

# TWARDOŚĆ WODY

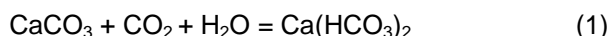
Opracowanie: dr Jadwiga Zawada, dr Urszula Lelek-Borkowska, mgr Magdalena Bisztyga

## 1. Twardość wody.

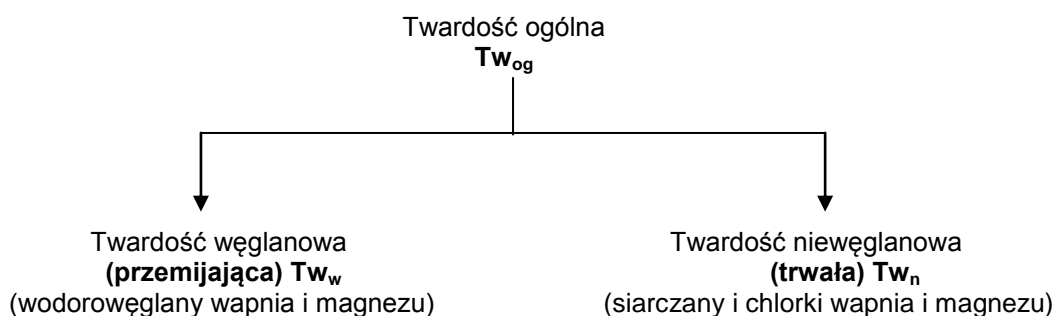
Obecność w wodzie rozpuszczalnych soli wapniowych i magnezowych powoduje tzw. twardość wody.

Twardość wody, jest to ogół właściwości wody, które są skutkiem obecności przede wszystkim jonów wapnia ( $\text{Ca}^{2+}$ ) i magnezu ( $\text{Mg}^{2+}$ ), a także innych metali.

Sole wapnia i magnezu dostają się do wody w wyniku kontaktu zawartego w niej dwutlenku węgla z glebą i skałami zawierającymi wapnie i magnezyty. Wówczas trudno rozpuszczalne w wodzie wapnie i magnezyty przekształcają się w dobrze rozpuszczalne w wodzie wodorowęglany wapnia i magnezu. Reakcja ta zwana chemicznym wietrzeniem wapni przebiega w następujący sposób (reakcja 1,2):



Wodorowęglany wapnia i magnezu powodują tzw. twardość węglanową wody, zwaną również **twardością przemijającą**  $\text{Tw}_w$ . Siarczany oraz chlorki wapnia i magnezu ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) powodują **twardość trwałą** (stałą) wody  $\text{Tw}_n$ . Suma twardości przemijającej i trwałej stanowi **ogólną twardość** wody  $\text{Tw}_{og}$ .



$$\text{Tw}_{og} = \text{Tw}_w + \text{Tw}_n$$

## 2. Sposoby wyrażania twardości

Do określania ilości soli wapnia i magnezu (twardości wody) służy jednostka zwana stopniem twardości. W literaturze technicznej podaje się twardość wody w stopniach niemieckich, rzadziej francuskich.

$$1^\circ \text{ twardości (niemiecki)} = 10 \text{ mg CaO/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

$$1^\circ \text{ twardości (francuski)} = 10 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

$$1^\circ \text{ twardości (niemieckiej)} = 0,357 \text{ miliwali CaO/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

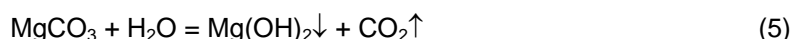
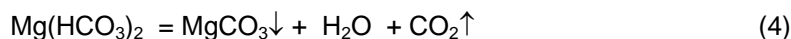
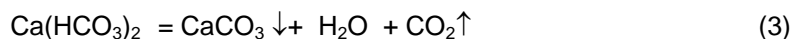
$$1 \text{ miliwal CaO/dm}^3 \text{ H}_2\text{O} = 2,8^\circ \text{n.}$$

## 3. Usuwanie twardości (zmiękczenie wody)

Woda do celów przemysłowych, a w szczególności do zasilania kotłów grzewczych i instalacji chłodniczych musi być miękka, tj. pozbawiona składników powodujących tworzenie się kamienia kotłowego.

Kamień kotłowy stwarza niebezpieczeństwo uszkodzenia, a nawet rozerwania kotła w chwili, gdy po odprysnięciu kamienia kotłowego woda zetknie się z rozgrzaną ścianą kotła. Kamień kotłowy powoduje straty paliwa wskutek złego przewodnictwa cieplnego.

Wodorowęglany wapnia i magnezu powodujące twardość przemijającą łatwo można usunąć z wody poprzez gotowanie. Zachodzi wówczas rozkład wodorowęglanów zgodnie z reakcjami 3-5:



Taki sposób usuwania twardości przemijającej nie jest korzystny dla wody do celów przemysłowych, ze względu na wytrącanie się trudno rozpuszczalnego węglanu wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ), który jest przyczyną powstawania kamienia kotłowego. Kamień kotłowy jest mieszaniną różnych substancji, w której obok węglanu wapnia występuje węglan magnezu, wodorotlenek magnezu, siarczan(VI) wapnia, odwodniony kwas krzemowy (tzw. krzemionka) oraz tlenki żelaza. W zależności od tego, który rodzaj związku występuje w przeważającej ilości wyróżnia się następujące jego odmiany: kamień węglanowy, kamień siarczanowy, kamień krzemianowy.

Uogólniając można powiedzieć, że zmiękczenie wody polega na usuwaniu z niej jonów powodujących twardość tj. jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  oraz jonów innych metali jak:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Zmiękczenie wody można przeprowadzić stosując:

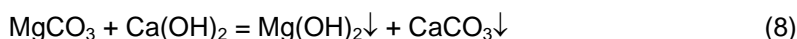
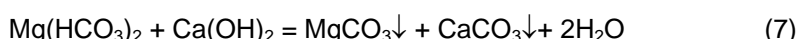
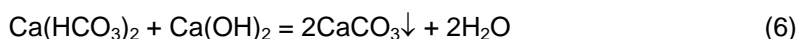
- destylację,
- metody termiczne,
- metody chemiczne,
- metody fizyczno-chemiczne.

**Destylacja** pozwala na otrzymanie idealnie zmiękczonej wody – pozbawiona jest ona wszelkich soli. Koszty zmiękczenia tą metodą są jednak wysokie i w przemyśle nie ma ona większego zastosowania.

**Termiczne metody usuwania twardości wody** polegają na ogrzewaniu wody do ok.  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , bowiem w takiej temperaturze i przy ciśnieniu atmosferycznym ( $1013\text{ hPa}$ ) następuje rozkład wodorowęglanów wapnia i magnezu, z wydzieleniem trudno rozpuszczalnego węglanu wapnia, węglanu magnezu i wodorotlenku magnezu.

**Chemiczne metody usuwania twardości wody** polegają na strąceniu nierozpuszczalnych osadów, w skład których wchodzi nierozpuszczalne związki wapnia i magnezu.

Jednym ze sposobów jest zastosowanie **metody sodowo-wapiennej**. Wodę zadaje się wapnem gaszonym i sodą. Wapno usuwa twardość przemijającą (reakcje 6-8):

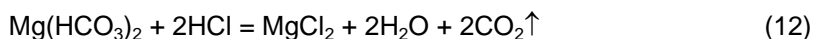
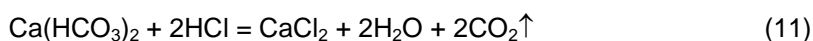


Soda natomiast usuwa twardość trwałą. Przypuśćmy, że reaguje z nią siarczan(VI) wapnia i chlorek magnezu (reakcje 9, 10):



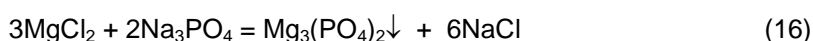
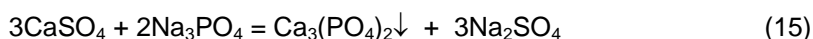
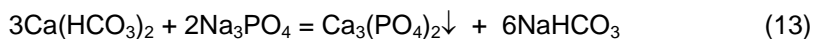
W każdym ze sposobów zmiękczenia powstają nierozpuszczalne węglany wapnia i magnezu w postaci szlamistego osadu, który zostaje odfiltrowany lub osiada na dnie zbiorników (nie tworząc kamienia kotłowego). Metoda ta jest szeroko stosowana, gdyż jest tania i prosta.

Innym chemicznym sposobem usuwania twardości wody jest tzw. **szczepienie kwasami**, polegające na dodawaniu do wody mocnych kwasów. W wyniku tego zachodzi rozkład wodorowęglanów wapnia i magnezu wg reakcji 11 i 12:



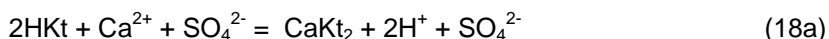
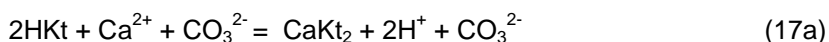
Metoda ta usuwania twardości przeciwdziała tworzeniu kamienia kotłowego, jednak zwiększa własności korozyjne wody.

Zmiękczenie fosforanami polega na usuwaniu soli wapnia i magnezu w postaci nierozpuszczalnych osadów fosforanowych (reakcje 13- 16). Koszt zmiękczenia fosforanami jest wyższy niż innymi chemikaliami, dlatego też metoda ta stosowana jest do zmiękczenia wody o niewielkiej twardości lub jako uzupełnienie innych metod.

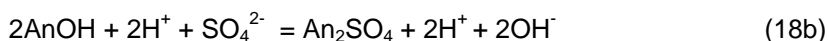
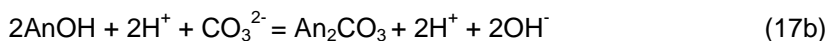


Fosforany nie powodują korozji żelaza, zapobiegają tworzeniu się kamienia kotłowego rozkładając kamień już istniejący.

**Metody fizyczno-chemiczne usuwania twardości wody** to między innymi stosowanie **jonitów**, tj. wymienniczy jonowych. Wymiennicze jonowe są to substancje mających zdolność do wymiany kationów (kationity) lub anionów (anionity). Jonity nie rozpuszczają się w wodzie, lecz reagują na swojej powierzchni ze związkami zawartymi w wodzie. Dawniej zmiękczenie wody przeprowadzano za pomocą zeolitów (naturalne kationity nieorganiczne). Ostatnimi czasy zeolity zastępowane są przez syntetyczne żywice jonowymiennie o dużej masie molowej. Oczyszczana woda przepuszczana jest najpierw przez kationit, który wymienia zawarte w wodzie kationy na jony wodorowe (reakcje 17a i 18a):



a następnie przez anionit (reakcje 17b, 18b), który wymienia aniony na jony wodorotlenkowe łączące się z jonami wodorowymi na obojętne cząsteczki wody.



Prawidłowe prowadzenie demineralizacji wody na jonitach pozwala otrzymać wodę czystą. Woda dejonizowana używana jest obecnie do zasilania często używanych jeszcze w przemyśle kotłów parowych, w których – dzięki temu procesowi – nie powstaje kamień kotłowy. Klasyfikację wód według stopni twardości podano w tabeli 1.

**Tabela 1.** Klasyfikacja wody pod względem twardości.

twardość wody [°n]	rodzaj wody
0 ÷ 4	bardzo miękka
4 ÷ 8	miękka
8 ÷ 20	twarda
ponad 20	bardzo twarda

**Literatura:**

1. Praca zbiorowa pod red. K. Moskwy: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii z elementami teorii i obliczeń dla mechaników, skrypt AGH, str. 88÷96, Kraków 2000

**PYTANIA KONTROLNE:**

1. Wyjaśnij pojęcia: jon, kation, anion, gramorównoważnik, wal, stężenie normalne.
2. Omów fizyczne i chemiczne własności wody
3. Jakie sole powodują twardość wody: a) przemijającą, b) trwałą?
4. Jakie znasz sposoby wyrażania twardości wody?
5. Jakie znasz metody usuwania twardości wody?
6. Na czym polega metoda jonitowa usuwania twardości wody?. Zapisz reakcje zachodzące na kationicie i anionicie.
7. Na czym polega metoda sodowo-wapienna usuwania twardości wody? Zapisz reakcje.
8. Na czym polega szczyplenie kwasami?
9. Jaki rodzaj twardości usuwa metoda termiczna?