

## Лабораторная работа №8

### Фотоколориметрический метод определения кремнесодержания в природных и сточных водах

#### Цель работы

Осуществление технологического процесса удаления из воды анионов кремниевой кислоты и проведение химического контроля за изменением исследуемых параметров воды.

#### Теоретическая часть

В подземных водах содержание кремниевой кислоты достигает половины их общего анионного состава. Концентрация кремниевой кислоты в воде равнинных рек обычно значительно ниже, чем в воде горных рек. Формы присутствия в воде кремниевой кислоты варьируются от коллоидной до ионно-дисперсной в зависимости от ее температуры, рН и соотношения различных примесей воды.

Кремниевая кислота является основным компонентом сложных силикатных накипей (до 50 % кремниевой кислоты, до 30 % оксидов железа, меди и алюминия и до 10 % оксида натрия), которые способны отлагаться на стенках котлов и теплообменных аппаратов. Кремниевая кислота образует накипи с катионами кальция, магния, натрия, железа, аммония. Силикатная накипь обладает низким коэффициентом теплопроводности и поэтому существенно снижает теплотехнические показатели работы котлов и теплообменных аппаратов. Глубина обескремнивания питательной воды для котлов зависит от их рабочего давления, температуры и конструкции. Содержание кремниевой кислоты в добавочной воде обычно до 0,05-0,1 мг/л (считая по  $\text{SiO}_3^{2-}$ ).

Соли кремниевой кислоты достаточно хорошо растворимы в воде. Наименее растворимы в воде силикаты марганца, цинка, кадмия и кальция. Использование солей этих металлов в технологии обескремнивания воды неэкономично из-за больших расходов осадителя. Кремниевая кислота хорошо сорбируется на хлопьях гидроксидов магния, железа и алюминия. Кремниевая кислота не извлекается из воды в результате обменной адсорбции на слабоосновных анионитах, а средне- и сильноосновными анионитами сорбируется при отсутствии в воде сильных и слабых кислот (особенно угольной).

Обескремнивание воды достигается: осаждением известью; сорбцией гидроксидами железа, алюминия, оксидом или гидроксидом магния; фильтрованием через магнизиальный сорбент; ионным обменом и электрокоагулированием.

Обескремнивание воды *известью* основано на небольшой растворимости силиката кальция. С избытком извести и повышением температуры глубина обескремнивания возрастает.

Обескремнивание воды *солями железа* основано на способности хлопьев гидроксида железа (II), образующегося при введении в воду его солей, сорбировать молекулярно-дисперсную и коллоидную кремниевую кислоту.

На снижение содержания кремниевой кислоты с 12-14 до 2 мг/л расходуется 300-350 мг сульфата железа (II). Оптимальные значения pH = 8,5-9,5 поддерживаются добавлением в воду извести.

Обескремнивание воды *солями алюминия* основано на их способности сорбировать кремниевую кислоту из раствора. В качестве реагентов применяют алюминат натрия и сульфат алюминия. Применение вместо алюмината натрия более дешевого сульфата алюминия уменьшает глубину декарбонизации и увеличивает содержание сульфатов, что нежелательно для вод, идущих на питание паровых котлов.

Высокой сорбционной способностью по  $\text{SiO}_3^{2-}$  обладают *хлопья алюмината магния*, образующиеся при одновременном введении в воду солей магния и алюмината натрия при pH свыше 8,5. Для получения оптимального значения pH воду подщелачивают.

Расчетную дозу извести, мг/л (в пересчете на CaO), для подщелачивания воды pH = 7,8-8,3 при введении в нее солей алюминия или железа определяют по формуле

$$D_{\text{и}} = 28 \left( \frac{[\text{CO}_2]}{22} + \frac{D_{\text{к}}}{e_{\text{к}}} \right), \quad (44)$$

где  $D_{\text{к}}$  — доза коагулянта в пересчете на безводный продукт, мг/л;  $[\text{CO}_2]$  — содержание в исходной воде оксида углерода (IV), мг/л;  $e_{\text{к}}$  — эквивалентная масса активного вещества коагулянта, мг/мг-экв.

*Магнезиальный метод* обескремнивания воды основан на способности соединения магния (оксида магния, обожженного доломита, каустического магнезита и др.) сорбировать из водных растворов коллоидную и молекулярно-дисперсную кремниевую кислоту; причем остаточное

содержание  $\text{SiO}_2$  в очищенной воде не превышает 1-1,5 мг/л. Для снижения расхода магнезитовых реагентов (в 3-4 раза) применяют высокий подогрев и рециркуляцию шлама из отстойников в камеру реакции.

Ввиду дефицитности и высокой стоимости оксида магния в качестве магнезитовых реагентов часто применяют обожженный декарбонизированный доломит  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , полубоженный каустический доломит  $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$  и каустический магнезит  $\text{MgCO}_3$ . Обожженный доломит заливается водой и через 1,5-2 ч дозируется в обрабатываемую воду в виде 5 %-го раствора (по сумме  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ ). В осветлителе образуется осадок из карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  и оксида магния  $\text{MgO}$ , который сорбирует кремниевую кислоту.

Каустический магнезит представляет собой пыль, улавливаемую из отходящих газов при обжиге природного магнезита  $\text{MgCO}_3$ .

Дозу каустического магнезита  $D_M$ , мг/л, определяют по формуле

$$D_M = \left( 12 \cdot [\text{SiO}_3^{2-}] - 1,7 \cdot [\text{Mg}^{2+}] \right) \cdot \frac{100}{C_{\text{MgO}}} \quad (45)$$

где  $[\text{SiO}_3^{2-}]$  и  $[\text{Mg}^{2+}]$  – соответственно концентрации ионов кремниевой кислоты и магния в исходной воде, мг/л;  $C_{\text{MgO}}$  – содержание  $\text{MgO}$  в каустическом магнезите или обожженном доломите, %.

Доза извести, мг/л:

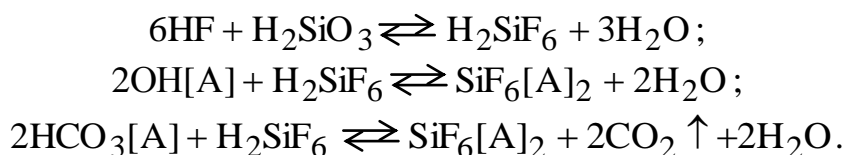
$$D_{\text{и}} = 28 \left( \frac{[\text{CO}_2]}{22} + \text{Ж}_k + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12} + \frac{D_k}{e_k} + 0,5 - \frac{D_M C_{\text{CaO}}}{100} \right), \quad (46)$$

где  $D_k$  – доза коагулянта ( $\text{FeCl}_3$  или  $\text{FeSO}_4$ ), мг/л;  $e_k$  – эквивалентная масса активного вещества коагулянта, мг/мг-экв;  $C_{\text{CaO}}$  – содержание  $\text{CaO}$  в каустическом магнезите или обожженном доломите, %;  $\text{Ж}_k$  – карбонатная жесткость исходной воды, мг-экв/л;  $[\text{CO}_2]$  – содержание оксида углерода (IV) в обрабатываемой воде, мг/л.

При *фильтрационном методе* обескремнивания воды фильтры загружаются магнезиальными сорбентами (обожженным доломитом, а также специальным сорбентом, получаемым обработкой измельченного каустического магнезита соляной кислотой), активированным оксидом алюминия, бокситами.

Анионитовый метод обескремнивания и одновременного обессоливания воды заключается в следующем: воду пропускают через Н-катионитовые фильтры, где из нее извлекают катионы. Затем вода проходит через фильтры со слабоосновным анионитом, где избавляется от анионов сильных кислот ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ). После дегазации воды для удаления из нее оксида углерода (IV) ее пропускают через фильтры с сильноосновным анионитом, где удаляется слабая кремниевая кислота.

Фторидный метод обескремнивания воды специальными реагентами дает возможность использовать слабоосновные аниониты. Этот метод состоит в том, что дозируемые в обрабатываемую воду плавиковая кислота или фторид натрия переводят кремниевую кислоту в сильную кремнефтористоводородную, которая достаточно полно поглощается слабоосновными анионитами:



Обескремнивание воды при *электролизе* растворимым алюминиевым анодом основано на способности образующегося в процессе электролиза гидроксида алюминия сорбировать соединения кремния.

### **Оборудование и реактивы, необходимые для проведения работы**

*Оборудование.* Фотоколориметры «Технофарм» или КФК-2 с фиолетовым светофильтром ( $\lambda = 410$  нм), кюветы с толщиной рабочего слоя 2-5 см, весы электронные, колбы мерные 2-го класса вместимостью 50, 100, 1000  $\text{см}^3$ , пипетки мерные без делений вместимостью 50  $\text{см}^3$  и пипетки мерные с ценой наименьшего деления 0,1-0,05  $\text{см}^3$  вместимостью 1, 5 и 10  $\text{см}^3$ , колбы стеклянные лабораторные конические номинальной вместимостью 100  $\text{см}^3$  типа  $\text{K}_\text{H}$  по ГОСТ 25336, магнитная мешалка, водяная баня, шкаф вытяжной, сушильный шкаф, эксикатор, платиновая чашка.

*Реактивы.* 10 % раствор молибдата аммония, водный раствор соляной кислоты (1:1), 10 % раствор щавелевой кислоты, 20 % раствор едкого натра, 20 % раствор серной кислоты, 0,2 % раствор  $\gamma$ -динитрофенола.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации химически чистые (х.ч.) или чистые для анализа (ч.д.а).

## Методика проведения эксперимента

Из теоретической части подробно ознакомиться с сутью фотоколориметрического метода анализа пробы воды.

Перед началом работы с установками в исследуемой водопроводной воде определяется концентрация ионов кремниевой кислоты на фотоколориметре согласно следующей методике.

К 50 мл пробы, профильтрованной через плотный беззольный фильтр (голубая лента), прибавляют в платиновой чашке 1 мл 20 % раствора едкого натра и смесь нагревают на кипящей водяной бане 20 мин. После охлаждения раствор нейтрализуют серной кислотой до pH 4-5, используя в качестве индикатора  $\gamma$ -динитрофенол. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Далее в раствор прибавляют 2 мл раствора молибдата и перемешивают. Затем приливают 1 мл соляной кислоты и смесь снова перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1,5 мл раствора щавелевой кислоты и измеряют оптическую плотность.

Далее осуществляют обработку воды четырьмя способами.

1. Проводят обескремнивание пробы воды известкованием с коагуляцией.

Для обработки отмеряют мерным цилиндром 500 мл воды, помещают в стакан емкостью 750 мл и нагревают до 40 °С.

Пока вода нагревается, производят анализ исходной воды с тем, чтобы подсчитать потребную дозу извести. В исходной воде определяют концентрацию свободной углекислоты.

Потребную дозу извести подсчитывают по уравнению (46), приняв дозу коагулянта 0,3-0,8 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Далее переводят мг-экв/дм<sup>3</sup> в г/дм<sup>3</sup> по формуле (47):

$$D_{и}^* = D_{и} \cdot \mathcal{E}_{Ca(OH)_2} \cdot 10^{-3}, \text{ г/дм}^3 \quad (47)$$

$$\mathcal{E}_{Ca(OH)_2} = \frac{M}{n_{OH^-}}, \quad (48)$$

где  $\mathcal{E}_{Ca(OH)_2}$  – эквивалент  $Ca(OH)_2$ ;  $M$  – молекулярная масса  $Ca(OH)_2$ , г/моль;  $n_{OH^-}$  – число гидроксильных групп.

Расчетное количество извести, необходимое для обработки 500 мл воды, взвешивают на аналитических весах и помещают в нагретую в стакане воду. Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой (или на

магнитной мешалке) в течение 5 мин, а затем дают отстояться (не нагревая более) в продолжение 1 ч. После отстаивания осадок отфильтровывают на бумажном фильтре и в фильтрате (осветленной воде) проводят анализ на кремнесодержание.

2. Исследования проводятся на фильтре с загрузкой в виде смеси каустического магнезита и хлорида магния. Колонка имеет верхнее устройство для загрузки воды на фильтрацию (воронка) и нижние краники для отбора воды после фильтров.

Скорость фильтрации устанавливается нижними краниками и определяется отбором отфильтрованной воды в мерный цилиндр.

Перед началом работы на установке необходимо слить дистиллированную воду, которой залита фильтрующая загрузка.

Для фильтрования берется определенный объем исследуемой воды (по заданию преподавателя), нагретый до 50 °С и заливается в воронку сверху колонки. Нижним краником устанавливается заданная скорость фильтрации.

Первая порция отфильтрованной воды (100 мл) отбрасывается, так как это смесь исследуемой и дистиллированной воды. Следующие порции фильтрата собираются в колбу и анализируются.

После окончания работы магнезиальный фильтр заливается дистиллированной водой до метки, а полученный фильтрат анализируется на содержание анионов кремниевой кислоты.

3. Исследования обескремнивания воды анионитным методом.

Работа производится на лабораторном стенде, состоящем из двух ступеней: на первой – Н-катионитный фильтр и ОН-анионитный фильтр, загруженный слабоосновным анионитом; на второй – Н-катионитный фильтр, декарбонизатор и ОН-анионитный фильтр, загруженный сильноосновным анионитом. Ионитные фильтры, используемые в данной работе, заранее отрегенированы и отмыты.

Приступая к работе на стенде, в первую очередь сливают дистиллированную воду из Н- и ОН-ионитных фильтров. Далее исследуемую воду подают на Н-катионитный фильтр, при этом первые 100 мл фильтрата сливают, так как он представляет собой смесь дистиллированной воды с исследуемой.

На фильтрах устанавливают капельный режим течения жидкости посредством регулирования зажимов. После отбора фильтрата Н-катионитного фильтра 1 ступени его направляют на ОН-анионитный фильтр 1 ступени, после чего на Н-катионитный фильтр второй ступени и в декарбонизатор. Декарбонизатор работает при включенной воздуходувке, подающей воздух в нижнюю часть аппарата. После обработки порции воды в течение 5 мин, декарбонизатор отключают и поворотом трехходового крана

сливают воду в промежуточную емкость. Далее исследуемая вода подвергается заключительной стадии обработки на ОН-анионитном фильтре, в фильтрате которого определяется концентрация анионов кремниевой кислоты.

После окончания работы ионитные колонки должны быть залиты дистиллированной водой и плотно закрыты пробкой.

4. Обескремнивание воды методом электролиза осуществляется следующим образом.

На рис. 13 изображена схема работы устройства электрохимического умягчения (ЭХУ). Установка состоит из источника постоянного тока, в качестве которого служит регулируемый выпрямитель ВСА-5К (1). На панели прибора расположены вольтметр и амперметр, с помощью которых фиксируется текущее значение тока и напряжения, (2) – непосредственно сам аппарат ЭХУ воды, в котором предусмотрена асимметрия камер (соотношение катодной и анодной камер 1/1,5). Аппарат состоит из анода (4) и катода (6), непроницаемой для молекул воды диафрагмы (5) из брезентовой ткани, (3) – емкости (стеклянные сосуды), куда собирается вода из обеих полостей аппарата ЭХУ воды. Гидродинамический режим работы аппарата – непроточный.

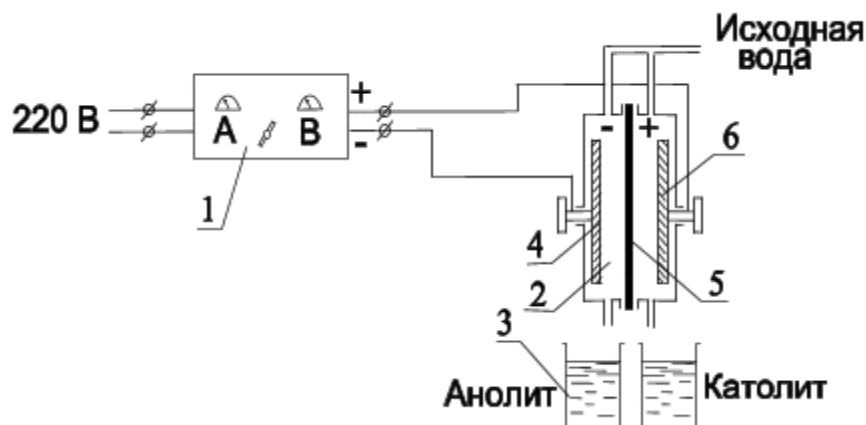


Рис. 13. Принципиальная схема работы экспериментальной установки ЭХУ воды объемного типа:

1 – источник постоянного тока /ВСА-5К/; 2 – лабораторная установка ЭХУ воды; 3 – емкость для обработанной воды; 4 – анод; 5 – диафрагма; 6 – катод

В отключенный аппарат ЭХУ заливается вода в анодную и катодную камеру на высоту на 1 см меньше высоты электрода. Далее на электроды подается напряжение 75 В от источника постоянного тока и одновременно с

этим включается секундомер. По прошествии 500 с в аппарате при подведенном напряжении на электродах вода с помощью крана сливается в отдельные емкости, после этого аппарат отключается. Анолит и католит после этого подвергаются отстаиванию в течение 30 мин. Далее католит и анолит отфильтровываются и смешиваются. В полученном растворе определяется кремнесодержание.

### Обработка результатов эксперимента

Массовую концентрацию ортосиликатов ( $X$ ) в анализируемой пробе,  $\text{мг/дм}^3$ , с учетом разбавления вычисляют по формуле (42), где  $C$  – концентрация  $\text{SiO}_2$ , найденная по градуировочному графику,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $V$  – объем воды, взятый для анализа,  $\text{см}^3$ ; 50 – объем, до которого разбавлена проба,  $\text{см}^3$ .

Также необходимо определить степень снижения  $\mathcal{E}$ , % аналитически определяемых показателей по формуле (41).

Исходя из расчетов, делают вывод об эффективности каждого из рассмотренных способов обескремнивания воды.

Таблица 10

Способ удаления анионов кремниевой кислоты из воды	Начальная концентрация анионов кремниевой кислоты в воде, $\text{мг/дм}^3$	Концентрация анионов кремниевой кислоты в воде в результате обработки, $\text{мг/дм}^3$	Эффективность процессов удаления анионов кремниевой кислоты из воды $\mathcal{E}$ , %
Удаление из воды анионов кремниевой кислоты осветлением известью и коагулянтами			
Удаление из воды анионов кремниевой кислоты на фильтре с магниезиальной загрузкой			
Удаление из воды анионов кремниевой кислоты анионитным			



способом			
Удаление из воды анионов кремниевой кислоты методом электролиза			

### Контрольные вопросы

1. На чем основан оптический анализ состава раствора?
2. Что представляет собой оптическая плотность раствора, как она определяется?
3. Опишите подробнее методы сравнения, калибровочного графика и добавок, применяемых в фотоколориметрическом анализе для количественного определения концентрации исследуемого вещества в растворе.
4. В каких формах в воде присутствует кремниевая кислота и какое влияние она оказывает на теплообменное оборудование?
5. Перечислите методы обескремнивания воды, раскройте их сущность.