

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

И. Г. МИНАЕВ, Ю. В. ТРУХИН, М. Ф. ТКАЧЕНКО

Питательная вода, потребляемая тепловыми электростанциями и предприятиями химической промышленности, не должна содержать солей жесткости, так как уже небольшое количество их нарушает правильность ведения технологического процесса и режима работы теплообменных аппаратов. Поэтому в период водоподготовки питательной воды необходим точный и надежный контроль за ее качеством. В последние годы наибольшее распространение для определения солей жесткости получил фотоколориметрический метод [1], основанный на явлении поглощения света внутрикомплексными соединениями кальция и магния с щелочным раствором индикатора эрихромчерного или кислотного хромтемно-синего.

Но с помощью этого метода можно получить точные результаты только в том случае, когда в воде отсутствуют неконтролируемые примеси (соединения марганца, цинка, свинца, меди и др.).

Необходимость в более точном анализе вызывает применение избирательных, чувствительных методов определения солей жесткости в питательной воде.

Предлагается термохимический способ, который использует явление образования нерастворимых солевых отложений при нагревании, кипении и испарении воды на поверхностях котельных агрегатов, испарителей, подогревателей [2]. В предлагаемом способе (рис. 1) в качестве нагретого тела используется металлическая фольга 2, погружаемая с помощью направляющих и токоподводящих валликов 4 в сосуд 3 с анализируемой водой. Участок фольги между двумя токоподводящими валликами нагревается электрическим током от понижающего силового трансформатора (1 ÷ 2 кВа). При нагревании фольги на ее отдельных участках, которые являются центрами парообразования и зонами перенасыщения, образуются первичные зародышевые кристаллы солей, имеющие отрицательный коэффициент растворимости.

С увеличением силы тока повышается температура фольги, растет число центров парообразования на поверхности фольги и увеличивается интенсивность теплообмена воды. Рост центров парообразования способствует образованию первичных зародышевых кристаллов на всей поверхности фольги, а увеличение интенсивности теплообмена воды повышает скорость перемешивания воды в поверхностном слое фольги, что приводит к росту первичных кристаллов. Рост кристаллов продолжается до тех пор, пока не наступит равновесие между концентрацией ионов солей жесткости, присутствующих в воде, и величиной произведения раствори-

мости, которая характеризует предел растворимости данного вещества при данной температуре.

Дальнейшее же увеличение концентрации ионов солей жесткости в воде приводит к дополнительному приросту количества солевого отложения на поверхности фольги. Следовательно, по количеству солевого отложения можно определить содержание солей жесткости в анализируемой воде.

Первоначальные исследования, проведенные с целью определения чувствительности и избирательности метода, показали, что при температуре кипения воды и нормальном давлении можно регистрировать жесткость воды только со $100 \frac{\text{мкг} - \text{экв}}{\text{л}}$

а в накипи содержатся соли, образованные катионами кальция и магния. Итак, чувствительность метода при его удовлетворительной избирательности недостаточна для контроля питательной воды высокой чистоты, жесткость которой колеблется в

пределах $0 \div 5 \frac{\text{мкг} - \text{экв}}{\text{л}}$. Для

достижения такой чувствительности необходимо создать условия, способствующие накипобразованию:

- 1) одновременное присутствие в анализируемой воде катионов и анионов данной труднорастворимой соли, образующей накипь;
- 2) присутствие в воде образующих накипь солей в таких количествах, чтобы произведение концентраций соответствующих ионов не превышало значения произведения растворимости при температуре кипения воды. Эти условия можно получить либо при достижении температуры воды 300°C , либо при введении в анализируемую воду осадителя избирательного к катионам кальция и магния.

Контроль содержания солей при температуре воды, равной 300°C , связан с преодолением некоторых технических трудностей, поэтому дальнейшие исследования были направлены на определение осадителя. В качестве осадителя был выбран анион фтора. Фториды кальция и магния термически устойчивы и не подвергаются диссоциации в кипящей воде.

Например, растворимость их с ростом температуры в диапазоне $20^\circ \div 100^\circ\text{C}$ уменьшается, что способствует их осаждению на нагреваемой поверхности. Применение анионов фтора для осуществления предлагаемого метода является наиболее эффективным, так как фториды других металлов (Fe; Al; K; Na и т. д.), обычно присутствующих в питательной воде, являются растворимыми, имеют положительный температурный коэффициент растворимости в диапазоне $20^\circ \div 100^\circ\text{C}$. Исключение представляют соли K_2SiF_6 и CuF_2 . Но образование этих соединений возможно лишь в кислой среде, а питательная вода, применяемая в вышеуказанных областях промышленности, имеет нейтральную

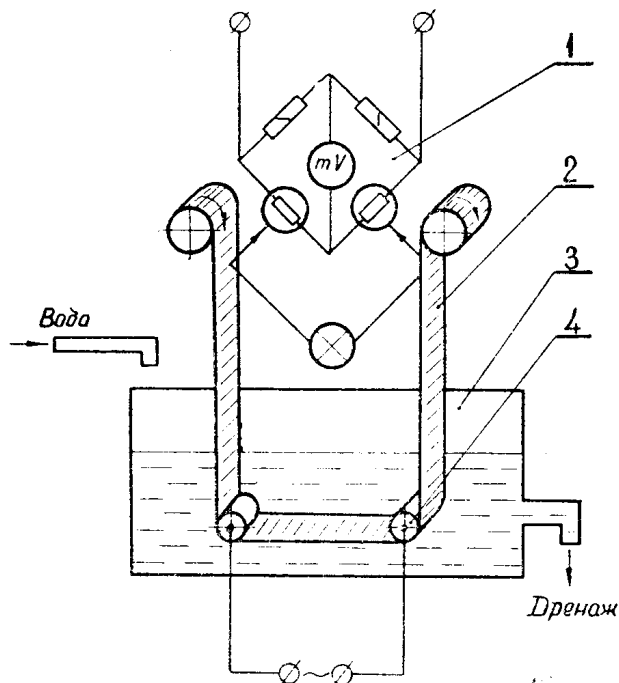


Рис. 1. Схема устройства для измерения общей жесткости воды

или слабощелочную среду. При определении нижнего порога обнаружения выяснилось, что различный носитель (соль) анионов фтора по-разному влияет на величину нижнего порога обнаружения общей жесткости воды. Например, для регистрации общей жесткости воды $ж_0 = 0,05 \frac{\text{мкг} - \text{экв}}{\text{л}}$ потребовалось анионов фтора $F^- = 65 \cdot 10^{-2} \text{ г/л (KF)}$;

$$F^- = 62 \cdot 10^{-2} \text{ г/л (NaF)}; F^- = 13 \cdot 10^{-2} \text{ г/л (NH}_4\text{F)}.$$

Это объясняется тем, что соотношение образования труднорастворимых и растворимых фторидов зависит от природы носителя анионов фтора.

Наиболее полное осаждение фторидов на поверхности фольги достигнуто при применении NH_4F и KF . Концентрацию носителя подбирали экспериментально, исходя из условия, чтобы изменение дозировки анионов для достижения максимального осаждения труднорастворимых солей не влияло на точность измерения. Такая область дозирования была найдена, что позволило не применять прецизионный дозатор. А это является преимуществом по сравнению с другими методами. На степень осаждения влияет также правильный подбор материала нагревателя. Предполагается, что материалы с большим удельным сопротивлением обладают наибольшей способностью к образованию солевых отложений.

Измерение количества солевого отложения на никелевой фольге производилось с помощью фотометрического устройства (рис. 1). Результаты эксперимента, отражающие зависимость показания прибора от изменения жесткости воды, изображаются кривой на рис. 2.

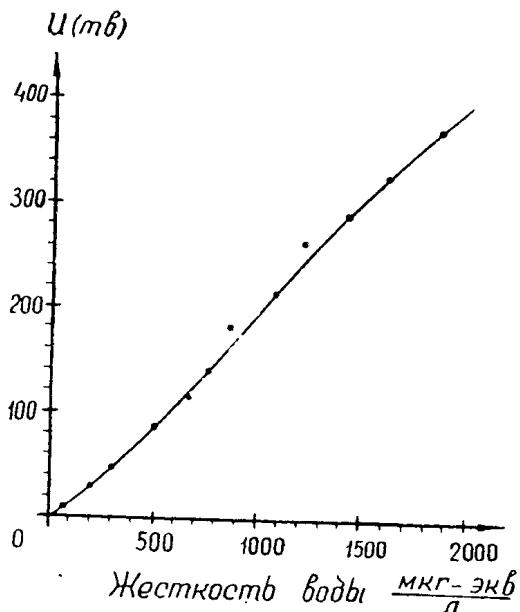


Рис. 2. Зависимость показания прибора от жесткости воды

Выводы

1. Избирательность термохимического способа определения общей жесткости воды удовлетворяет поставленным требованиям производства.
2. Имеется возможность применения термохимического способа для непрерывного анализа жесткости воды.
3. Необходимо продолжить исследования термохимического способа определения жесткости воды для нахождения оптимальных условий образования накипи, прежде чем приступить непосредственно к конструированию прибора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Живилова. Химический контроль нетепловых электростанций. Сб.: «Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках». М.—Л., «Энергия», стр. 150, 1966.
2. Водный режим тепловых электростанций. Под редакцией Т. Х. Маргуловой. М., «Энергия», стр. 131, 1965.