



Pracownia studencka
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 2

**OCENA WŁAŚCIWOŚCI AGRESYWNYCH I
KOROZYJNYCH WODY**

Chemia zanieczyszczeń środowiska

Gdańsk, 2014

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Woda jako czysty związek wodoru i tlenu (H₂O) w przyrodzie nie występuje. Jest zawsze bardzo rozcieńczonym roztworem soli, kwasów, zasad i gazów. Skład chemiczny wód zależy od ich pochodzenia. Wody opadowe zawierają niewielką ilość domieszek. Wody podziemne przesiąkające przez warstwy skorupy ziemskiej ulegają wzbogaceniu zarówno w składniki mineralne jak i związki organiczne. Wody powierzchniowe zawierają zwykle mniej składników mineralnych niż wody podziemne, ale charakteryzują się wyższą zawartością substancji organicznych pochodzenia naturalnego i przemysłowego. Wody do produkcji wody pitnej poddawane są różnym procesom uzdatniania w zależności od rodzaju i ilości usuwanych zanieczyszczeń. Efektywność stosowanych metod uzdatniania wody ma istotny wpływ na procesy zachodzące w systemie dystrybucji, w wyniku których jakość wody może ulec wtórnemu pogorszeniu. Jednym z takich niepożądanych procesów jest zjawisko korozji, którego skutkiem może być niszczenie instalacji wodociągowych i wtórne pogorszenie jakości wody. Korozja instalacji wodociągowych dotyczy w takim samym stopniu wody zimnej jak i ciepłej i jest zjawiskiem nieuniknionym, które może zostać spowolnione w zależności od charakterystyki wody oraz specyficznych technologii uzdatniania. W rzeczywistości zjawiska korozji rur są bardzo złożone i zależą od wielu czynników m.in. od składu chemicznego wody, rodzajów materiałów zastosowanych w instalacji, warunków hydraulicznych czy też przebiegu sieci. Zasadniczo wyróżnić można dwa rodzaje korozji instalacji wodociągowych:

- elektrochemiczna wywołana działaniem elektrolitów
- biologiczna jako efekt działania mikroorganizmów.

Woda podawana do sieci powinna znajdować się w równowadze węglanowo-wapniowej (woda stabilna), a więc nie powinna rozpuszczać węglanu wapnia. Podstawowa reakcja w oparciu, o którą dokonywana jest ocena właściwości wody to równowagowa reakcja wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia:



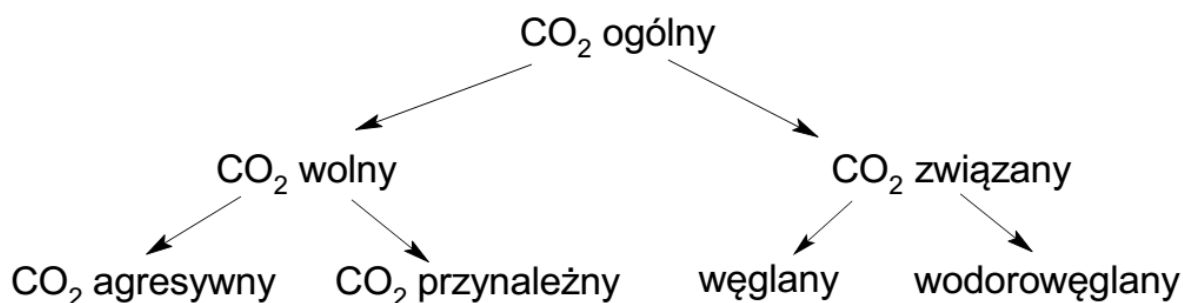
Dwutlenek węgla występujący w wodzie w dużym stopniu odpowiedzialny jest za stabilność wody oraz jej korozyjność. Gazowy dwutlenek węgla rozpuszczony w wodzie nazywany wolnym dwutlenkiem węgla, tylko w niewielkim stopniu reaguje z wodą tworząc zdysocjowany kwas węglowy. Sumaryczna zawartość wolnego dwutlenku węgla oraz związanego dwutlenku węgla stanowi ogólny dwutlenek węgla. Związany dwutlenek węgla znajduje się w wodzie pod postacią wodorowęglanów HCO₃⁻ i węglanów CO₃²⁻. Postać, w jakiej dwutlenek węgla występuje w wodach naturalnych zależy od ich pH (Tabela 1).

Tabela 1. Występowanie różnych form dwutlenku węgla w zależności od pH wody

Postać dwutlenku węgla	Odczyn roztworu [pH]								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
Wolny	99,5	95,4	67,7	17,3	2,0	1,0	0,2	-	-
Wodorowęglanowy	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,5	14,3
węglanowy	-	-	-	-	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

Praktycznie można przyjąć, że przy $\text{pH} < 4$ dwutlenek węgla w wodzie występuje całkowicie w postaci gazowej, a przy wzroście $\text{pH} > 8,3$ zanika wolny CO_2 i pojawia się CO_2 związany w postaci wodorowęglanowej i węglanowej.

Schemat zależności pomiędzy różnymi formami dwutlenku węgla w wodzie przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Formy występowania dwutlenku węgla

Zwiększenie zawartości CO_2 w wodzie spowoduje przesunięcie reakcji wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia w prawą stronę (w kierunku rozpuszczania CaCO_3), a zmniejszenie zawartości CO_2 spowoduje wydzielanie osadu CaCO_3 . Wydzielający się osad powoduje powstanie warstwy chroniącej powierzchnię przed korozją. W takim przypadku mówimy o właściwościach inkrustacyjnych wody. Woda o skłonności do rozpuszczania osadu węglanu wapnia to woda o charakterze agresywnym mogąca powodować korodowanie konstrukcji metalowych i betonowych. W wąskim przedziale pomiędzy charakterem agresywnym, a inkrustacyjnym znajduje się woda stabilna, która nie wykazuje skłonności ani do rozpuszczania ani do wytrącania węglanu wapnia.

W wyniku braku równowagi węglanowo-wapniowej woda może wykazywać właściwości agresywne, co z kolei powoduje jej korozyjność. Najważniejsze czynniki, które mają wpływ na korozyjność wody to: zawartość tlenu rozpuszczonego, obecność chloru, zawartość siarczanów i chlorków, pH, twardość wody, zawartość dwutlenku węgla, temperatura i obecność mikroorganizmów (wpływających na zmianę pH i obecność np. H_2S). Własności korozyjne wody ocenia się na podstawie następujących parametrów: indeks nasycenia, zawartość agresywnego

2. Chemia zanieczyszczeń środowiska – ocena właściwości agresywnych i korozyjnych wody 4

dwutlenku węgla, zasadowość ogólną wody, twardość wapniową właściwą przewodność elektryczną, chemiczne zapotrzebowanie tlenu, zawartość tlenu rozpuszczonego, zawartość siarczanów, chlorków, azotanów, jonów amonowych, miedzi oraz siarkowodoru. Wstępnego zaklasyfikowania wody do wód korozyjnych lub niekorozyjnych można dokonać na podstawie znajomości dwóch spośród trzech parametrów wody: zawartości wolnego dwutlenku węgla (kwasowości ogólnej wody), pH, twardości węglanowej wody (parametr ten dla większości wód może zostać zastąpiony zasadowością ogólną wody).

OCENA WŁASNOŚCI AGRESYWNYCH I KOROZYJNYCH WODY

Do oceny własności agresywnych i korozyjnych wód wykorzystuje się głównie indeksy określające stan równowagi węglanowo-wapniowej badanej wody. Porównanie aktualnego pH wody z tym (pH_n) jaki woda miałaby po osiągnięciu stanu równowagi pozwala określić charakter wody. W najprostszym przypadku wartość pH_n można wyliczyć w oparciu o znaną zasadowość wody (czyli zawartość związanego w formie wodorowęglanów dwutlenku węgla):

$$pH_n = 11,39 - 2 \log Z_{og}$$

gdzie:

Z_{og} - jest zasadowością ogólną wody (związany dwutlenek węgla) wyrażoną w $mg\ CO_2/dm^3$ (przelicznik zasadowości ogólnej: 1 mval zasadowości ogólnej to 22 $mg\ CO_2$).

Stabilność wody określa również indeks Langeliera I_L

$$I_L = pH - pH_n$$

gdzie:

pH_n - wartość pH jaką woda powinna mieć, w stanie równowagi węglanowej:

$$pH_n = \log L - \log K_2 - \log [Ca^{+2}] - \log [HCO_3^-]$$

L - iloczyn rozpuszczalności $CaCO_3$

K_2 - druga stała dysocjacji kwasu węglowego,

$[Ca^{2+}]$ - twardość wapniowa wody,

$[HCO_3^-]$ - zasadowość ogólna wody, w przypadku wody o $pH < 8$.

W praktyce korzysta się z uproszczonej metody określenia wartości pH_n , zgodnie ze wzorem:

$$pH_n = (9.3 + A + B) - (C + D)$$

gdzie:

A - wartość określona na podstawie wyznaczonej suchej pozostałości

B - wartość określona na podstawie temperatury

2. Chemia zanieczyszczeń środowiska – ocena właściwości agresywnych i korozyjnych wody 5

C - wartość określona na podstawie oznaczonej zawartości wapnia

D - wartość określona na podstawie oznaczonej zasadowości ogólnej

Wartości A, B, C i D dobiera się z gotowych tabel (Tabela 2). W przypadku, gdy:

$I_L < 0$ – woda jest nienasycona w stosunku do CaCO_3 i ma właściwości agresywne (zawiera agresywny CO_2), I_L poniżej -2 – woda wysoce korozyjna

$I_L = 0$ – woda jest stabilna, tzn. nie ma charakteru agresywnego, ale również i skłonności do wytwarzania ochronnych warstw CaCO_3 ,

$I_L > 0$ – woda ma skłonności do wytwarzania osadów CaCO_3 – jest nieagresywna, I_L powyżej $+2$ – woda niekorozyjna.

Tendencje wody do tworzenia warstw ochronnych można określić również przy pomocy indeksu Ryznera I_R :

$$I_R = 2pH_n - pH$$

Charakterystykę wody według indeksu Ryznera przedstawiono w Tabeli 3. W zasadzie tylko wody o indeksie Ryznera w granicach od 6.25 do 6.75 można uznać za w pełni stabilne.

Tabela 2. Wartości współczynników A,B,C i D wg PN-72/C-04609

Sucha pozostałość [mg/dm ³]	A	Temperatura [°C]	B	Zawartość wapnia [mgCa ²⁺ /dm ³]	C	Zasadowość ogólna [mval/dm ³]	D	
50 – 400	0,1	0 – 1,1	2,6	4,0 – 4,4	0,6	0,20 – 0,22	1,0	
400 - 1000	0,2	2,2 – 5,6	2,5	4,8 – 5,2	0,7	0,22 – 0,26	1,1	
		6,7 – 8,9	2,4	5,6 - 6,8	0,8	0,28 – 0,34	1,2	
		10,0 – 13,3	2,3	7,2 – 8,8	0,9	0,36 – 0,44	1,3	
		14,5 – 16,7	2,2	9,2 – 10,8	1,0	0,46 – 0,54	1,4	
		17,8 – 21,1	2,1	11,2 – 13,6	1,1	0,56 – 0,70	1,5	
		22,2 – 26,7	2,0	14,0 – 17,2	1,2	0,72 – 0,88	1,6	
		27,8 – 31,1	1,9	17,6 – 22,0	1,3	0,90 – 1,10	1,7	
		32,2 – 36,5	1,8	22,4 – 27,6	1,4	1,12 – 1,38	1,8	
		37,8 – 43,3	1,7	28,0 – 34,8	1,5	1,40 – 1,76	1,9	
		44,4 – 50,0	1,6	35,2 – 44,0	1,6	1,78 – 2,20	2,0	
				44,4 – 55,2	1,7	2,22 – 2,78	2,1	2,1
				55,6 – 69,6	1,8	2,81 – 3,52	1,8	2,2
				70,0 – 88,0	1,9	3,54 – 4,40	1,9	2,3
				92,0 – 109	2,0	4,60 – 5,40	2,0	2,4
		112 – 136	2,1	5,60 – 7,00	2,1	2,5		
		140 – 172	2,2	7,20 – 8,80	2,2	2,6		
		176 – 220	2,3	9,00 – 11,0	2,3	2,7		
		224 – 276	2,4	11,2 – 13,8	2,4	2,8		
		280 – 348	2,5	14,0 – 17,6	2,5	2,9		
		352 – 400	2,6	17,8 – 20,0	2,6	3,0		

Dla temperatury, zawartości wapnia i zasadowości ogólnej nie mieszczących się w zakresach podanych w tablicy, wartości B, C i D należy obliczyć

Tabela 3. Klasyfikacja wody w zależności od indeksu Ryznera

Wartość I_R	Właściwości wody
< 5	Silna tendencja do wytrącania osadu węglanu wapniowego CaCO ₃
5-6	Słaba tendencja do wytrącania osadu węglanu wapniowego CaCO ₃
6-7	Woda nie tworzy osadów CaCO ₃
7-7,5	Woda o wyraźnej agresywności
> 7,5	Woda o znacznej agresywności

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z różnymi metodami oceny korozyjności wody oraz wykonanie oznaczeń wybranych parametrów wody pozwalających na ocenę jej właściwości.

2.1. Określenie zawartości agresywnego dwutlenku węgla w wodzie

Należy oznaczyć temperaturę próbki, zawartość substancji rozpuszczonych (pomiar przewodnictwa), zawartość wapnia (oznaczenie twardości wapniowej), zawartość wolnego dwutlenku węgla i zasadowości ogólnej.

2.2. Wolny dwutlenek węgla

W kolbie stożkowej umieścić 100 ml badanej wody, dodać 10 kropli fenoloftaleiny i miareczkować 0,05 N roztworem NaOH do wyraźnie różowego zabarwienia utrzymującego się przez 3 minuty. Wynik podać w oparciu o średnią z trzech oznaczeń. Ilość roztworu NaOH zużytego do miareczkowania przeliczyć na zawartość wolnego CO₂ [mg/dm³].

2.3. Oznaczanie zasadowości ogólnej

W kolbie stożkowej umieścić 100 ml badanej wody, dodać 5 kropli oranżu metylowego i miareczkować 0,1 N roztworem HCl do zmiany zabarwienia żółtoróżową. Wynik obliczyć w oparciu o średnią z trzech oznaczeń.

2.3. Oznaczenie twardości wapniowej:

Do kolby stożkowej odmierzyć 100 ml badanej wody, następnie dodać 0,1 N roztworu HCl w takiej ilości jaka została zużyta do oznaczenia zasadowości ogólnej (z uwzględnieniem różnic w objętości próbek) oraz 0,5 ml nadmiaru 0,1 N HCl. Następnie ogrzać próbkę do wrzenia i utrzymać w tym stanie 1 minutę. Ostudzić zawartość kolby, dodać 2 ml 1N roztworu NaOH, dodać 1 małą łyżeczkę mureksydu i natychmiast miareczkować 0,05 M roztworem wersenianu disodowego do uzyskania koloru takiego jak wzorzec o następującym składzie: 100 ml wody destylowanej, dodać 2 ml 1 N roztworu NaOH, dodać 1 małą łyżeczkę mureksydu, dodać 2-3 krople 0,05 M roztworu wersenianu disodowego. Twardość wapniową podać w oparciu o trzy wyniki miareczkowania.

2.4. pH, temperatura

W zlewce laboratoryjnej umieścić 50 ml badanej wody i dokonać pomiaru z wykorzystaniem pH-metru zgodnie z instrukcją obsługi urządzenia. Temperaturę badanej wody zmierzyć za pomocą termometru laboratoryjnego.

2.5. Zawartość soli rozpuszczonych w wodzie

Pomiar przewodnictwa jest szybką metodą pozwalającą oszacować zawartość soli rozpuszczonych w wodzie czyli w przybliżeniu zawartość substancji rozpuszczonych. W zlewce laboratoryjnej umieścić 50 ml badanej wody i dokonać pomiaru z wykorzystaniem konduktometru.

3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

Na podstawie uzyskanych wyników określić wartość indeksu Langeliera I_L oraz indeksu Ryznera, ocenić właściwości korozyjne badanych wód.

Do obliczeń wykorzystać następujące zależności:

Twardość wapniowa: 1 mmol zużytego roztworu wersenianu disodowego odpowiada 2 mvalom wapnia (1 mval wapnia to 20 mg wapnia).

Wolny dwutlenek węgla: 1 mmol zużytego wodorotlenku sodu odpowiada 44 mg wolnego CO_2).

Zasadowość wody: 1 mmol zużytego kwasu solnego odpowiada 1 mvalowi zasadowości). Do przeliczenia zasadowości wyrażonej w mval/dm^3 na $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ należy posłużyć się zależnością $1 \text{ mval} = 50 \text{ mg CaCO}_3$. Przy przeliczaniu zawartości wapnia należy uwzględnić, że 100 mg CaCO_3 odpowiada 40 mg Ca^{2+} i 2 mvalom Ca^{2+} .

Do przeliczenia zmierzonego przewodnictwa na zawartość substancji rozpuszczonych można stosować zależność:

Zawartość substancji rozpuszczonych $[\text{mg/dm}^3]$ = Przewodnictwo wody $[\mu\text{S/cm}] \times 0,63$

Obliczenie zawartości agresywnego dwutlenku węgla.

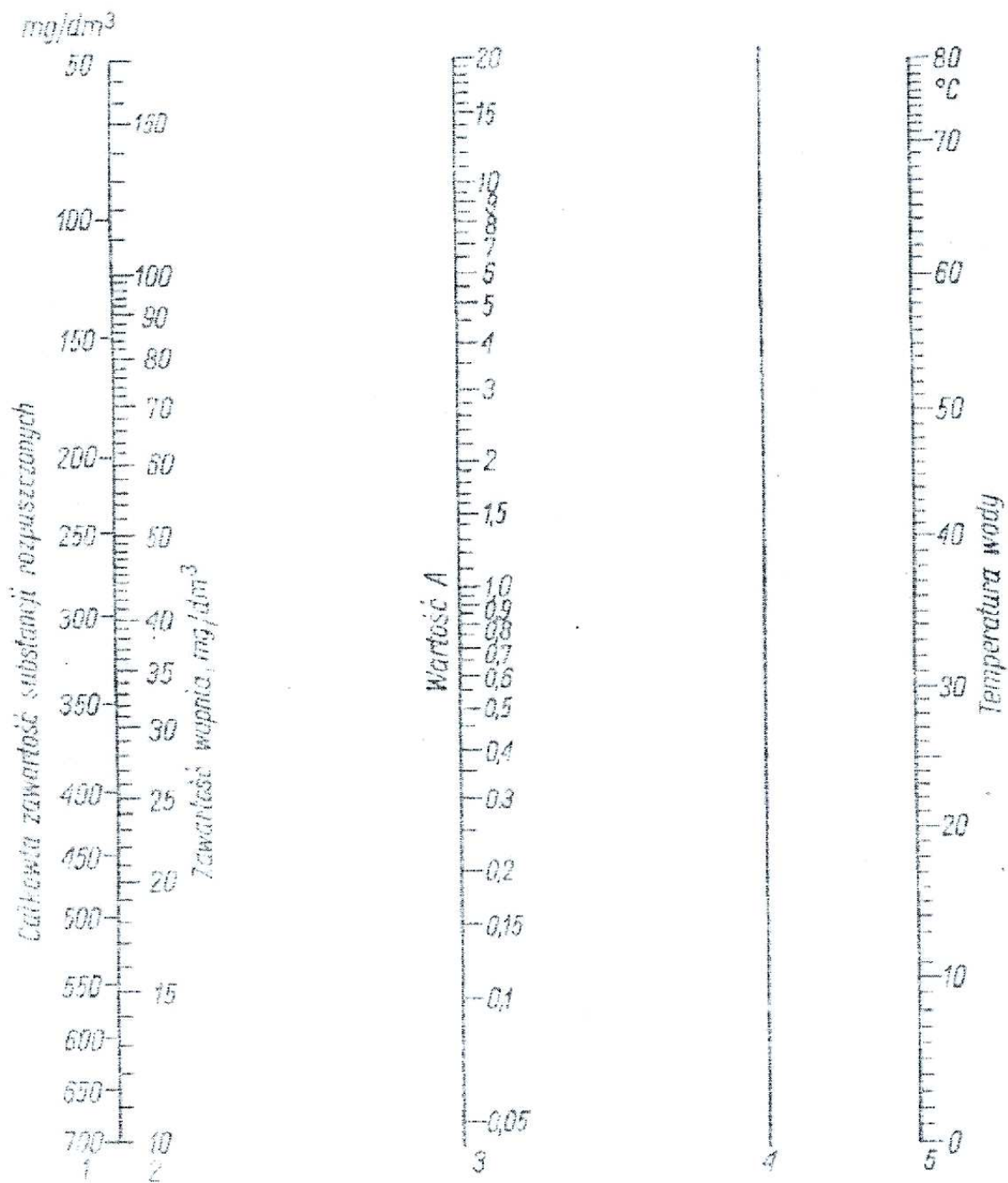
Na podstawie otrzymanych wyników odczytać a Rys 2 wartość współczynnika „A”, postępując w następujący sposób:

1. Połączyć prostą punkty na skalach 1 i 5 odpowiadające zawartości substancji rozpuszczonych oraz temperaturze próbki.
2. Punkt przecięcia otrzymanej prostej z linią 4 połączyć prostą z punktem odpowiadającym na skali 2 zawartości wapnia w próbce.
3. Na skali 3 w punkcie jej przecięcia się z przeprowadzoną prostą odczytać wartość współczynnika „A”.

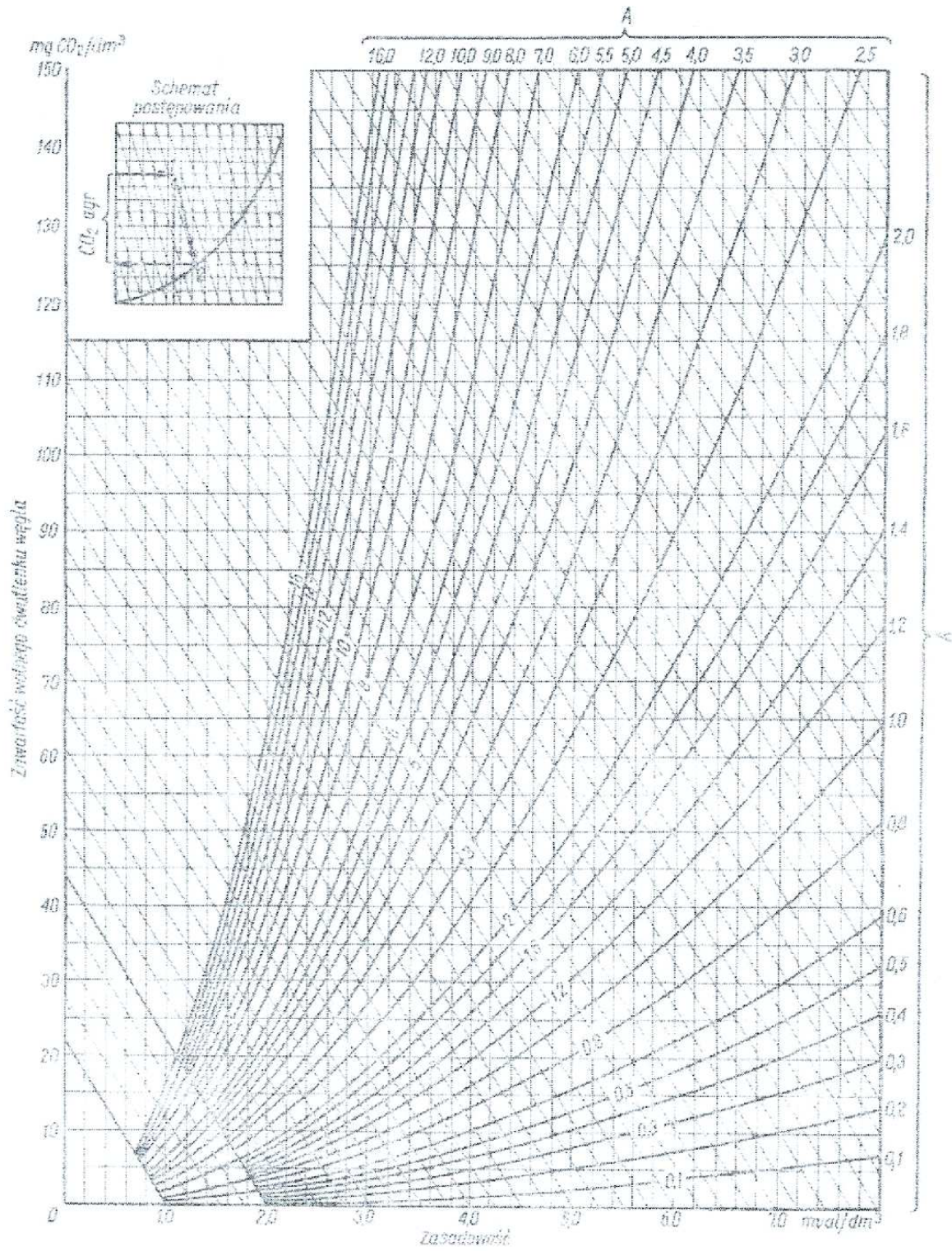
2. Chemia zanieczyszczeń środowiska – ocena właściwości agresywnych i korozyjnych wody 9

Na podstawie otrzymanych wyników oznaczania zasadowości próbki, zawartości w niej wolnego dwutlenku węgla oraz odczytanej z Rys 2 wartości współczynnika „A” odczytać z Rys. 3 zawartość przynależnego dwutlenku węgla, postępując w następujący sposób:

1. z punktu na skali, odpowiadającego zawartości wolnego dwutlenku węgla w próbce przeprowadzić prostą prostopadłą do osi y, a z punktu na skali odpowiadającego zasadowości próbki przeprowadzić prostą prostopadłą do osi x.
2. z punktu przecięcia tych prostych poprowadzić prostą równoległą do ukośnych linii siatki
3. punkt przecięcia otrzymanej prostej z krzywą odpowiadającą znalezionej wartości A połączyć prostą prostopadłą do osi y ze skalą zawartości wolnego dwutlenku węgla
4. punkt przecięcia na skali odpowiada zawartości przynależnego dwutlenku węgla. Zawartość agresywnego dwutlenku węgla obliczyć, w mg/dm^3 , jako różnicę pomiędzy zawartością wolnego dwutlenku węgla, a zawartością przynależnego dwutlenku



Rys 2.



Rys. 3.

4. SZKŁO I ODCZYNNIKI

- 0,1 N roztwór HCl
- oranż metylowy
- fenoloftaleina
- 0,05 N roztwór NaOH
- 1 N roztwór NaOH
- mureksyd
- 0,05 M roztwór wersenianu disodowego
- termometr
- pH-metr
- biureta – 3 szt.
- lejek mały – 3 szt.
- kolba stożkowa 250 mL – 9 szt.
- zlewka 100 mL – 4 szt.
- cylinder miarowy 100 ml – 2 szt.
- łopatka – 1 szt.
- płaszcz grzejny – 1 szt.
- regulator napięcia – 1 szt.

5. ZAKRES WYMAGANYCH WIADOMOŚCI

Znajomość parametrów wody, które wpływają na jej stabilność, znajomość procedury analitycznej pozwalającej wyznaczyć zasadowość ogólną, twardość ogólną, twardość, zawartość wolnego CO₂, znajomość indeksów określających stan równowagi węglanowo-wapniowej wody.

Analiza miareczkowa (dostępne pod linkiem:

<http://chemia.nowa.ug.edu.pl/sites/default/files/nodes/strona-chemia/17418/files/miarecz.pdf>)

6. LITERATURA

- J. Nawrocki, S. Biłozor, Uzdatnianie Wody, Procesy chemiczne i biologiczne, PWN, Warszawa-Poznań 2000.
- A. L. Kowal, M. Świdorska-Bróż, Oczyszczanie wody, PWN, Warszawa-Wrocław 1996.
- W. Hermanowicz, J. Dojlido, W. Dożańska, B. Koziorowski, J. Zerbe, Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Arkady, 1999.