ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА
ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 235 1973

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА С ЦЕЛЬЮ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

П. М. ТИТАНОВ, М. Ф. ТКАЧЕНКО, И. Г. МИНАЕВ, А. Я. ТАРАСОВ

1. Введение

Вопросы водоподготовки и химического контроля за качеством технических вод, в том числе и за карбонатной жесткостью, имеют большое практическое значение.

Как известно, образование накипи на стенках различных теплообменных аппаратов приносит большой ущерб на тепловых электростанциях и предприятиях нефтяной, нефтеперерабатывающей, химической и многих других отраслях промышленности, где для охлаждения аппаратов и химических продуктов широко используется вода, содержащая значительное количество солей карбонатной жесткости, которая составляет преобладающую часть общей жесткости воды и является основным источником накипеобразования.

Для очистки воды от примесей, в том числе и от карбонатной жесткости, сушествуют различные физико-химические методы и сложная технология ее обработки [1].

Чтобы правильно эксплуатировать водоподготовительные установки предварительного умягчения воды, необходим тщательный и непрерывный контроль с помощью автоматических приборов за содержанием солей карбонатной жесткости в обрабатываемой воде. Наличие в производстве автоматических непрерывнодействующих анализаторов карбонатной жесткости обеспечит надежную очистку воды от солей карбонатной жесткости и позволяет перевести водоподготовительные установки на автоматизированное управление, где автоматические анализаторы карбонатной жесткости воды будут выполнять роль датчиков системы автоматического регулирования. Автоматизация контроля и регулирование значительно повысят эффективность использования водоподготовительного оборудования.

Для определения карбонатной жесткости воды в настоящее время применяют ацидиметрический метод анализа, по которому анализируемую воду титруют соляной кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого [2]. Такой метод определения карбонатной жесткости воды является малочувствительным и неселективным. Самый же существенный недостаток этого метода состоит в том, что он не позволяет создать непрерывнодействующие автоматические приборы для контроля карбонатной жесткости непосредственно на промышленных установках.

Предлагаемый метод определения карбонатной жесткости не имеет указанных недостатков, позволяет создать с помощью доступных технических средств несложный по конструкции прибор непрерывного действия и отличается тем, что определение карбонатной жесткости производят по количеству выделившихся на катоде электрохимической ячейки углекислого кальция и гидрата окиси магния вследствие электрохимического разложения бикарбонатов кальция и магния ионами гидроксила, образующимися в прикатодной области при пропускании через электрохимическую ячейку слабого постоянного тока (25 ÷ 100 *ма/дм*²) [3].

Построенные на базе предлагаемого метода автоматические анализаторы карбонатной жесткости воды непрерывного действия могут быть установлены на промышленных установках, где их можно будет использовать в качестве датчиков системы автоматического регулирования технологических процессов водоподготовки.

II. Сущность метода

Сущность предлагаемого метода определения карбонатной жесткости воды состоит в следующем: если электрохимическую ячейку, состоящую из катода и анода, заполнить анализируемой водой и пропускать через нее постоянный ток, то на катоде происходит ассимиляция электронов растворенным в воде кислородом и образование гидроксильных ионов. Образующиеся у катода ионы гидроксила нейтрализуют бикарбонат-ионы до анионов угольной кислоты, которые, взаимодействуя с катионами кальция и магния в слабощелочной среде, образуют на поверхности катода не растворимый в воде осадок углекислого кальция и магния. На поверхности катода образуется также гидрат окиси магния вследствие гидролиза углекислого магния и частично в результате непосредственного взаимодействия катионов магния с ионами гидроксила.

Таким образом, на поверхности катода, погруженного в анализируемую воду, в результате электрохимических процессов происходит разложение бикарбонатов кальция и магния, обуславливающих карбонатную жесткость воды, и выделение осадка, состоящего из углекислых кальция и магния и частично гидрата окиси магния, причем степень отложения этого осадка зависит от карбонатной жесткости воды, что позволяет определять карбонатную жесткость воды по количеству отложившегося на катоде осадка.

Количество выделившихся на катоде карбонатов кальция и магния, и частично гидрата окиси магния можно измерить известными методами, например, фотометрически по количеству отраженного от катода света, кондуктометрически по изменению поверхностного контактного сопротивления на границе катода с электропроводной средой, с помощью активационных методов анализа и т. д.

Применяя в качестве катодов металлическую проволоку или фольгу и непрерывно протягивая их через электрохимическую ячейку с проточной анализируемой водой, карбонатную жесткость можно измерять автоматически и непрерывно.

III. Физико-химические основы метода

При пропускании через электрохимическую ячейку с анализируемой водой слабого постоянного тока (25÷100 *ма/дм*²) на электродах будут протекать следующие электрохимические и химические реакции:

На катоде (—) $2H_2O + O_2 + 4e \rightarrow 4OH^-$

На аноде (+) $2O^{2-} - 4e \rightarrow 2O \rightarrow O_2 \uparrow$

$$OH^- + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow \underline{CaCO_3} \downarrow$$

$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow \underline{MgCO_3} \downarrow$$

$$MgCO_3 + H_2O \rightarrow \underline{Mg(OH)_2} + CO_2 \downarrow$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow \underline{Mg(OH)_2} \downarrow$$

$$SO_4^{2-} - 2e + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + O_2 \uparrow$$

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2 \uparrow$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \uparrow$$

Итак, в результате электрохимических и химических процессов, протекающих в ячейке с анализируемой водой, происходит разложение ионами гидроксила бикарбонат-ионов и образование на поверхности катода осадка углекислых кальция и магния. На аноде же происходит выделение кислорода, хлора и других газов.

При пропускании через электрохимическую ячейку с анализируемой водой постоянного тока более 100 *ма/дм*^{2} происходит электролиз воды. При этом на электродах протекают следующие электрохимические и химические реакции:

На катоде (—)

$$4H_2O \rightarrow 4H^+ + 4OH^-$$

$$4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2 \uparrow$$

$$4H_2O + 4e \rightarrow 2H_2 \uparrow + 4OH^-$$

$$4OH^- + HCO_3 \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow \underline{CaCO_3} \downarrow$$

$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow \underline{MgCO_3} \downarrow$$

$$MgCO_3 + H_2O \rightarrow \underline{Mg(OH)_2} + CO_2 \uparrow \downarrow$$

$$Mg^{2+} + 2OH \rightarrow \underline{Mg(OH)_2} \downarrow$$

На аноде (+)

$$4H_2O \rightarrow 4H^+ + 4OH^-$$

$$4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2 \uparrow$$

$$4H_2O - 4e \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+$$

Итак, в результате электролиза воды в прианодном пространстве выделяется кислород и концентрируются ионы водорода, а в прикатодном пространстве выделяется водород и концентрируются ионы гидроксила. Образующиеся у катода ионы гидроксила нейтрализуют бикарбонат-ионы до ионов угольной кислоты, которые, вступая в химическое взаимодействие с катионами кальция и магния, дают на поверхности катода осадок, состоящий из углекислых кальция и магния, а частично гидрата окиси магния.

Для правильного применения электрохимического метода определения карбонатной жесткости воды большое значение имеет вопрос выбора оптимальной величины плотности тока. При решении этого вопроса можно воспользоваться результатами работы [3], где приведены данные по исследованию зависимости количества катодного осадка от величины плотности тока. Эти данные показывают, что количество катодного осадка с увеличением плотности тока сначала возрастает, достигает максимального значения при плотности тока около 100 *ма/дм*^{2}, а затем резко уменьшается.

При исследовании структуры катодного осадка в зависимости от величины плотности тока авторы работы установили, что при применении тока более 100 *ма/дм*^{2} на катоде образуется менее прочная, рыхлая

пленка осадка, а химический состав осадка по мере повышения потенциала и плотности тока изменяется в сторону увеличения содержания гидроокиси магния и других солей с одновременным уменьшением содержания углекислого кальция.

Уменьшение количества катодного осадка и изменение структуры осадка при плотности тока более 100 *ма/дм*² объясняется тем, что образующийся газообразный водород покрывает поверхность катода пузырьками, которые при осаждении осадка разрыхляют его слой. Осадок оказывается при этом пронизанным огромным количеством мелких пор. Связь осадка с катодом становится непрочной, в результате чего происходит отрыв его пузырьками водорода, образующихся при электролизе воды.

Изменение химического состава осадка объясняется тем, что при большой плотности тока и потенциале электрода в осадок начинают выделяться гидроокиси других побочных катионов, в результате относительное количество углекислого кальция и магния на фоне других солей уменьшается.

Приведенные данные имеют очень важное значение для правильного применения электрохимического метода. Они показывают, что для воспрепятствования нежелательных явлений при выборе оптимальной плотности тока должны учитываться следующие требования:

1. Однородность структуры катодного осадка.
2. Возможность получения в нем наибольшего количества углекислого кальция и гидрата окиси магния.
3. Наименьшее изменение pH воды.

На основании данных работы [3], а также собственных экспериментальных исследований можно рекомендовать для электрохимического метода определения карбонатной жесткости воды величину плотности тока в пределах 25 ÷ 100 *ма/дм*². При рекомендуемой плотности тока получаемый на катоде осадок наилучшим образом удовлетворяет перечисленным выше требованиям, а побочные катионы при этих условиях в осадок практически не переходят.

IV. Аппаратура и методика экспериментального исследования электрохимического метода

Для получения осадка на катоде электрохимической ячейки была собрана экспериментальная установка, схема которой изображена на рис. 1. В качестве материалов для изготовления вспомогательных деталей, отвечающих требованиям высокой химической стойкости, были выбраны фторопласт-4 и стекло. К материалам электродов кроме химической стойкости предъявляются следующие дополнительные требования. Электроды не должны разлагаться в результате электрохимических процессов, а их поверхность при этом не должна изменяться. Этим требованиям лучше всего удовлетворяют платина, графит, никель, медь. Применение платиновых электродов ограничено их высокой стоимостью, а электроды из меди сравнительно легко окисляются кислородом воздуха, что понижает точность измерения. Поэтому в качестве материала для электродов мы выбрали графит и никель. Выходные концы графитовых электродов были покрыты для лучшего контакта медью, нанесенной электролитическим способом.

Спектральный анализ катодного осадка выполняли на спектрографе типа ИСП-67. Фазовый состав катодного осадка определяли рентгеноструктурным методом на установке типа УРС-50ИМ; кислотность вод — pH-метром типа ЛП-58.

Для измерения количества солей карбонатной жесткости, перешедших из воды в осадок, фотоэлектрическим методом по изменению ин-

тенсивности света, отраженного от поверхности фольги, выполняющей роль катода, использовали прибор, схема которого приведена на рис. 2.

Титрованные растворы и вспомогательные реагенты готовили весовым и объемным методами из реактивов классификации х. ч. и ч.д.а. Навески взвешивали на аналитических весах типа АД-200 и растворяли в бидистиллированной воде, жесткость которой была равна нулю. Для приготовления спиртовых растворов использовали спирт-ректификат.

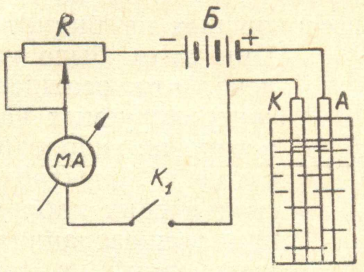

Рис. 1. Схема экспериментальной установки для получения осадка солей карбонатной жесткости на катоде электрохимической ячейки: Б — источник постоянного тока; R — реостат; K_1 — выключатель; K — катод; A — анод; MA — миллиамперметр

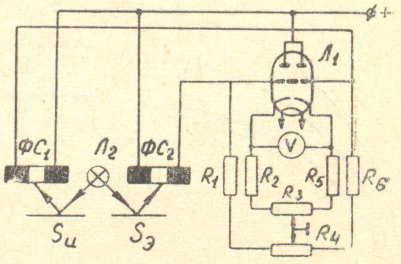

Рис. 2. Схема для измерения фотоэлектрическим методом количества отложения солей карбонатной жесткости на поверхности катода

Чувствительность электрохимического метода определяли на стандартных пробах, приготовленных путем разбавления сырой водопроводной воды бидистиллятом. Жесткость сырой исходной воды определяли ацидиметрическим методом.

V. Экспериментальные данные и их обсуждение

Экспериментальное исследование электрохимического метода определения карбонатной жесткости воды проводили с целью решения следующих вопросов:

1. Установление фазового состава катодного осадка и определение количественного содержания углекислого кальция с гидратом окиси магния и побочных солей.

2. Определение чувствительности и избирательности электрохимического метода.

3. Изучение влияния различных факторов на интенсивность образования катодного осадка: температуры, кислотности и интенсивности перемешивания воды.

4. Выяснение вопроса возможности регистрации количества катодного осадка фотоэлектрическим методом.

Как известно, технические воды, помимо катионов кальция и магния, содержат катионы других металлов. Эти сопутствующие неконтролируемые примеси также могут давать на катоде осадки соответствующих гидроокисей и вносить тем самым погрешность в результаты измерения. Для выяснения этого вопроса были выполнены спектральный и фазовый анализы катодного осадка, полученного из сырой водопроводной воды при плотности тока 100 *ма/дм*^{2}. Результаты спектрального анализа показали, что катодный осадок содержит 97% кальция и магния и 3% примесей, наибольшую часть из которых составляют в порядке убывания их количества хром, железо, марганец и алюминий. Резуль-

таты фазового анализа показали, что катодный осадок состоит в основном из углекислого кальция и гидрата окиси магния. Количество других солей, имеющихся в катодном осадке, оказалось за пределами чувствительности установки, равной 3%, что свидетельствует о хорошей избирательности электрохимического метода. Одновременно исследование избирательности электрохимического метода проводил на стандартных растворах различных катионов, приготовленных на бидистилляте. При этом было установлено, что осаждение неконтролируемых катионов в виде их гидроокисей на катоде электрохимической ячейки наблюдается при концентрациях, превышающих их содержание в технических водах.

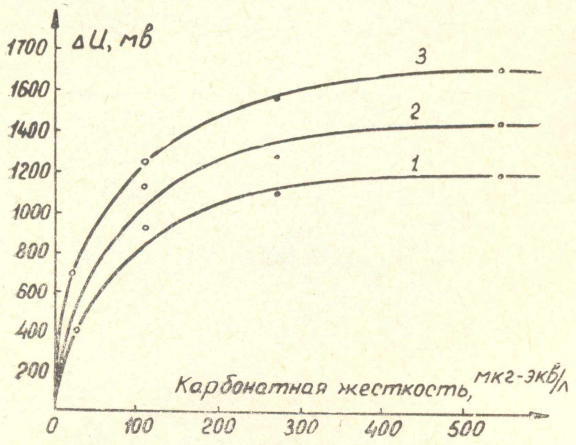

Рис. 3. Зависимость изменения показаний фотоэлектрического прибора от концентрации солей карбонатной жесткости воды при времени выдержки катода в анализируемой воде: 1 — 5 *мин*; 2 — 10 *мин*; 3 — 15 *мин*

Принимая во внимание результаты исследований, можно утверждать, что электрохимический метод определения карбонатной жесткости воды вполне отвечает требованиям избирательности. Соли, не обуславливающие карбонатную жесткость воды, отлагаются на катоде при плотности тока 100 *ма/дм*^{2} в ничтожных количествах, т. е. данный метод позволяет определять, в основном, только соли карбонатной жесткости.

Результаты исследования чувствительности электрохимического метода на стандартных пробах показали, что заметное отложение солей карбонатной жесткости на катоде электрохимической ячейки наблюдается при их содержании в воде от 10 *мкг-экв/л* и выше, причем чувствительность метода зависит от времени выдержки катода в анализируемой воде.

При нагревании воды количество катодного осадка увеличивается, причем при 100°С наблюдается изменение его структуры: из ровного и сплошного он превращается в островообразный.

Перемешивание (циркуляция) воды уменьшает количество катодного осадка, что можно объяснить смешиванием щелочной и кислой среды из прикатодного и прианодного пространств. Во избежание перемешивания воды анодное и катодное пространства следует разделять между собой пористой перегородкой (например, пористым стеклом).

Изменение кислотности воды в щелочной области (pH $>$ 7) мало влияет на интенсивность образования катодного осадка, в кислой же среде осаждение катодного осадка ухудшается, что объясняется растворением карбонатов кальция и магния.

Для решения вопроса возможности регистрации количества катодного осадка исследовалась применимость фотоэлектрического метода. На рис. 3 приведена зависимость показаний фотоэлектрического прибора от карбонатной жесткости воды при времени выдержки катода в анализируемой воде 5, 10 и 15 минут. Из рисунка видно, что существующая однозначная зависимость между степенью отложения на катоде осадка углекислого кальция и гидрата окиси магния, зависящая от карбонатной жесткости воды, и интенсивностью отраженного от поверхности

Томск-4,
ул. Белинского, 53
Библиотека ТПИ

катода света позволяет определять карбонатную жесткость от 10 до 500 *мкг-экв/л,* причем чувствительность метода определяется длительностью выдержки катода в анализируемой воде.

При применении фотоэлектрического метода для измерения количестза катодного осадка особое внимание должно обращаться на внешний вид и структуру осадка, которые зависят от ряда факторов, характеризующих режим осаждения: плотности тока, температуры, циркуляции воды.

Как показали исследования, при повышении плотности тока выше 100 *ма/дм*^{2} осадок получается рыхлым и неравномерным. То же самое наблюдается и при увеличении температуры воды. При перемешивании воды количество осадка уменьшается. Все эти факторы должны учитываться при разработке конструкции прибора для непрерывного автоматического измерения карбонатной жесткости воды электрохимическим методом.

Выводы

1. Предложен и исследован электрохимический метод определения карбонатной жесткости воды.
2. Изложены сущность и физико-химические основы метода.
3. Изучены основные вопросы метода: чувствительность, избирательность и инерционность.
4. Выяснено влияние различных факторов на интенсивность образования катодного осадка: температуры, кислотности и интенсивности перемешивания воды.
5. Показана возможность регистрации количества катодного осадка солей карбонатной жесткости фотоэлектрическим методом по интенсивности отраженного от поверхности фольги света.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Баулина и др. Обработка воды на тепловых электростанциях. М.—Л., «Энергия», 1966.
2. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. Количественный анализ. М., «Высшая школа», 1962.
3. А. А. Фархадов, С. А. Рагимова. Электромеханический метод борьбы с накипью. Баку, Азербайджанское государственное издательство, 1964.