

VII. Oznaczanie twardości wody w kotłowni.

Jakkolwiek analiza wody surowej i zmiękczonej jest czynnością natury chemicznej, jednak wobec tego, że kontrola procesu zmiękczenia wody w zakładach przemysłowych niechemicznych powszechnie oddawana jest w ręce kierowników ruchu, więc mechaników, uważam za właściwe wskazać tu na proste sposoby kontroli tej czynności, które, choć dają wyniki przybliżone, lecz wystarczająco dokładne dla codziennych potrzeb, pozwalają, dzięki prostocie tych metod, czuwać nad czynnościami związanymi ze zmiękczeniem wody.

Woda używana do zasilania kotłów parowych nie powinna być zanieczyszczona, gdyż w przeciwnym wypadku w kotle wydziela się osad, który utrudnia przewodnictwo ciepła i wpływa ujemnie na materiał kotła.

Zanieczyszczenia wody mogą być dwojakie: mechaniczne (zawiesiny), jak muł lub smary roślinne czy mineralne, które usuwamy przy pomocy odstojników i filtrów ze żwiru, waty drzewnej i trocin, oraz chemiczne, jak rozpuszczone w wodzie kwasy, alkalja i sole, które unieszkodliwia się przy pomocy dodawanych do wody odczynników chemicznych, najpowszechniej przy pomocy wapna i sody.

Szkodliwość działania zanieczyszczeń wody zasilającej kotły objawia się w następujący sposób:

a) muł, osadzając się na ścianach kotła, zmniejsza przewodność ciepła jego ścianek,

b) smary pod wpływem wyższych temperatur spiekają się na ściankach nie tylko utrudniając przenikanie ciepła, ale również sprzyjając przepalaniu się blachy,

c) kwasy i alkalja nagryzają blachy kotła, zmniejszając ich wytrzymałość i rozluźniając połączenia na szwach,

d) sole rozpuszczone w wodzie, pod wpływem wysokiej temperatury i wzrostu koncentracji, bądź przechodzą w połączenia nierozpuszczalne, bądź wykrystalizowują po przekroczeniu stanu nasycenia roztworu, tworząc zwartą i twardą warstwę, t. zw. kamień kotłowy, który utrudnia w wysokim stopniu przenikanie ciepła, a sprzyjając spiętrzeniu się temperatury, prowadzić może do przepalenia się i zerwania ścianek kotła.

Po przepuszczeniu wody przez filtry można przekonać się w dostatecznie dokładny sposób o ich funkcjonowaniu z wyglądu próbki wody w czystym naczyniu, natomiast kontrola wyników usuwania zanieczyszczeń chemicznych wymaga bardziej złożonych zabiegów.

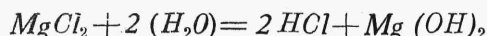
Najczęściej spotykane w wodzie sole są następujące:

kwaśny węglan wapnia $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

kwaśny węglan magnowy $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

siarczan wapnia (gips) CaSO_4

które występują w wodzie w większych ilościach, pozatem spotyka się chlorek wapnia $CaCl_2$ i chlorek magnu $MgCl_2$, w ilościach mniejszych. Chlorek magnu jest o tyle szkodliwszy od innych zanieczyszczeń, że przy wyższych temperaturach przechodzi w kwas solny szkodliwy dla blach, mianowicie



Miarą zawartości soli wapniowych i magnowych w wodzie jest t. zw. twardość ogólna wody α° , przyчем 1° twardości (niem.) odpowiada zawartości w 1 ltr wody 0,01 gr CaO lub odpowiedniego wagowego równoważnika chemicznego jednej z powyższych soli.

Więc np. równoważnik gipsu oblicza się jak następuje:

$$\frac{CaSO_4}{CaO} \cdot 0,01 = \frac{40 + 32 + 4 \cdot 16}{40 + 16} \cdot 0,01 = 0,0242 \text{ gr.}$$

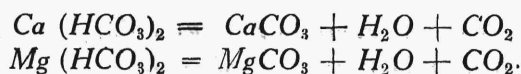
Jeżeli zawartość soli w wodzie odnieść do $CaCO_3$, mianowicie przyjmując, że w 1 ltr wody znajduje się 0,01 $CaCO_3$, to otrzymamy t. zw. 1° twardości francuskiej:

$$1^\circ \text{ twardości niem.} = 1,76^\circ \text{ tward. franc.}$$

Zmniejszanie stopnia twardości wody czyli jej zmiękczenie jest wskazane zawsze, jednak wobec połączonych z tym kosztów przy budowie aparatów i zakupie chemikaliów (wapno i soda), zmięczamy wodę niezawsze, istnieje pewna granica twardości, powyżej której trudno uniknąć zmiękczenia wody. Tę granicę stanowi przy kotłach o dużej pojemności wody (Cornwall), więc dających się łatwo z kamienia oczyszczać, 12° tw. n., przy kotłach wodnorurkowych—6° tw. n., przy kotłach o stromych rurkach (Garbe)—2° tw. n., a przy nowoczesnych kotłach na wysokie ciśnienie, posiadających wąskie, kabłąkowate rurki wodne, zasilanie powinno się odbywać czystym destylatem.

Odgrywa tu pewną rolę także i rodzaj zakładu przemysłowego. Ponieważ stosowanie twardszej wody zmusza do częstszych postojów kotła w związku z potrzebą usunięcia kamienia kotłowego, więc, o ile zakład przemysłowy pracuje okresowo (np. cukrownie), dopuszczalna jest większa twardość wody bez potrzeby powiększania urządzenia kotłowni, podczas gdy przy ruchu ciągłym (elektrownie) potrzeba częstego czyszczenia kotłów pociągnęłaby konieczność zwiększenia ich liczby.

Woda twarda po zagotowaniu może wykazać mniejszą twardość, bo o ile zawierała kwaśne węglany, to one pod działaniem wyższych temperatur rozłożą się, dając ułatwiający się bezwodnik węglowy i nierozpuszczalne węglany;



Twardość pochodzącą od tych kwaśnych węglanów nazywa się twardością przemijającą α_p^0 , pozostała twardość, wywołana obecnością przede wszystkim gipsu (CaSO_4) oraz zazwyczaj tylko śladów MgCl_2 i CaCl_2 , — zwie się twardością trwałą α_t^0 :

$$\alpha_0^0 = \alpha_p^0 + \alpha_t^0.$$

Twardość przemijająca może być częściowo usunięta przez ogrzanie wody.

1. Badanie wody surowej.

Oznaczanie ogólnej twardości wody α_0^0 możliwe jest przy pomocy kilku metod. Najprostszą, mniej dokładną, choć zupełnie wystarczającą do kontroli wody w kotłowni, jest metoda Clarka, polegająca na tem, że do 100 cm^3 badanej wody, zawartej we flaszcze ze szklanym korkiem, dolewamy stopniowo, potrząsając flaszką, t. zw. mydła Clarka z mierznicą (birety) tak długo, aż utworzy się na powierzchni wody zwarta, gruba warstwa piany, utrzymującej się ponad 5 minut. Minimum mydła Clarka wystarczającego do utworzenia tej piany określa nam twardość ogólną wody według poniższej tablicy. (Faisst i Knauss):

cm^3 mydła	stop. tw.	cm^3 mydła	stop. tw.	cm^3 mydła	stop. tw.	cm^3 mydła	stop. tw.	cm^3 mydła	stop. tw.	cm^3 mydła	stop. tw.
4	0,7	11	2,4	18	4,3	25	6,2	32	8,1	39	10,2
5	0,9	12	2,7	19	4,5	26	6,5	33	8,4	40	10,5
6	1,2	13	3,0	20	4,8	27	6,7	34	8,7	41	10,8
7	1,4	14	3,2	21	5,1	28	7,0	35	9,0	42	11,1
8	1,7	15	3,5	22	5,3	29	7,3	36	9,3	43	11,4
9	1,9	16	3,8	23	5,6	30	7,6	37	9,6	44	11,7
10	2,2	17	4,0	24	5,9	31	7,8	38	9,9	45	12,0

Mydło Clarka jest alkoholowym roztworem mydła potasowego, robionego z oleiny, i musi posiadać taką koncentrację, aby 45 cm^3 roztworu tego mydła zmydlało sole odpowiadające 12° twardości, co należy po nabyciu mydła a także co pewien czas sprawdzać. Dzieje się to w ten sposób, że przyrządzamy wodę o twardości 12° twardości niemieckiej z chlorku barowego (BaCl_2), rozpuszczając w 1 *ltr* wody destylowanej 0,4465 gr chlorku barowego, wysuszonego z wody krystalicznej przy 100°C, gdyż:

$$\frac{\text{Ba Cl}_2}{\text{Ca O}} \cdot 0,01 \cdot 12 = \frac{208}{56} \cdot 0,01 \cdot 12 = 0,4465 \text{ gr},$$

więc otrzymuje się wodę o 12° niemieckich.

Jeżeli przy zmydłaniu 100 cm^3 tej wody zużywamy mniej niż 45 cm^3 mydła, należy je rozcieńczyć alkoholem, jeżeli więcej — odparować w kąpeli wodnej, ostatecznie wprowadzić pewną stałą poprawkę dla danego roztworu mydła.

Przy znacznej twardości wody, gdy nie chodzi o dużą dokładność oznaczenia, można w celu zaoszczędzenia mydła rozcieńczać wodę badaną — wodą destylowaną np. w stosunku $1:2$ lub $1:10$, a wówczas, przy tej samej twardości, zużyje się 2 lub 10 razy mniej mydła, otrzymane zaś wyniki należy pomnożyć przez 2 lub 10, aby otrzymać twardość właściwą.

Istnieje kilka innych metod oznaczania twardości wody, bardziej dokładnych, lecz wymagających więcej czasu i lepszego wyposażenia laboratoryjnego.

Twardość przemijającą α_p^0 oznaczyć można jako różnicę twardości ogólnej i trwałej. W tym celu wodę w ilości 100 cm^3 , której twardość ogólną α_0^0 znamy, gotuje się dłuższy czas, przefiltrowuje i dodaje destylowanej wody tyle, by otrzymać ponownie 100 cm^3 , poczem oznacza się np. metodą Clarka twardość trwałą α_t^0 , a stąd

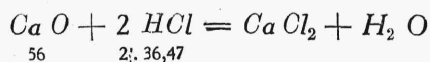
$$\alpha_p^0 = \alpha_0^0 - \alpha_t^0.$$

Ten sposób, jakkolwiek nader prosty, nie daje jednak wyników dokładnych, a to wskutek tego, że powstający przy gotowaniu węglan magnowy (MgCO_3) jest częściowo rozpuszczalny w wodzie, stąd tą metodą oznaczona twardość trwała wypada za wysoka, a więc przemijająca — za niska.

Jeżeli woda badana nie zawiera w sobie sody, najdokładniej można oznaczyć twardość przemijającą znajdując jej alkaliczność β^0 , co jest w tym wypadku identyczne.

Woda ma 1^0 alkaliczności, jeżeli w 1 litr mieści się $0,01\text{ gr CaO}$ lub równoważnik wagowy chemiczny któregoś z innych alkaliów.

Z reakcji:



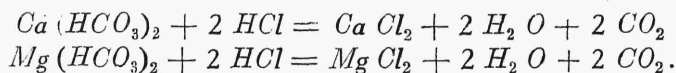
widać, że do zobojętnienia 56 gr tlenku wapnia potrzeba $2 \cdot 36,47\text{ gr HCl}$, a ponieważ roztwór kwasu solnego, zawierający w 1 litr objętości właśnie $36,47\text{ gr HCl}$ zwie się kwasem normalnym, więc potrzeba 2 litr kwasu normalnego czyli $1\text{ cm}^3 0,1$ kwasu normalnego wykrywa

$$\frac{56}{2 \cdot 10 \cdot 10^3} = 0,0028\text{ gr CaO}.$$

Ta ilość, rozpuszczona w 280 cm^3 wody destylowanej, nadaje jej 1^0 alkaliczności.

Stąd wynika następująca metoda oznaczania alkaliczności, a więc w tym wypadku przemijającej twardości wody. Do 280 cm³ badanej wody, zabarwionej przy pomocy kilku kropel metyloranżu, dodaje się z miernicy (birety) 0,1 norm. kwasu solnego tak długo, aż nastąpi zmiana koloru pomarańczowego na czerwony. Ilość cm³ dolanego kwasu oznacza ilość stopni alkaliczności.

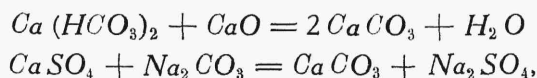
Z kwasem solnym zachodzą podczas tego następujące reakcje:



2. Badanie wody zmiękczonej.

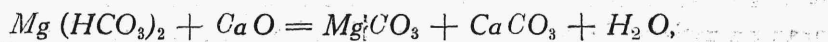
Aby uwolnić wodę od jej twardości zmiękcza się przeważnie przez dodawanie wapna (CaO) i sody (Na_2CO_3) w odpowiednich aparatach (rys. 83), które składają się ze zbiornika, służącego do przygotowania roztworu sody, z aparatu do przygotowywania i odstawiania się t. zw. mleka wapiennego i wreszcie aparatu, w którym odbywają się reakcje między odczynnikami i surową wodą, skąd po przefiltrowaniu skierowuje się wodę do zbiornika zasilającego przy pomocy pomp kotły parowe. Jak widać z rysunku, przed właściwym aparatem zmiękczejącym znajdują się kurki, które pozwalają bądź automatycznie, bądź ręcznie regulować wzajemny stosunek roztworów wapna, sody i surowej wody, aby osiągnąć pożądane zmiękczenie wody bez nadmiernego rozchodu odczynników.

W aparacie do zmiękczenia wody przy pomocy wapna i sody zachodzą następujące reakcje główne:



w wyniku czego powstaje nierozpuszczalny węglan wapniowy jako muł, który częściowo się osadza na dnie w aparacie, częściowo zostaje zatrzymany w żwirowym filtrze (patrz rys. 83) oraz siarczan sodu (sól glauberska), wprawdzie rozpuszczalna w wodzie, ale nieszkodliwa dla kotła. O ile po pewnym czasie nastąpiłoby takie zwiększenie koncentracji tego roztworu, że mogłoby się Na_2SO_4 wykryształizować, należy wodę z kotła spuścić i zasilić go świeżą, co powinno mieć miejsce wtedy, gdy gęstość wody wzrośnie do 2° Bé ($\gamma = 1,013$).

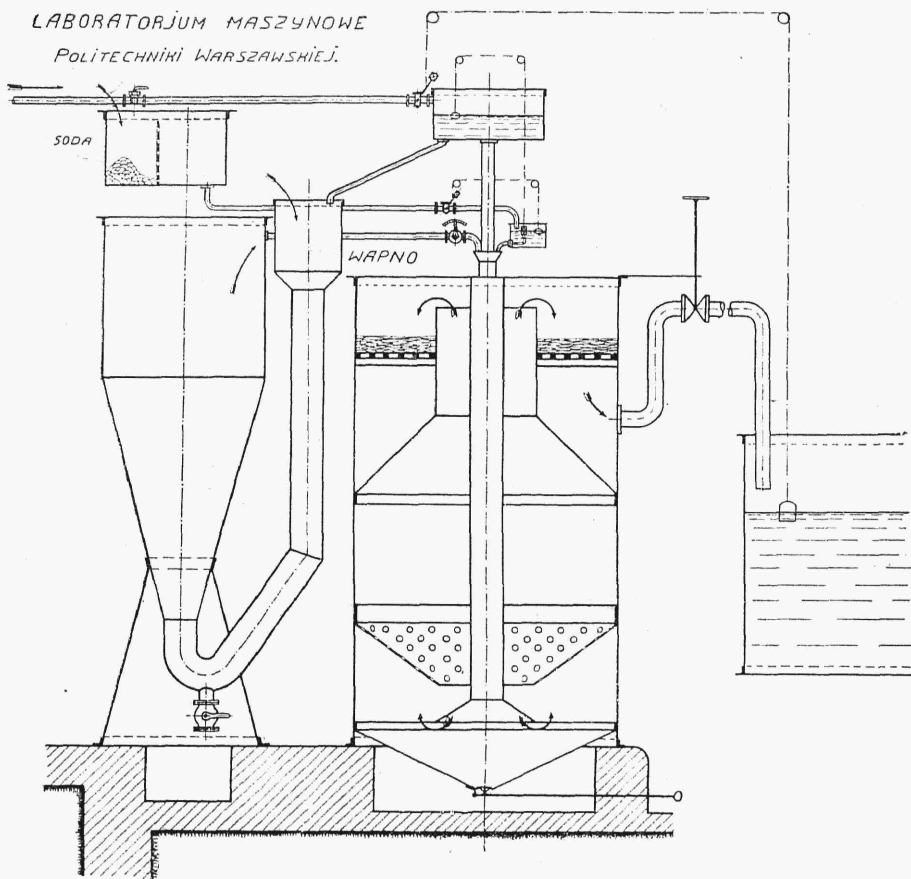
Po za temi dwoma głównymi reakcjami następują jeszcze inne, mianowicie z kwaśnym węglanem magnowym oraz chlorkami magnu i sodu, jednak, ze względu na przeważnie mały udział tych soli w wodzie, mają one znaczenie drugorzędne. Reakcje te odbywają się w następujący sposób:



z czego węglan magnowy jest częściowo rozpuszczalny w wodzie, ale w obecności CaO przechodzi w nierozpuszczalny tlenek magnowy:

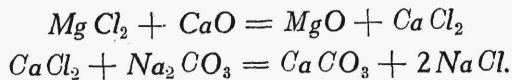


Pozatem rozpuszczalne chlorki pod działaniem wapna i sody przechodzą



Rys. 83.

w połączenia nierozpuszczalne MgO i CaCO_3 oraz rozpuszczalną, ale nieszkodliwą dla kotła, sól kuchenną NaCl , mianowicie:

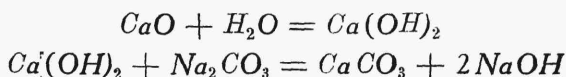


Do zmiękczenia używamy nieco więcej odczynników, niż to odpowiada twardości wody i to dodatkowo wapna na zmianę MgCO_3 na MgO oraz na związanie zawartego w wodzie bezwodnika węglowego, zaś do-

datkowo sody do zamiany powstającego podczas reakcji $CaCl_2$ na $NaCl$. W ogólnem przybliżeniu przyjąć można do obliczenia zapotrzebowania odczynników do zmiękczenia wody jej twardość o 2^0 większą.

Mimo dostarczenia do wody w odpowiednim stosunku wapna i sody nie jesteśmy w stanie całkowicie jej zmiękczyć, a to z tego powodu, że reakcje nie dobiegają nigdy całkowicie do końca oraz że stracone sole, uważane za nierozpuszczalne, są przecież częściowo rozpuszczalne. Przy zmiękczeniu wody na zimno dojść można do 3^0 — 4^0 twardości, zaś na gorąco, przy podgrzanej wodzie, — do 2^0 .

Pozatem jednak woda zmiękczona posiada jeszcze pewną alkaliczność pochodzącą stąd, że nigdy nie jesteśmy w stanie tak unormować ilości dodawanych chemikaliów, by jednego z nich nie było w wodzie w nadmiarze, gdyż obydwóch, jako działających wzajemnie na siebie, być nie może albowiem



Tak więc w wodzie zmiękczonej mamy zawsze ług sodowy oraz albo sodę albo wapno.

Chcąc ocenić czy proces zmiękczenia wody w aparacie odbywa się racjonalnie, należy zmiękczoną wodę poddać próbie na twardość, a pozatem na jej alkaliczność i jednocześnie wykryć, który z chemikaliów jest w nadmiarze: soda czy wapno.

Do tego celu można zastosować następującą nader prostą metodę: z 660 cm^3 zmiękczonej wody odlewa się możliwie szybko przez filtr 280 cm^3 do flaszki ze szklanym korkiem, poczem w podany wyżej sposób oznacza się jej alkaliczność β_1^0 , przy użyciu metyloranżu i 0,1 norm. kwasu solnego. Pozostałe 380 cm^3 gotuje się na dużym palniku gazowym przez pół godziny, poczem, po dopełnieniu do 380 cm^3 wodą destylowaną i prze-filtrowaniu, oddziela się 280 cm^3 i oznacza jej alkaliczność β_2^0 jak poprzednio, a pozostałe 100 cm^3 wody używa do oznaczenia twardości α^0 metodą Clarka.

Nadmiar wapna w^0 wyrazi się w stopniach twardości jako:

$$w^0 = \beta_1^0 - \alpha^0.$$

Nadmiar sody s^0 :

$$s^0 = \beta_2^0 - \alpha^0.$$

O ile różnica będzie ujemna świadczyć to będzie o niedoborze odczynnika.

Znając w^0 lub s^0 można drogą przeliczenia oznaczyć bądź właściwą koncentrację odczynników oraz ich potrzebną ilość albo, co się przeważnie

stosuje, można przez odpowiednią zmianę położenia kurków, doprowadzających te odczynniki do aparatu, ich dopływ zmienić, by następnego dnia, po dokonaniu ponownej analizy, nastawienie to, w razie potrzeby, poprawić.

Przykład.

A. Oznaczanie twardości wody surowej.

Z próbki wody surowej poddano zmydłaniu 100 cm^3 , na co użyto 35 cm^3 mydła Clarka, czemu odpowiada twardość ogólna

$$\alpha_0 = 9^\circ \text{ niem.}$$

Następnie, po wygotowaniu wody surowej do zmydlenia zużyto 13 cm^3 mydła Clarka, więc twardość trwała.

$$\alpha_t \sim 3^\circ \text{ niem.}$$

Wobec tego twardość przemijająca

$$\alpha_p \sim (9 - 3) \sim 6^\circ \text{ niem.}$$

Stosując metodę dokładniejszą otrzymujemy następujące wyniki.

Do odbarwienia 280 cm^3 wody surowej, zabarwionej metyloranzem, zużyto 7 cm^3 kwasu solnego $0,1$ normal, temu odpowie:

$$\text{twardość przemijająca } \alpha_p = 7^\circ \text{ niem.}$$

$$\text{twardość trwała } \alpha_t = (9 - 7) = 2^\circ \text{ niem.}$$

Aby usunąć twardość przemijającą 1 ltr wody surowej należy do aparatu do zmiękczenia dodać (teoretycznie) tlenku wapnia (CaO)

$$7^\circ \cdot 0,01 = 0,07 \text{ gr/ltr,}$$

zaś sody (Na_2CO_3) do usunięcia twardości trwałej

$$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaO}} \cdot 2^\circ \cdot 0,01 = 0,038 \text{ gr/ltr}$$

B. Oznaczanie nadmiaru wapna i sody w wodzie zmiękczonej w aparacie.

Do odbarwienia 280 cm^3 wody zmiękczonej, przefiltrowanej i zabarwionej metyloranzem, zużyto 5 cm^3 kwasu solnego $0,1$ norm., zatem alkaliczność wynosi

$$\beta_1 = 5^\circ.$$

Po gotowaniu w ciągu $1/2$ godziny 280 cm^3 tej samej zmiękczonej

wody, przefiltrowaniu jej i zabarwieniu metyloranzem, zużyto do odbarwienia 3 cm^3 kwasu solnego $0,1 \text{ norm.}$, alkaliczność jej więc wynosi

$$\beta_2 = 3^0.$$

Na zmydlenie 100 cm^3 wody zmiękczonej, przefiltrowanej i wygotowanej na gazie przez $1/2$ godziny, zużyto 9 cm^3 mydła Clarka, co odpowiada twardości, według tablicy na str. 141:

$$\alpha = 1,9^0.$$

Zatem nadmiar wapna w tej wodzie odpowiada:

$$w = \beta_1 - \alpha = 5 - 1,9 = 3,1^0,$$

zaś nadmiar sody:

$$s = \beta_2 - \alpha = 3 - 1,9 = 1,1^0.$$