

Лабораторная работа № 9

Фотоколориметрический метод определения ионов железа в природных и сточных водах

Цель работы

Изучение различных способов обезжелезивания воды и определение массовой концентрации общего железа фотоколориметрическим методом.

Теоретическая часть

Растворенные в воде вещества вызывают те или иные неполадки в работе энергетического оборудования. В основном это связано с образованием в тепловых агрегатах накипных отложений и коррозии.

Одним из типов накипей являются железистоокисные и железистофосфатные накипи.

К типичным железистоокисным накипям относят отложения, содержащие 70-90 % окислов железа. Железистоокисные накипи, состоящие в основном из магнетита (Fe_3O_4) и гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), отлагаются обычно в зоне высоких температур (экранные трубы).

Железистоокисные накипи встречаются в котлах всех типов и давлений, однако в большей степени от них страдают котлы высоких, сверхвысоких и сверхкритических параметров, в которых из-за больших тепловых нагрузок скорость железистоокисного накипеобразования особенно велика.

Железистофосфатные накипи [NaFePO_4 , $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$] встречаются в барабанных котлах при нарушении режимов фосфатирования котловой воды (при повышенном содержании в котловой воде железа, фосфата натрия и низкой ее щелочности).

Все материалы, из которых выполняется теплоэнергетическое оборудование, в силу своей природы подвергаются коррозии – разъеданию под воздействием среды, с которой они соприкасаются. В состав продуктов коррозии, переходящих в рабочую среду основного цикла ТЭС, входят все компоненты сплавов, которые применяются для изготовления котлов, турбин, конденсаторов, подогревателей и другого оборудования. Стали обогащают воду и пар продуктами коррозии, содержащими в своем составе железо, хром, молибден, никель, ванадий и другие легирующие добавки. Латунь дают продукты коррозии, содержащие медь и цинк, а также олово, алюминий и никель. При этом основными компонентами продуктов

коррозии, которые поступают с питательной водой в котел, являются окислы железа и соединения меди.

На количество образующихся продуктов коррозии, кроме свойств и качества самого конструкционного материала, оказывают влияние также величины поверхностей, омываемых водой и паром, агрессивность среды и условия процесса (прежде всего температура).

Перенос продуктов коррозии движущимся потоком в котле при их сравнительно хорошей растворимости в сверхкритическом рабочем теле далее в турбину связан с отрицательными последствиями для этого оборудования: образованием пористых отложений на наиболее теплонапряженных поверхностях нагрева котла и в проточной части турбины.

Нормы по железу для питательной воды прямоточных котлов более строгие, чем у барабанных котлов. К тому же доля конденсата ПВД в общем потоке питательной воды у прямоточных котлов бывает значительно больше, чем у барабанных, установленных на ТЭЦ. Таким образом, для прямоточных котлов создается большая опасность нарушения норм питательной воды по железу, чем для барабанных. Отсюда следует, что если для барабанных котлов достаточно ограничиться эпизодическим контролем содержания железа в конденсате ПВД, для прямоточных котлов требуется проводить определение содержания железа значительно чаще.

Все многообразие методов, применяемых в технологии обезжелезивания воды, можно свести к двум основным типам – реагентные и безреагентные.

Из применяемых в настоящее время безреагентных методов обезжелезивания воды наибольшее распространение получили: упрощенная аэрация и фильтрование; вакуумно-эжекционная аэрация и фильтрование; «сухая фильтрация»; фильтрование на каркасных фильтрах; аэрация и двухступенчатое фильтрование; ультрафильтрация.

К реагентным относятся следующие методы: упрощенная аэрация, окисление, фильтрование; напорная флотация с известкованием и последующим фильтрованием; известкование, отстаивание в тонкослойном отстойнике и фильтрование; фильтрование через модифицированную загрузку, электрокоагуляция; катионирование; озонирование и фильтрование.

Безреагентные методы обезжелезивания могут быть применены, когда исходная вода характеризуется следующими показателями: рН – не менее 6,7; щелочность – не менее 1 мг-экв/дм³; перманганатная окисляемость – не более 7 мг О₂/л.

Реагентные методы обезжелезивания следует применять при низких значениях рН, высокой окисляемости и нестабильности воды.

Концентрирование ионов железа (III) происходит следующим образом. Осадок карбоната кальция, выпадающий в результате прибавления в исследуемый раствор сначала хлорида кальция (носителя), а затем карбоната натрия (осадителя), является коллектором присутствующих в природных водах катионов (железа, меди, серебра, свинца, цинка и др.).

Мельчайшие частицы карбоната кальция обладают огромной поверхностью захвата, поэтому извлечение микроэлементов достигается быстрее, чем при использовании других осадителей. Соосаждение целесообразно проводить в два приема. Сначала в раствор, содержащий хлорид кальция, прибавляют половину того количества карбоната натрия, которое необходимо для осаждения кальция. При этом образуются в достаточной концентрации коллоидные частицы, быстро захватывающие извлекаемые элементы. Затем добавляют остальное количество осадителя, при этом происходит коагуляция и быстрое выпадение осадка.

В условиях электростанции при массовых анализах определенных проб с известным диапазоном изменений контролируемого вещества наибольшее применение получили фотоэлектрические приборы – лабораторные и автоматические фотоэлектроколориметры, действие которых связано с монохроматическим светом в видимой части спектра.

Подготовка к работе фотоколориметра КФК-2

Фотоколориметр включается в сеть за 15 минут до начала измерений. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок). Далее вводится необходимый по роду измерения цветной светофильтр, при этом необходимо установить минимальную чувствительность колориметра. Для этого ручку «чувствительность» устанавливают в положение «1», ручку «установка 100 грубо» – в крайнее левое положение. Перед измерениями и при переключении фотоприемников необходимо проверить установку стрелки колориметра на «0» по шкале коэффициентов пропускания T при открытом кюветном отделении. При смещении стрелки от нулевого положения ее подводят к нулю с помощью потенциометра НУЛЬ.

По градуировочной кривой в дальнейшем определяют неизвестную концентрацию вещества в исследуемых растворах. Для этого раствор наливают в ту же кювету, для которой построена градуировочная кривая, и включив тот же светофильтр, определяют оптическую плотность раствора. Затем по градуировочной кривой находят концентрацию, соответствующую измеренному значению оптической плотности.

Оборудование и реактивы, необходимые для проведения работы

Оборудование. Фотоколориметры «Технофарм», UNICO или КФК-2 с фиолетовым светофильтром ($\lambda = 400-430$ нм), кюветы с толщиной рабочего слоя 2-5 см, весы электронные, колбы мерные 2-го класса вместимостью 50, 100, 1000 см³, пипетки мерные без делений вместимостью 50 см³ и пипетки мерные с ценой наименьшего деления 0,1-0,05 см³ вместимостью 1, 5 и 10 см³, колбы стеклянные лабораторные конические номинальной вместимостью 100 см³ типа К_н по ГОСТ 25336, лабораторный стенд БЖ 8м «Очистка воды», магнитная мешалка, шкаф вытяжной, сушильный шкаф, эксикатор.

Реактивы. 2 н раствор аммония хлористого, раствор аммиака водного (1:1), дистиллированная вода, кислота соляная с плотностью 1,19 г/см³, 20 %-ный раствор сульфосалициловой кислоты, 1 н раствор хлорида кальция, 0,5 н раствор натрия карбонат, хромовая смесь, серная кислота.

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 методом анализа пробы воды.

Перед началом работы с установками в исследуемой водопроводной воде определяется концентрация ионов железа на фотоколориметре согласно ГОСТ 4011-72 с применением сульфосалициловой кислоты.

При массовой концентрации общего железа не более 2,00 мг/дм³ отбирают 50 см³ исследуемой воды (при большей массовой концентрации железа пробу разбавляют дистиллированной водой) и помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³. К 50 см³ добавляют 0,20 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³. Пробу воды нагревают до кипения и упаривают до объема 35-40 см³. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, колбу ополаскивают 2-3 порциями дистиллированной воды по 1 см³, сливая эти порции в ту же мерную колбу. Затем к полученному раствору прибавляют 1,00 см³ хлористого аммония, 1,00 см³ сульфосалициловой кислоты, 1,00 см³ водного раствора аммиака (1:1), тщательно перемешивая после добавления каждого реактива. По индикаторной бумаге определяют значение рН

раствора, которое должно быть ≥ 9 . Если рН менее 9, то прибавляют еще 1-2 капли раствора аммиака (1:1) до рН ≥ 9 .

Объем раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и выдерживают 5 мин для развития окраски. Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов, используя фиолетовый светофильтр (длина волны $\lambda = 400-430$ нм) и кюветы с толщиной оптического слоя 2, 3 или 5 см, по отношению к 50 см^3 дистиллированной воды, в которую добавлены те же реактивы. Массовую концентрацию общего железа находят по градуировочному графику.

Далее осуществляют обработку воды на лабораторном стенде БЖ 8м «Очистка воды», наглядная схема которого представлена на рис. 8.

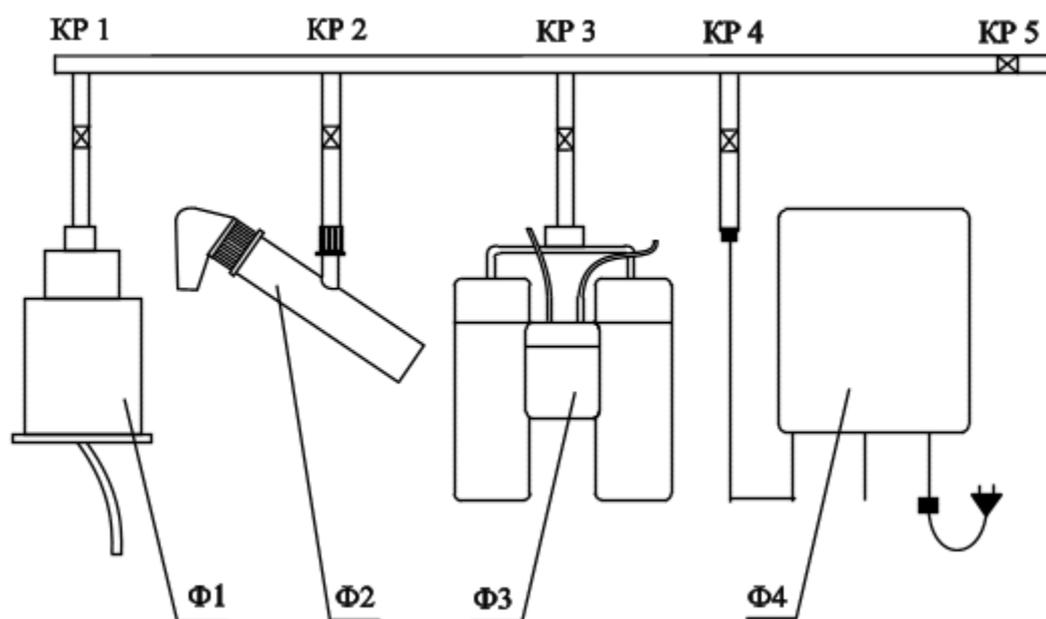


Рис. 8. Схема стенда «Исследование методов очистки воды:

Ф1 – фильтр «Аквафор»; Ф2 – фильтр «Гейзер»;

Ф3 – фильтр «Nimbus 3»; Ф4 – фильтр «Изумруд»

Фильтры Ф1, Ф2, Ф3, Ф4 присоединены кранами КР1, КР2, КР3, КР4 к общей трубе, на которую установлен кран КР5, соединяющий общую трубу с водопроводом.

На данном стенде осуществляются несколько способов очистки воды, такие как: сорбция, ионный обмен, электрохимический метод, обратный осмос.

Водоочиститель сорбционного типа «Аквафор» состоит из фильтрующего модуля и переходной втулки для подключения его к крану. Все переходные втулки оснащены аэраторами или рассекателем,

задерживающими крупные частицы и обеспечивающими наиболее комфортную и мягкую струю воды.

Содержащиеся в воде растворенные примеси поглощаются фильтрующим материалом – сорбентом, находящимся внутри водоочистителя. Загрязненная вода под действием давления проходит сначала фильтр первой ступени, а затем очищается в угольном фильтре. При проходе через фильтр третьей ступени вода окончательно очищается и вытекает через изливную трубку (рис. 9).

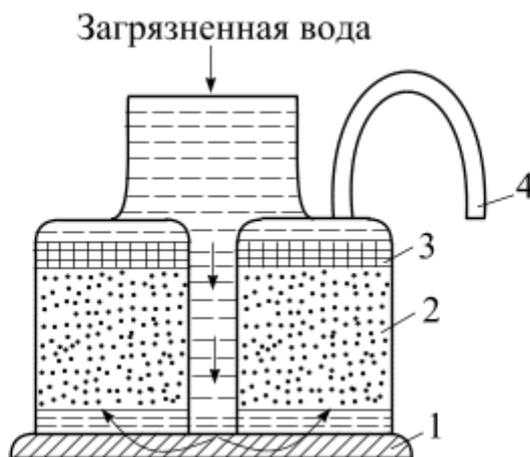


Рис. 9. Устройство водоочистителя сорбционного типа «Аквафор»:
1 – фильтр первой ступени; 2 – фильтр второй ступени; 3 – фильтр третьей ступени; 4 – изливная трубка

Фильтр первой ступени производит очистку от взвесей, примесей и тяжелых металлов. Фильтр второй ступени – сорбционная матрица с уплотненным активированным углеродным волокном – производит глубокую очистку от хлора, органических веществ, тяжелых металлов, бактерий и солей жесткости. Фильтр третьей ступени производит окончательную очистку. Наилучшая эффективность очистки достигается при скорости фильтрации 0,15-0,3 л в минуту. Эффективность очистки составляет 98-99 %.

Водоочиститель ионообменного типа «Гейзер» малой производительности предназначен для доочистки воды (рис. 10).

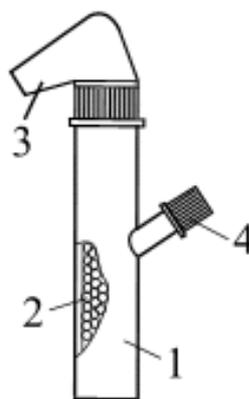


Рис. 10. Устройство водоочистителя ионообменного типа «Гейзер»:

1 – корпус фильтра; 2 – пористый фильтрующий элемент; 3 – выпускной навинченный патрубкок; 4 – гайка для соединения корпуса фильтра с краном

В процессе фильтрации вода проходит три стадии очистки:

– поверхность фильтроэлемента задерживает взвесь, мельчайшие нерастворимые частицы, масла, другие нефтепродукты, а также микроорганизмы и вирусы (как правило, прикрепленные к частичкам грязи);

– за счет химического связывания из воды удаляют остаточный хлор, тяжелые и радиоактивные металлы. Развитая активная поверхность частично сорбирует органические соединения, хлор- и фосфорорганику, ядохимикаты, пестициды и другие примеси;

– небольшая добавка серебра подавляет жизнедеятельность отфильтрованных микроорганизмов; они не могут размножаться и погибают.

Оптимальная скорость фильтрования на фильтре «Гейзер» не более 0,5 л/мин. Эффективность очистки от железа составляет 85-97%.

Водоочиститель электрохимического типа «Изумруд» представлен на рис. 11.

Очистка воды с помощью электричества осуществляется в трех камерах установки: анодной, каталитической и катодной, через которые последовательно проходит очищаемая вода. В качестве очистителей выступают окислители (хлор, кислород, озон и их производные), которые на доли секунды возбуждаются электричеством из химических соединений, присутствующих в исходной воде.

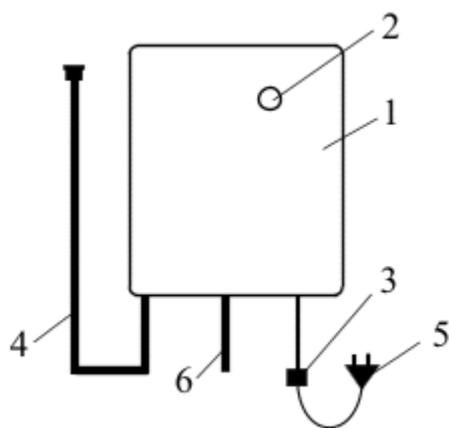


Рис. 11. Устройство водоочистителя электрохимического типа «Изумруд»:

1 – корпус аппарата; 2 – индикаторная лампочка включения электропитания; 3 – выключатель; 4 – шланг для подачи воды; 5 – провод для подключения к электросети; 6 – выходной шланг для очищенной воды

В анодной камере происходит уничтожение микроорганизмов всех видов и форм, микробных токсинов, фенолов и других органических соединений. Под воздействием окислителей они распадаются на простые нетоксичные вещества, и в частности, на воду и углекислый газ. Здесь же происходит окислительная деструкция содержащихся в воде токсичных диоксидантов.

В каталитической камере продолжается процесс дальнейшего окисления органических соединений и происходит разрушение вредных хлорных соединений. Из этой камеры выходит вода, насыщенная кислородом и практически лишенная растворенных соединений активного хлора.

В катодной камере под воздействием восстановителей происходит снижение токсичности воды, обусловленной наличием в ней ионов тяжелых металлов. Тяжелые металлы преобразуются в нерастворимые гидроксиды и незаряженные атомы.

Установка обратного осмоса «Nimbus 3» представлена на рис. 12.

Очистка от примесей на установке осуществляется на четырех уровнях. На *первой ступени* установлен узел осадочного предварительного фильтра. Функция этого предварительного фильтра – удаление грязи и нерастворенных частиц, которые могут оказаться в воде. Осадочный фильтр расположен в основании предварительного угольного картриджа. На *второй ступени* установлен предварительный фильтр из активированного угля. Он предназначен для адсорбции хлора, присутствующего в подаваемой воде, и позволяет использовать тонкопленочную мембрану (ТПМ).

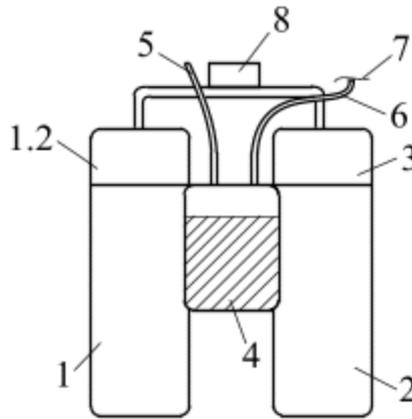


Рис. 12. Устройство установки обратного осмоса «Nimbus 3»:

1 – первая ступень; 1.2 – вторая ступень; 2 – корпус мембраны; 3 – третья ступень; 4 – четвертая ступень; 5 – длинная пластиковая трубка; 6 – короткая пластиковая трубка; 7 – головка отвода чистой воды; 8 – присоединительное устройство

Он служит также дополнительным предварительным фильтром для нерастворенных твердых веществ. *Третьей ступенью* установки содержит спиральный элемент мембраны ТПМ. Это обычная тонкая органическая пленка, которая позволяет некоторым ионам или веществам просачиваться, и в то же время, препятствует прохождению других. На этой ступени из подаваемой воды выводится 85-95% всех растворенных твердых веществ. Окончательная очистка производится на *четвертой ступени*, где установлен фильтр из активированного угля. Здесь удаляются все оставшиеся органические примеси.

Порядок работы на стенде следующий. Перед выполнением лабораторной работы все краны К1, К2, К3, К4 на трубопроводах к фильтрам и общий кран К5 должны быть закрыты. Далее чистую колбу наполняют водопроводной водой. После этого плавно приоткрывается кран К5 общей трубы, соединенной с водопроводом. Под выпускное отверстие фильтра Ф1 подставляется чистая пустая колба. Затем открывается кран К1, соединяющий фильтр Ф1 с общей трубой и подставленная колба заполняется отфильтрованной водой, после чего кран К1 закрывается. Аналогично выполняются действия при обработке воды в других фильтрах стенда.

Пробы воды, взятые после каждого фильтра, анализируются на содержание ионов железа на фотоколориметре по методике, описанной выше.

Далее исследования проводятся на фильтре с загрузкой в виде модифицированного цеолита. 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) 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 цеолитовый фильтр заливается дистиллированной водой до метки, а полученный фильтрат анализируется на содержание ионов железа.

Обезжелезивание воды химическим методом происходит следующим образом. В стакан емкостью 0,7 л наливают 0,5 л водопроводной воды, добавляют 10 мл 1 н раствора хлорида кальция, перемешивают, затем приливают 15 мл 0,5 н раствора карбоната натрия при энергичном перемешивании раствора в стакане в течение 3 мин магнитной мешалкой. После отстаивания в течение 5 мин приливают при перемешивании еще 15 мл раствора карбоната натрия. Полученный раствор с осадком оставляют на 1,5-2 ч. После того, как произошло полное отстаивание, раствор осторожно сливают. В полученном растворе определяют содержание железа фотоколориметрическим методом.

Обработка результатов эксперимента

Массовую концентрацию железа (X) в анализируемой пробе, мг/дм³, с учетом разбавления вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \quad (42)$$

где C – концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; V – объем воды, взятый для анализа, см³; 50 – объем, до которого разбавлена проба, см³.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 25 % при массовой

концентрации железа на уровне предельно допустимой. Результат округляют до двух значащих цифр.

Сходимость результатов анализа (A) в % вычисляют по формуле

$$A = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2} \cdot 100, \quad (43)$$

где P_1 – больший результат из двух параллельных измерений, P_2 – меньший результат из двух параллельных измерений.

Результаты опытов сводятся в табл. 9.

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

По экспериментальным данным делают вывод об эффективности каждого из рассмотренных способов обезжелезивания воды.

Таблица 9

Способ удаления ионов железа из воды	Начальная концентрация ионов железа в воде, мг/дм ³	Концентрация ионов железа в воде в результате обработки, мг/дм ³	Эффективность процессов удаления ионов железа из воды \mathcal{E} , %
Удаление из воды ионов железа на фильтре «Аквафор»			
Удаление из воды ионов железа на фильтре «Гейзер»			
Удаление из воды ионов железа на фильтре «Nimbus 3»			
Удаление из воды ионов железа на фильтре «Изумруд»			
Удаление из воды ионов железа на цеолитовом фильтре			
Удаление из воды ионов железа реагентным способом			

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. Какие типы накипей образуются при наличии растворенных в воде железосодержащих соединений?

5. Перечислите методы обезжелезивания воды, раскройте их сущность?