymywać wymagane w eksploatacji limity pH i alkaliczności badanej wody na właściwym poziomie.

## 3. POJĘCIA PODSTAWOWE, Z KTÓRYMI ZAPOZNANO SIĘ PRZED PRZYSTĄPIENIEM DO WYKONYWANIA ĆWICZENIA

Iloczyn jonowy wody, pH i jego zakresy oraz zależność pH od temperatury, wskaźniki i ich działanie (np. fenoloftaleina, oranż metylowy, lakmus), metody pomiaru pH, alkaliczność wody  $p$  i  $m$ , kondensat, destylat, woda kotłowa, woda zasilająca i uzupełniająca, woda chłodząca, korozja wewnątrzkotłowa (tlenowa, kwasowa i ługowa lub tzw. międzykrystaliczna), kawitacja, preparaty firmowe do uzdatniania wody kotłowej i wody chłodzącej, inhibitory korozji, szumowanie górne i szumowanie dolne kotła (tzw. odmulanie lub odsalanie kotła), pienienie się wody w kotle.

## **4. OPIS WYKONANYCH POMIARÓW I OZNACZEŃ**

### **4.1. OZNACZANIE pH WODY KOTŁOWEJ ZA POMOCĄ PAPIERKÓW WSKAŹNIKOWYCH**

Oznaczono pH badanej wody kotłowej zanurzając w niej na kilka sekund najpierw papierki wskaźnikowe o szerokim zakresie pomiarowym pH 1 do 12. Po wyjęciu papierków z wody, po upływie paru sekund, porównywano ich zabarwienie ze skalą barwną wzorca na opakowaniu. Odczyty pH zamieszczono w tabeli pomiarowej nr 1. W podobny sposób przeprowadzono oznaczanie pH badanej wody za pomocą papierków wskaźnikowych o zawężonych zakresach pH, tj.: 7,0 – 14,0 oraz 9,4 – 10,3. Odczyty wartości pH podano w tabeli 1.

### **4.2. POMIAR pH WODY KOTŁOWEJ ZA POMOCĄ pH-METRU**

Do zlewki o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, napełnionej do połowy badaną wodą, wstawiano elektrodę pH-metru opłukaną uprzednio wodą destylowaną i osuszoną bibułą filtracyjną. Po ustabilizowaniu się wskazań przyrządu odczytywano wartości pH. Pomiar wykonywano trzykrotnie, a wyniki podano w tabeli 1.

### **4.3. WYKONANIE OZNACZENIA ALKALICZNOŚCI WODY KOTŁOWEJ**

#### **4.3.1. OZNACZANIE ALKALICZNOŚCI *p* WODY KOTŁOWEJ**

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> odmierzano cylindrem miarowym 100 cm<sup>3</sup> badanej wody kotłowej. Następnie dodawano 4 krople roztworu fenoloftaleiny i miareczkowano 0,1 M HCl do zmiany barwy roztworu z malinowej na bezbarwną, tj. do odbarwienia roztworu. Zużyta ilość cm<sup>3</sup> HCl wpisano do tabeli pomiarowej nr 2. Ilość ta stanowiła podstawę do obliczenia alkaliczności *p* badanej wody kotłowej wg wzoru podanego w instrukcji stanowiskowej do niniejszego ćwiczenia [1]. Miareczkowanie wykonywano dla trzech równoległych oznaczeń.

#### **4.3.2. OZNACZANIE ALKALICZNOŚCI *m* WODY KOTŁOWEJ**

Do oznaczenia alkaliczności *m* użyto tę samą próbkę badanej wody, którą miareczkowano uprzednio wobec fenoloftaleiny. Dodawano do niej 4 krople oranżu metylowego i kontynuowano miareczkowanie 0,1 M HCl do zmiany barwy z żółtej na żółtoróżową. Odczytywano z biurety sumaryczną ilość cm<sup>3</sup> kwasu solnego zużytego na miareczkowanie. Posłużyła ona do obliczenia alkaliczności *m* wody kotłowej wg wzoru podanego w instrukcji do ćwiczenia [1]. Miareczkowanie wykonywano dla trzech równoległych oznaczeń.

## 5. WYNIKI POMIARÓW I OZNACZEŃ

### 5.1. WYNIKI POMIARÓW pH WODY KOTŁOWEJ

Tabela 1

Wyniki pomiarów pH

Lp.	Nr próbki wody	Oznaczenie papierkami wskaźnikowymi			Pomiar pH-metrem
		zakres pH 1 – 12	zakres pH 7,0 – 14,0	zakres pH 9,4 – 10,3	
1	7	10	9,5	9,8	9,9
2		9	10,0	10,0	10,0
3		10	9,5	9,8	9,9
Wartość średnia pH		9,67	9,67	9,87	9,93

Średnia wartość pH oznaczona za pomocą papierków o zawężonych zakresach pH wynosi: 9,87

Średnia wartość pH oznaczona za pomocą pH-metru wynosi: 9,93

Uwaga: do oceny jakości badanej wody przyjęto wartość pH = 9,93, którą oznaczono metodą dokładniejszą, tj. za pomocą pH-metru.

### 5.2. WYNIKI OZNACZANIA ALKALICZNOŚCI WODY KOTŁOWEJ

#### 5.2.1. WYNIKI OZNACZENIA ALKALICZNOŚCI $p$

Tabela 2

Wyniki oznaczenia alkaliczności  $p$

Lp.	Nr próbki wody	Objętość próbki [cm <sup>3</sup> ]	Objętość 0,1 M HCl zużyta wobec fenoloftaleiny [cm <sup>3</sup> ]	Obliczona alkaliczność $p$	
				[mval/dm <sup>3</sup> ]	[ppm CaCO <sub>3</sub> ]
1	7	100	2,80	2,75	137,5
2		100	2,70		
3		100	2,75		
Wartość średnia z miareczkowania ( $a$ )			2,75		

Alkaliczność wody wobec fenoloftaleiny  $p$  obliczono wg wzoru [1]:

$$p = \frac{a \cdot 100}{V} \text{ [mval/dm}^3\text{]}$$

gdzie:

- $a$  – średnia objętość 0,1 M roztworu kwasu solnego zużyta do miareczkowania badanej wody do pH 8,3, w cm<sup>3</sup>,
- $V$  – objętość próbki wody wziętej do badania, cm<sup>3</sup>.

$$p = \frac{2,75 \cdot 100}{100} = 2,75 \text{ mval/dm}^3$$

Przeliczenia alkaliczności  $p$  w mval/dm<sup>3</sup> na alkaliczność w ppm CaCO<sub>3</sub>, dokonano na podstawie poniższej proporcji:

1 mval	–	50 mg CaCO <sub>3</sub>
2,75 mval	–	x

---

$$x = \frac{2,75 \cdot 50}{1} = 137,5 \text{ ppm CaCO}_3$$

## 5.2.2. WYNIKI OZNACZANIA ALKALICZNOŚCI *m*

Tabela 3

Wyniki oznaczenia alkaliczności *m*

Lp.	Nr próbki wody	Objętość próbki [cm <sup>3</sup> ]	Objętość 0,1 M HCl zużyta wobec oranżu metylowego [cm <sup>3</sup> ]	Obliczona alkaliczność <i>m</i>	
				[mval/dm <sup>3</sup> ]	[ppm CaCO <sub>3</sub> ]
1	7	100	5,20	5,17	258,5
2		100	5,20		
3		100	5,10		
Wartość średnia z miareczkowania ( <i>b</i> )			5,17		

Alkaliczność wody *m* wobec oranżu metylowego obliczono wg wzoru [1]:

$$m = \frac{b \cdot 100}{V} \text{ [mval/dm}^3\text{]}$$

gdzie:

- b* – średnia objętość 0,1 M roztworu kwasu solnego zużyta do miareczkowania badanej wody do pH 4,5, w cm<sup>3</sup>,
- V* – objętość próbki wody wziętej do badania, cm<sup>3</sup>.

$$m = \frac{5,17 \cdot 100}{100} = 5,17 \text{ mval/dm}^3$$

Przeliczenia alkaliczności *m* w mval/dm<sup>3</sup> na alkaliczność w ppm CaCO<sub>3</sub>, dokonano na podstawie poniższej proporcji:

1 mval	–	50 mg CaCO <sub>3</sub>
5,17 mval	–	x

---

$$x = \frac{5,17 \cdot 50}{1} = 258,5 \text{ ppm CaCO}_3$$

### 5.3. OBLICZANIE ZAWARTOŚCI JONÓW I ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH W WODZIE KOTŁOWEJ POWODUJĄCYCH JEJ ALKALICZNOŚĆ

Korzystając z danych zawartych w tabelach 2 i 3 określono związek pomiędzy oznaczonymi wartościami alkaliczności  $p$  i  $m$  badanej wody. Związek ten dotyczy przypadku, gdy  $p > \frac{m}{2}$  lub inaczej  $2p > m$ . Zakładając, że w badanej wodzie brak fosforanów, obliczono na podstawie danych zawartych w tabeli 4 zawartość jonów w wodzie dla tego przypadku [1–4].

Tabela 4  
Zawartość jonów powodujących alkaliczność badanej wody dla przypadku  $2p > m$  [1-4]

Zawartość jonów [OH <sup>-</sup> ] [mval/dm <sup>3</sup> ]		Zawartość jonów [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] [mval/dm <sup>3</sup> ]		Zawartość jonów [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] [mval/dm <sup>3</sup> ]	
Zależność między $p$ i $m$	Wartość liczbową	Zależność między $p$ i $m$	Wartość liczbową	Zależność między $p$ i $m$	Wartość liczbową
$2p - m$	0,33	$2p > m$	0	$2(m - p)$	4,84

Poniżej podano obliczenia, które służyły do przeliczenia oznaczonej alkaliczności wody kotłowej na zawartość w mg/dm<sup>3</sup> jonów oraz związków zasadowych sodu dla rozpatrywanego przypadku  $2p > m$ . Polegały one na tym, że mnożono wartości liczbowe alkaliczności z tabeli 4 (0,33 i 4,84) przez odpowiednie miligramorównoważniki tych jonów i związków.

Obliczenia:

Zawartość jonów wodorotlenowych:	$[\text{OH}^-] = 0,33 \cdot 17 = 5,61 \text{ mg/dm}^3$
Zawartość wodorotlenku sodu:	$[\text{NaOH}] = 0,33 \cdot 40 = 13,2 \text{ mg/dm}^3$
Zawartość jonów węglanowych:	$[\text{CO}_3^{2-}] = 4,84 \cdot 30 = 145,2 \text{ mg/dm}^3$
Zawartość węglanu sodu:	$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 4,84 \cdot 53 = 256,52 \text{ mg/dm}^3$

## 6. SPOSÓB OPRACOWANIA UZYSKANYCH WYNIKÓW

Na podstawie oznaczonego pH oraz alkaliczności  $p$  i  $m$  badanej wody kotłowej dokonano oceny jej jakości i przydatności eksploatacyjnej do wybranego typu kotłów okrętowych oraz przeanalizowano ewentualne uzdatnienie wody na statku, wynikające z tej oceny.

W celu przeciwdziałania korozji wewnątrzkotłowej i tworzeniu się piany w kotle, woda kotłowa powinna mieć odpowiednią wartość pH i alkaliczność, zależne od warunków pracy kotła. Dla kotłów o ciśnieniu roboczym pary do 31 barów pH wody kotłowej powinno wynosić w granicach 9,5 – 11,0, a alkaliczność  $p$  w zakresie 100 do 150 ppm CaCO<sub>3</sub> (tj.: 2 – 3 mval/dm<sup>3</sup>), natomiast alkaliczność  $m$  – mieć wartość około  $2p$  [2–4]. Zakładając, że badana woda kotłowa jest użytkowana w kotłach tego typu, porównano uzyskane wartości jej pH (9,93) i alkaliczność  $p$  (2,75 mval/dm<sup>3</sup>, co odpowiada zawartości 137,5 ppm CaCO<sub>3</sub>), z podanymi wyżej limitami tych parametrów obowiązującymi w eksploatacji [1–4]. Rezultat tak dokonanej oceny badanej wody podano we wnioskach.

## 7. WNIOSKI KOŃCOWE

Oceniając jakość i przydatność eksploatacyjną badanej wody do kotłów okrętowych o ciśnieniu do 31 barów, ze względu na oznaczoną wartość  $pH = 9,93$  i alkaliczność  $p = 2,75$  mval/dm<sup>3</sup> (co odpowiada zawartości 137,5 ppm CaCO<sub>3</sub>), można stwierdzić, że woda ta spełnia wymagania dotyczące limitów pH oraz alkaliczności  $p$  i z tego względu nie wymaga podjęcia działań korekcyjnych przez dodatek środków urabiających.

W celu utrzymania alkaliczności  $p$  wody zasilającej w czasie eksploatacji na właściwym poziomie (100 – 150 ppm CaCO<sub>3</sub>), należy stosować np. wg zaleceń firmy Unitor dodatek preparatu uzdatniającego Combitreat w ilości 0,2 – 0,1 kg na 1000 dm<sup>3</sup> kondensatu lub preparatu Liquitreat w ilości 1,2 – 0,6 dm<sup>3</sup> na 1000 dm<sup>3</sup> kondensatu [2, 3].

Jeżeli analiza wykazałaby zbyt niską wartość alkaliczności wody kotłowej, to wówczas należałoby dodać tych środków uzdatniających. Natomiast przy zbyt wysokiej alkaliczności wody należałoby przeprowadzić szumowanie dolne kotła [4, 8, 9].

Firma Unitor zaleca stosowanie początkowej dawki preparatu Combitreat w ilości 300 g na tonę wody. Dawka 100 g/tonę wody tego środka podnosi poziom alkaliczności  $p$  o 50 ppm. Początkowa dawka preparatu Liquitreat wynosi 2 dm<sup>3</sup> na tonę wody, a ilość 0,8 dm<sup>3</sup>/tonę wody podnosi alkaliczność  $p$  o 50 ppm [2, 3].

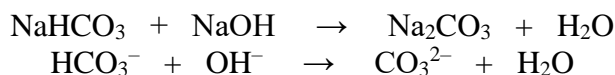
## 8. ZADANIA I PYTANIA POLECONE DO SAMODZIELNEGO WYKONANIA

### 8.1. PYTANIE DO SAMODZIELNEGO OPRACOWANIA

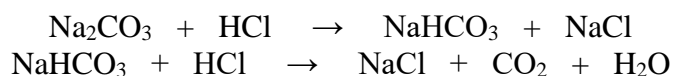
Badana woda kotłowa zabarwia się po dodaniu fenoloftaleiny. Napisać, jakie reakcje chemiczne zachodzą podczas oznaczania alkaliczności tej wody, jeżeli alkaliczność wyraża się zależnością:  $m > 2p$  lub inaczej  $2p < m$ . Określić także zawartość jonów oraz związków sodu powodujących tę alkaliczność.

Odpowiedź: Jeżeli badana woda nie zawiera innych związków zasadowych (np. fosforanów) oprócz wodorotlenków, węglanów i wodorowęglanów, to na podstawie podanej wyżej wzajemnej zależności pomiędzy wielkościami  $p$  i  $m$ , która ma postać  $2p < m$ , należy rozważyć następujący możliwy wariant zasadowości wody:

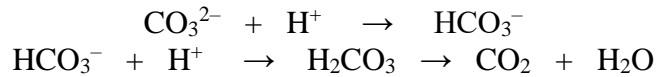
– badana woda może zawierać wodorowęglany i węglany, nie zawiera natomiast wodorotlenków, ponieważ współistnienie wodorotlenków i wodorowęglanów wyklucza się wzajemnie, zgodnie z poniższą reakcją cząsteczkową i jonową:



Reakcje zachodzące podczas miareczkowania kwasem solnym, tj podczas oznaczania zasadowości badanej wody są następujące:



lub w postaci jonowej:



Zawartość wodorowęglanów i węglanów obliczamy z następującego układu równań:

$$p = \frac{1}{2}[\text{CO}_3^{2-}], \quad m = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}], \quad [\text{OH}^-] = 0$$

Wartość  $2p$  odpowiada zawartości węglanów obojętnych, zaś nadwyżka  $m$  w stosunku do  $2p$  oznacza, że w wodzie znajdują się również wodorowęglany. Ostatecznie więc na alkaliczność badanej wody kotłowej składają się następujące zawartości jonów lub związków zasadowych przeliczonych na związki sodu, które to obliczamy mnożąc wartość alkaliczności przez odpowiednie równoważniki tych jonów lub związków.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 2p \text{ [mval/dm}^3\text{]} \text{ i } [\text{HCO}_3^-] = (m - 2p) \text{ [mval/dm}^3\text{]}$$

Ilość jonów węglanowych wynosi zatem:  $[\text{CO}_3^{2-}] = 2p \cdot 30 \text{ [mg/dm}^3\text{]}$

Ilość węglanu sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wynosi:  $2p \cdot 53 \text{ [mg/dm}^3\text{]}$

Ilość jonów wodorowęglanowych wynosi:  $[\text{HCO}_3^-] = (m - 2p) \cdot 61 \text{ [mg/dm}^3\text{]}$

Ilość wodorowęglanu sodu  $\text{NaHCO}_3$  wynosi:  $(m - 2p) \cdot 84 \text{ [mg/dm}^3\text{]}$

## 8.2. ZADANIE DO SAMODZIELNEGO OPRACOWANIA

Do  $25 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ M}$  roztworu  $\text{HCl}$  dodano  $24 \text{ cm}^3$   $0,15 \text{ M}$  roztworu  $\text{NaOH}$ . Nadmiar  $\text{NaOH}$  uznać za całkowicie zdysocjowany w roztworze. Obliczyć pH otrzymanego roztworu oraz określić jego odczyn chemiczny.

Rozwiązanie:

Nadmiar  $\text{NaOH}$  w roztworze wynosi:

$$24 \text{ cm}^3 \cdot 0,15 \text{ M} - 25 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ M} = 3,6 - 2,5 = 1,1 \text{ mmola}$$

Łączna objętość roztworu wynosi:  $25 \text{ cm}^3 + 24 \text{ cm}^3 = 49 \text{ cm}^3$

Stężenie jonów wodorotlenowych  $\text{OH}^-$  jest równe:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,1}{49} = 0,0224 \text{ mmol/cm}^3$$

po przeliczeniu na mole/dm<sup>3</sup> wynosi  $[\text{OH}^-] = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

Znając stężenie jonów  $\text{OH}^-$  obliczamy pOH roztworu:  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ ,  
 $\text{pOH} = -\log (2,24 \cdot 10^{-2})$

$$\text{pOH} = -(\log 2,24 + \log 10^{-2}) = -(0,35 - 2) = 1,65$$

Zatem pH roztworu wynosi:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,65 = 12,35$$

Odpowiedź: pH otrzymanego roztworu wynosi 12,35 ( $\text{pH} > 7$ ), czyli roztwór ten jest alkaliczny (zasadowy).

## 9. LITERATURA WYKORZYSTANA PRZY PRZYGOTOWANIU SIĘ DO ĆWICZENIA ORAZ DO OPRACOWANIA SPRAWOZDANIA

1. Krupowies J., Wiznerowicz Cz.: *Instrukcja stanowiskowa do ćwiczenia laboratoryjnego: Pomiar pH oraz oznaczanie alkaliczności wody*. AM w Szczecinie, Katedra Fizyki i Chemii, Szczecin 2012.
2. Żmijewska S.: *Oznaczanie podstawowych właściwości fizykochemicznych w wodzie kotłowej i chłodzącej silniki okrętowe*. WSM Szczecin, 1995 (Zeszyty Nautyczne nr 5).
3. Żmijewska S., Trzeźniowski W.: *Badania jakości wody stosowanej na statkach*. Akademia Morska, Szczecin 2005.
4. Barcewicz K.: *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody, paliw i smarów*. Wyd. AM w Gdyni, Gdynia 2006.
5. Gomółkowie B. i E.: *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, wydanie III, Wrocław 1998.
6. Urbański P.: *Paliwa, smary i woda dla statków morskich*. Wydawnictwo Morskie, Gdańsk, 1976.
7. Stańda J.: *Woda do kotłów parowych i obiegów chłodzących silowni cieplnych*. WNT, Warszawa 1999.
8. Perepeczko A., Staliński J.: *Okrętowe kotły i silniki parowe*. Wydawnictwo Morskie, Gdańsk 1971.
9. Górski Z., Perepeczko A.: *Okrętowe kotły parowe*. Fundacja Rozwoju WSM w Gdyni, Gdynia 2002.
10. 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.
11. Obliczenia chemiczne – Praca zbiorowa pod redakcją Alfreda Śliwy. *Zbiór zadań z Chemii nieorganicznej i analitycznej wraz z podstawami teoretycznymi*. PWN, Warszawa – 1972 Poznań.
12. Stundis H., Trzeźniowski W., Żmijewska S.: *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej*. WSM, Szczecin 1995.

## 10. UWAGI I ZALECENIA PROWADZĄCEGO ZAJĘCIA PO SPRAWDZENIU SPRAWOZDANIA

Analiza jakości wody kotłowej dokonana na podstawie tylko dwóch parametrów cząstkowych, tj.: wartości pH i alkaliczności badanej wody kotłowej jest z gruntu rzeczy niepełna i należy oznaczyć pozostałe jej parametry użytkowe istotne dla eksploatacji, takie jak: zawartość jonów chlorkowych i przewodnictwo właściwe, zawartość tlenu i amoniaku, oraz inhibitorów korozji, a także utlenialności lub tzw. indeksu nadmanganianowego. Będzie to możliwe po wykonaniu kolejnych programowych ćwiczeń laboratoryjnych z chemii wody i wówczas analiza ta będzie miała charakter oceny pełnej i kompleksowej.