

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс  
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"

Клапшин Ю.П.

## **УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ ИОНООБМЕННЫМ И БАРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ**

Электронное учебно-методическое пособие

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий,  
укрепление материально-технической базы учебного процесса.

Учебные дисциплины: «Химическая технология»

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 «Химия»,  
специальности 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая  
технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники»

Нижний Новгород  
2011

УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ ИОНООБМЕННЫМ И БАРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ. Клапшин Ю.П. Электронное учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2011. – 29с.

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса.

Учебно-методическое пособие содержит сведения о способах очистки природных вод перед их применением в химической промышленности. Рассмотрены различные методы водоподготовки и анализа качества воды. В процессе работы студенты проводят сравнение эффективности умягчения воды ионометрическим и барометрическим методами, анализируют качество воды и определяют зависимость степени умягчения от скорости ее прохождения через ионитовые и мембранные фильтры.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология», 240306 «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники», изучающих курс «Химическая технология».

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>4</b>
<b>1. Теоретическая часть</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Характеристика примесей, содержащихся в природных водах</b>	<b>5</b>
<b>1.2. Электропроводимость и минерализация природных вод</b>	<b>6</b>
<b>1.3. Показатели качества воды</b>	<b>8</b>
<b>1.4. Промышленная водоподготовка</b>	<b>11</b>
<b>1.5. Ионообменный и баромембранный методы водоподготовки</b>	<b>15</b>
<b>2. Экспериментальная часть</b>	<b>22</b>
<b>2.1. Методика ионообменной очистки воды</b>	<b>22</b>
<b>2.2. Методика баромембранной очистки воды</b>	<b>23</b>
<b>2.3. Методики определения жесткости воды</b>	<b>24</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	<b>28</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Использование воды в химической промышленности чрезвычайно разнообразно: вода является растворителем, теплоносителем, реакционной средой и сырьем. Велико значение воды, как химического сырья в производствах водорода, серной и азотной кислот, едкого натра, извести, в различных реакциях гидратации и гидролиза.

Во многих производствах химической, металлургической, пищевой и легкой промышленности вода используется как универсальный растворитель твердых, жидких и газообразных веществ. Нередко ее применяют для механической промывки газов, жидких и твердых материалов, из которых она вымывает загрязнения. Применяется вода для пульпирования сыпучих материалов, а также при их обогащении флотацией и другими мокрыми способами.

В гораздо больших размерах используется вода как теплоноситель. Водой охлаждают реагирующие массы, нагретые в результате экзотермических процессов. Водяной пар или нагретая (нередко перегретая) вода применяется при нагревании взаимодействующих веществ для ускорения процесса или компенсации затрат тепла в эндотермических процессах.

Современные предприятия расходуют огромные количества воды, измеряемые на больших комбинатах миллионами кубических метров в сутки. Расходные коэффициенты по воде составляют на 1 т произведенной продукции примерно следующие величины: для аммиака 1500 м<sup>3</sup>, вискозного шелка 2500 м<sup>3</sup>, контактной серной кислоты 50 м<sup>3</sup> и т.д. Большая часть этой воды (главным образом, теплотехническая) может после охлаждения или очистки вновь возвращаться на то же производство: в случае возврата она называется оборотной водой.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

Вода является хорошим растворителем многих твердых, жидких и газообразных веществ, поэтому природная вода обычно содержит неорганические и органические примеси, а также микроорганизмы.

### 1.1. Характеристика примесей, содержащихся в природных водах

Природные воды представляют собой сложную динамическую систему, содержащую газы, минеральные и органические вещества, находящиеся в истинно растворенном, коллоидном или взвешенном состоянии (табл. 1.1 и 1.2).

**Таблица 1.1. Классификация вод по фазово-дисперсному состоянию примесей**

Группа	Наименование	Размер частиц, мкм	Характеристика примесей
<i>Гетерогенная система</i>			
I	Взвеси	$>10^{-1}$	Суспензии и эмульсии, обуславливающие мутность воды; микроорганизмы и планктон
II	Коллоидно-растворенные вещества	$10^{-1} - 10^{-2}$	Коллоиды и высокомолекулярные соединения, обуславливающие окисляемость и цветность воды; вирусы
<i>Гомогенная система</i>			
III	Молекулярно-растворенные вещества	$10^{-2} - 10^{-3}$	Газы, растворимые в воде; органические вещества, придающие воде запах и привкус
IV	Вещества, диссоциированные на ионы (электролиты)	$<10^{-3}$	Соли, кислоты, основания, придающие воде жесткость, щелочность и минерализованность

В растворенном состоянии находятся в основном минеральные соли, обогащающие воду катионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и анионами  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Эти ионы попадают в воду из почвы и пород. В виде недиссоциированных молекул могут содержаться некоторые органические соединения, а также растворенные газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.). Растворимость газов в воде зависит от температуры, давления и ионного состава других растворенных в ней веществ.

В коллоидном состоянии (размер частиц  $10^{-2} - 10^{-1}$  мкм) обычно находятся в воде недиссоциированные или малодиссоциированные соединения алюмо- и железосиликатов, гидроксид железа, кремниевая кислота и др., различные органические вещества. Органические коллоиды состоят в основном из гуминовых

кислот, фульвокислот, лигнина, протеина, клетчатки, различных смол и других сложных соединений.

Во взвешенном состоянии (размер частиц более  $10^{-2}$  мкм) природные воды содержат глинистые, песчаные, известковые и гипсовые частицы. Они могут содержать также живые организмы в виде различных бактерий, грибов, водорослей, ракушек и т. п.

Состав природных вод непрерывно изменяется, чему способствуют процессы окисления и восстановления, смешения вод различных источников, выпадения содержащихся в них солей в результате изменения температуры и давления, осаждения и взмучивания грубодисперсных частиц, обмена ионами между почвенными грунтами и водой, обогащения подземных вод микроэлементами вследствие микробиологических процессов.

В зависимости от назначения потребляемая вода условно подразделяется на промышленную и питьевую, содержание примесей в которых регламентируется соответствующими стандартами.

## **1.2. Электропроводимость и минерализация природных вод**

*Электропроводимость* – это численное выражение способности водного раствора проводить электрический ток. Электрическая проводимость воды зависит в основном от концентрации растворенных минеральных солей. Минеральную часть воды составляют ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Этими ионами и обуславливается электропроводимость природных вод. Присутствие других ионов, например  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , не сильно влияет на электропроводимость, если эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах. По значениям электропроводимости можно приближенно судить о минерализации воды.

*Минерализация* – суммарное содержание всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ. Минерализация природных вод, определяющая их удельную электропроводность, изменяется в широких пределах. Большинство рек имеет минерализацию от нескольких десятков миллиграммов в литре до нескольких сотен. Их удельная электропроводимость варьирует от 30 до 1500 мкСм/см. Минерализация подземных вод и соленых озер изменяется в интервале от 40 мг/л до сотен г/л (плотность в этом случае уже значительно отличается от единицы). Удельная электропроводимость атмосферных осадков с минерализацией от 3 до 60 мг/л составляет значения 10–120 мкСм/см. Природные воды по минерализации разделены на группы (табл. 1.3). Предел пресных вод – 1 г/кг – установлен в связи с тем, что при минерализации более этого значения вкус воды неприятен – соленый или горько-соленый.

**Таблица 1.2. Классификация примесей вод по силам, удерживающим их в воде, и методы их удаления**

Фазовая характеристика	Гетерогенные системы		Гомогенные системы		
	I	II	III	IV	
Физико-химическая характеристика	Грубодисперсные примеси: суспензии, эмульсии, планктон, патогенные микроорганизмы	Примеси коллоидной степени дисперсности: органические и неорганические вещества, вирусы, бактерии	Примеси молекулярной степени дисперсности: газы, органические вещества, соли, кислоты, щелочи, не перешедшие в ионное состояние	Примеси ионной степени дисперсности: соли, кислоты, основания	
Поперечный размер частички, мкм	$>10^{-1}$	$10^{-1} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 10^{-3}$	$<10^{-3}$	
Методы удаления примесей из воды	Фильтрация (механическое удаление)	Ультрафильтрация	Обратный осмос, нанофильтрация		
		Коагуляция	Десорбция газов и веществ, эвапорация труднолетучих веществ	Перевод ионов в малорастворимые соединения	
		Окисление хлором, озоном, перманганатом			
		Адсорбция на гидроксидах и дисперсных минералах	Адсорбция на активных углях и других материалах	Фиксация на твердых ионитах	
	Агрегация при помощи флокулянтов (анионных и катионных)		Ассоциация молекул	Комплексообразование	
	Флотация	Электрофоретические методы	Экстракция органическими растворителями	Сепарация ионов при различном фазовом состоянии воды	
	Электролиз синезеленых водорослей				
Бактерицидное воздействие	Вирулицидное воздействие	Биохимический распад	Использование подвижности ионов в электрическом поле		
Силы, удерживающие примеси в воде	Гидродинамические	Электростатические	Вандерваальсовы	Ионные силы растворов	

**Таблица 1.3. Характеристика вод по общей минерализации (наиболее распространенная градация)**

<b>Наименование воды</b>	<b>Общая минерализация, г/л</b>
Ультрапресная	< 0,1
Пресная	0,1 – 1,0
Слабопресная	1,0 – 3,0
Соленая	3,0 – 10,0
Сильносоленая	10,0 – 50,0
Рассол	50,0 – 300,0
Ультрарассол	> 300,0

### **1.3. Показатели качества воды**

Требования к качеству воды для технологических процессов чрезвычайно разнообразны, обусловлены спецификой производства и в целом ряде случаев значительно более высокие, чем требования, предъявляемые к питьевой воде. Они устанавливаются специальными ведомственными нормами. Так лимитируется жесткость воды при ее использовании на предприятиях бумажной и текстильной промышленности, производстве искусственных волокон. Содержание железа и марганца строго ограничено в воде, используемой при производстве пластмасс, киноплёнки и фотобумаги, в пищевой и текстильной промышленности ограничена окисляемость воды и содержание хлоридов. В воде, используемой для приготовления растворов кислот, щелочей, красителей и мыла, жесткость воды не должна превышать десятых долей ммоль/л. В радиоэлектронной промышленности при производстве печатных плат жестко нормируется содержание взвешенных веществ и растворенных солей, присутствие которых приводит к значительному увеличению производственного брака.

#### **Основные требования к воде, используемой для производственных целей.**

*Она не должна:*

1. Приводить к образованию отложений взвеси в трубопроводах и холодильниках. Отложения приводят к уменьшению коэффициентов теплопередачи, сужают поперечное сечение потока, увеличивая сопротивление движению воды, и в целом снижают эффективность охлаждения и технико-экономические показатели работы системы охлаждения.

2. Приводить к биологическим обрастаниям в системе, т.е. образованию и развитию в трубопроводах и холодильниках живых микроорганизмов, микроводорослей, ракушек, мидий, дрейсены и т.п. В оборотных и прямоточных системах охлаждения этому способствует благоприятная температура воды до 50°C. Биологические обрастания образуют отложения в элементах систем водоснабжения, интенсифицирует процесс выпадения взвеси, изменяют свойства воды и засоряют трубопроводы и холодильники, снижая эффективность работы охлаждающих устройств оборотной воды, и в целом системы промышленного водоснабжения.

3. Вызывать отложений накипи при высокой температуре воды.



4. Вызывать интенсивную коррозию трубопроводов и оборудования. Скорость коррозии увеличивается при низких рН, повышенном солесодержании, увеличении концентрации хлоридов, сульфатов, агрессивных газов ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ), а также с повышением температуры и давления воды.

Качество воды определяется физическим, химическим и бактериологическим анализами. Важнейшими показателями качества воды являются такие ее физические и химические характеристики, как запах, вкус, прозрачность, цвет, температура, содержание взвешенных частиц, сухой остаток, общая щелочность и ее составляющие, окисляемость и реакция воды (рН).

*Содержание взвешенных веществ* характеризует загрязненность воды твердыми нерастворимыми примесями в виде суспензий песка, глины, частиц почвы. Количество их обычно выражается в миллиграммах на литр.

*Сухой остаток* характеризует суммарное количество минеральных и органических примесей, содержащихся в воде в растворенном и коллоидном состоянии. Числовое значение его определяется взвешиванием остатка после выпаривания определенного объема предварительно профильтрованной воды и выражается в миллиграммах на литр.

Часть сухого остатка, которая удаляется при последующем прокаливании его, дает ориентировочное представление о содержании в воде органических веществ.

*Общей щелочностью воды* ( $Щ_0$ ) называется суммарная концентрация содержащихся в воде анионов  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $SiO_3^{2-}$  и некоторых солей слабых органических кислот (гуматов), выраженная в миллимоль на литр.

В зависимости от типа анионов, обуславливающих щелочность, различают гидрокарбонатную щелочность  $Щ_{гк}$  ( $HCO_3^-$ ), карбонатную  $Щ_{к}$  ( $CO_3^{2-}$ ), силикатную  $Щ_{с}$  ( $HSiO_3^-$ ), гидратную  $Щ_{г}$  ( $OH^-$ ), фосфатную  $Щ_{ф}$  ( $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ). Общая щелочность  $Щ_0 = Щ_{гк} + Щ_{к} + Щ_{с} + Щ_{г} + Щ_{ф}$ .

В природных водах, как правило, в заметных количествах присутствуют только гидрокарбонатные ионы, поэтому для этих вод общая и гидрокарбонатная щелочности практически совпадают ( $Щ_0 \approx Щ_{гк}$ ).

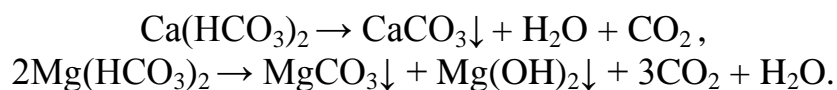
Один из важнейших показателей качества воды – ее **жесткость**.

Жесткость воды обуславливается наличием в воде ионов кальция ( $Ca^{2+}$ ), магния ( $Mg^{2+}$ ), стронция ( $Sr^{2+}$ ), бария ( $Ba^{2+}$ ), железа ( $Fe^{3+}$ ), марганца ( $Mn^{2+}$ ). Но общее содержание в природных водах ионов кальция и магния несравнимо больше содержания всех других перечисленных ионов. Поэтому под жесткостью обычно понимают суммарное количество ионов кальция и магния в воде. Однако при значении жесткости воды более 9 ммоль/л нужно учитывать содержание в воде катионов стронция и других щелочноземельных металлов.

По стандарту ISO 6107-1-8:1996 *жесткость* определяется как *способность воды образовывать пену с мылом*.

В жесткой воде обычное натриевое мыло превращается (в присутствии ионов кальция) в нерастворимое «кальциевое мыло», образующее бесполезные хлопья. И, пока таким способом не устранится вся кальциевая жесткость воды, образование пены не начнется. На 1 ммоль/л жесткости воды для такого умягчения воды теоретически затрачивается 305 мг мыла, практически – до 530 мг.

Различают *временную жесткость* (карбонатную), образованную гидрокарбонатами и *постоянную жесткость* (некарбонатную), вызванную присутствием других растворимых в воде солей. Гидрокарбонаты кальция и магния при кипячении переходят в нерастворимые средние соли или основания:



Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием в воде в основном сульфатов и хлоридов Ca и Mg и в меньшей степени их силикатов, нитратов и фосфатов.

*Общая жесткость* – сумма временной и постоянной жесткости.

Рекомендованная единица *СИ* для измерения концентрации – моль/м<sup>3</sup>, однако, на практике для измерения жесткости чаще используется ммоль/л.

По значению общей жесткости природные воды делят на группы (табл. 1.4).

**Таблица 1.4. Классификация воды по жесткости**

Группа воды	Общая жесткость, ммоль/л
Очень мягкая	< 1,5
Мягкая	1,5 – 4,0
Средней жесткости	4 – 8
Жесткая	8 – 12
Очень жесткая	> 12

*Окисляемость воды* – концентрация кислорода (мг/л), необходимая для окисления веществ, присутствующих в ней, – обуславливается, в основном, наличием органических веществ и лишь в незначительной степени – быстроокисляющихся соединений железа, сероводорода, нитритов. Ее значение используется для косвенной количественной характеристики концентрации органических загрязнений. Окисляемость артезианских вод составляет обычно 1–3 мг/л O<sub>2</sub>, чистых озерных вод – 5–8, речных вод – 5–60, болотных вод – до 400 мг/л O<sub>2</sub>.

*Активная реакция воды*, т. е. степень ее кислотности или щелочности, количественно характеризуется концентрацией водородных ионов или значением pH.

*Величина pH* – один из важнейших показателей качества воды для определения ее стабильности, накипеобразующих и коррозионных свойств, прогнозирования химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. Воду в зависимости от pH рационально делить на семь групп (табл. 1.5).

**Таблица 1.5. Классификация вод по величинам рН**

<b>Группа воды</b>	<b>Значение рН</b>
Сильнокислая	< 3,0
Кислая	3,0 – 5,0
Слабокислая	5,0 – 6,5
Нейтральная	6,5 – 7,5
Слабощелочная	7,5 – 8,5
Щелочная	8,5 – 9,5
Сильнощелочная	> 9,5

При рН = 7 вода считается нейтральной, при рН < 7 – кислой, при рН > 7 – щелочной. Величина рН природных вод колеблется в широких пределах: от 10 для почвенных щелочных вод до 1 для вод кислых термальных источников.

Обычно для большинства природных вод рН изменяется от 6,5 до 8,5. На рН воды влияет повышенная концентрация гуминовых кислот или загрязнение водоема стоками промышленных предприятий.

Качество применяемой воды обуславливается требованиями технологического процесса и типом оборудования. На химических предприятиях используют различную воду: речную, артезианскую, фильтрованную, коагулированную, охлажденную, частично или полностью обессоленную, питьевую и др.

Пресная природная вода применяется без дополнительной очистки в химической промышленности в процессах первичной обработки сырья, для охлаждения продуктов, аппаратов и при различных вспомогательных операциях. В большинстве случаев природная вода подвергается очистке (деминерализации) различными методами в зависимости от характера примесей и требований, предъявляемых к воде данным производством.

#### **1.4. Промышленная водоподготовка**

Основные методы водоподготовки приведены на рис. 1.1.



Рис. 1.1. Схема промышленной очистки воды.

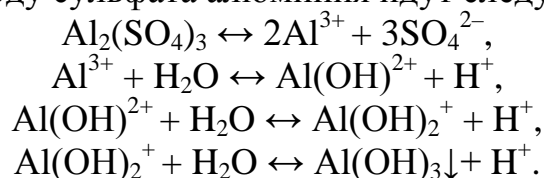
### Осветление воды (удаление взвешенных и коллоидных частиц)

Крупнодисперсные примеси и фитопланктон, образующийся при цветении водоемов, удаляют фильтрованием в специальных бассейнах. В качестве фильтрующих материалов используют кварцевый песок, дробленый антрацит, сульфуголь, целлюлозу, керамзит и др. Используют также сетчатые микрофильтры.

Коллоидные частицы из воды удаляют *коагуляцией*. Под коагуляцией понимают физико-химический процесс слипания коллоидных частиц и образование грубодисперсной микрофазы (флокул) с последующим ее осаждением. В качестве реагентов, называемых коагулянтами, обычно применяют сульфаты алюминия и железа. Повышение эффекта коагуляции достигается при добавлении флокулянтов (полиакриламида, активной кремниевой кислоты и др.). При этом ускоряется образование хлопьев  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и улучшается их структура. Образовавшуюся хлопьевидную массу с сорбированными ею коллоидными частицами выделяют из воды в отстойниках или на фильтрах.

Действие сульфата алюминия основывается на его гидролизе, заканчивающемся образованием геля гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и свободной углекислоты. При коагулировании сульфатом железа диссоциация солей железа приводит к образованию малорастворимого гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

После введения в воду сульфата алюминия идут следующие реакции:

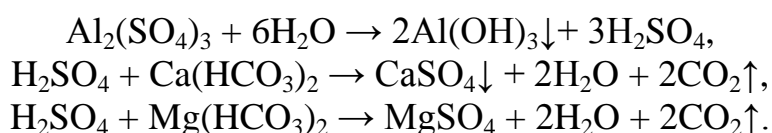


Образующийся гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  представляет собой коллоидное вещество, частицы которого имеют положительные заряды. Между тем коллоиды, содержащиеся в природной воде (гуминовые вещества, кремниевая кислота и др.), заряжены отрицательно. Это ведет к нейтрализации зарядов частиц обоих коллоидов, вызывающей их взаимную коагуляцию с образованием хлопьев. Аналогичное явление происходит и в случае применения  $\text{FeSO}_4$ . Образующийся коллоидный раствор гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  коагулирует содержащиеся в воде отрицательно заряженные коллоиды.

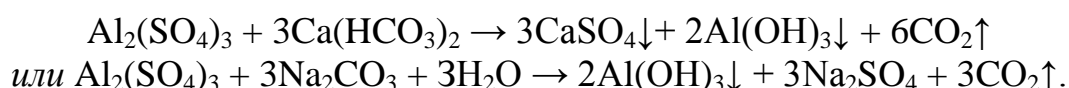
Ионы водорода, выделившиеся после гидролиза сульфата алюминия, связываются с находящимися в природной воде бикарбонатными ионами:



Благодаря этому кроме осветления воды достигается понижение ее карбонатной жесткости на 0,7–1 ммоль/л с одновременным таким же повышением некарбонатной жесткости воды по реакциям:



Общий ход реакции с участием коагулянта  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ :



Скорость гидролиза коагулянта зависит от температуры воды (резко уменьшается при низкой температуре) и от величины pH. При повышенном pH (более 8,2) частицы  $\text{Al}(\text{OH})_3$  получают отрицательный заряд, хлопья гидроксида алюминия не образуются, и процесс осветления воды замедляется. Коагулирующая способность реагента возрастает с повышением заряда иона электролита. Исследования показали, что если коагулирующую способность однозарядного иона принять за единицу, то коагулирующая способность двухзарядного иона достигает 7, а трехзарядного – 75.

### **Обеззараживание**

Наличие в воде болезнетворных микроорганизмов и вирусов делает ее непригодной для хозяйственно-питьевых нужд, а присутствие в воде некоторых видов микроорганизмов (нитчатых, зооглейных, сульфатовосстанавливающих бактерий, железобактерий) вызывает биологическое обрастание, а иногда разрушение трубопроводов и оборудования. Обеззараживание воды осуществляют, в основном, хлорированием ее жидким или газообразным хлором  $\text{Cl}_2$ , диоксидом хлора  $\text{ClO}_2$  и гипохлоритами –  $\text{NaClO}$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ . Для обеззараживания воды применяют также озон и ультрафиолетовое облучение.

**Умягчением** воды называется ее очистка от соединений кальция и магния, обуславливающих жесткость воды. В промышленности применяются физические, химические и физико-химические способы умягчения воды (рис. 1.1).

### Дистилляция

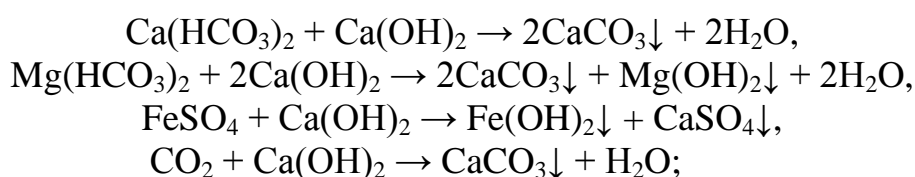
Для получения дистиллята, необходимого для производства химически чистых реактивов, лекарственных препаратов, проведения различных анализов, в лабораторной практике применяется термическое обессоливание воды. Этот процесс осуществляется в испарителях кипящего типа. В процессе испарения воды основная часть неорганических и органических примесей остается в жидкой фазе. Следовательно, пар и полученный из него конденсат очищаются от примесей.

### Вымораживание

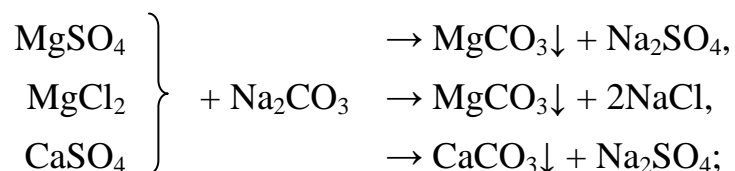
Так как большинство примесей хуже растворяется в твердой воде (лед), чем в жидкой, то, проводя частичную кристаллизацию (вымораживание) воды, можно очистить лед от примесей. Чем меньше льда получим из воды, тем он будет чище. С увеличением скорости кристаллизации эффективность очистки уменьшается. Для очистки воды можно использовать и обратный процесс: всю воду замораживают, а потом часть ее медленно расплавляют (размораживают). И в том, и в другом случае примеси концентрируются в жидкой фазе.

**Известково-содовый и фосфатный методы** умягчения воды основаны на переводе катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в осадок в результате протекания следующих реакций:

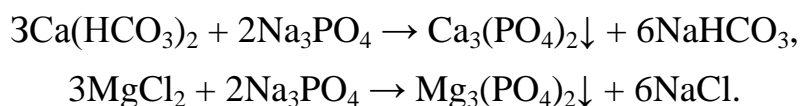
- обработка гашеной известью для устранения временной жесткости, удаления ионов железа и связывания  $\text{CO}_2$ :



- обработка кальцинированной содой для устранения постоянной жесткости:



- обработка тринатрийфосфатом для более полного осаждения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ :



Растворимость фосфатов кальция и магния ничтожно мала, что обеспечивает высокую эффективность фосфатного метода.

## Дегазация

Важная часть комплексного технологического процесса водоподготовки – удаление из воды растворенных газов. Наличие газов в воде объясняется их сорбцией из воздуха, протеканием различных химических реакций в исходной воде и в процессе ее очистки. Эти газы можно разделить на химически не взаимодействующие ( $H_2$ ,  $O_2$ ) и химически взаимодействующие с водой и ее примесями ( $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$ ), по другой классификации выделяют коррозионно-активные ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$ ) и инертные ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). Концентрация газов в воде зависит от многих факторов; основные из них – физическая природа газа, степень насыщения, давление в системе и температура воды.

Основной способ удаления из воды растворенных газов – десорбция (технический термин – термическая дегазация или деаэрация). Принцип ее заключается в создании контакта воды с паром, в котором парциальное давление газа, удаляемого из воды, близко к нулю.

В ряде случаев используют химические методы. Так, для удаления кислорода в воду добавляют сильные восстановители (например, сульфит натрия); для удаления  $H_2S$  воду хлорируют.

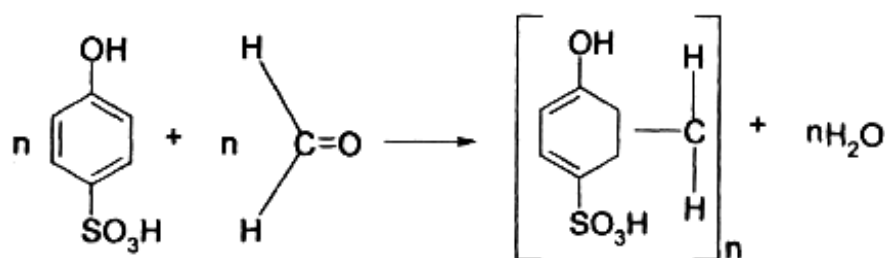
## 1.5. Ионообменный и баромембранный методы водоподготовки

Особо следует отметить самые применяемые сегодня в промышленности ионообменный метод умягчения и деминерализации воды, а также быстро прогрессирующий баромембранный метод.

**Ионообменный метод** водоподготовки основан на способности некоторых труднорастворимых веществ - ионитов к обменным реакциям с катионами и анионами, содержащимися в воде. Различают катионный и анионный обмен. Соответственно иониты разделяют на катиониты и аниониты.

Иониты – практически не растворимые в воде неорганические (цеолиты) или высокомолекулярные органические соединения (фенолформальдегидные смолы и др.), в которых имеется подвижный катион ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ) или анион ( $OH^-$ ).

В качестве ионитов в промышленности широко применяются сульфированные угли и ряд синтетических ионообменных смол. Примером служит смола, получаемая при конденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом.



где  $n=2500$

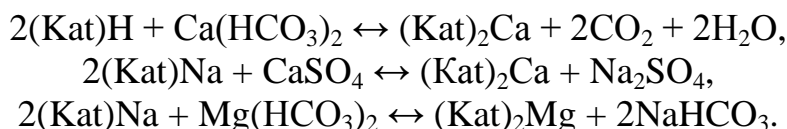
Каркас ионообменной смолы состоит из высокополимерной пространственной сетки углеводородных цепей. Каркас обладает положительным ( $An^+$ ) или отрицательным ( $Kat^-$ ) зарядом, обусловленным зарядом фиксированных ионов.

В качестве фиксированных ионов наиболее часто служат следующие:

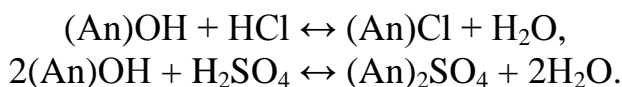
- у катионитов –  $\text{O}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{O}^-$ ,  $-\text{PO}_4^{2-}$ ,
- у анионитов –  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\equiv\text{N}^+$ ,  $\equiv\text{S}^+$ .

Заряд каркаса компенсируется зарядом подвижных, способных к обменным реакциям, противоионов. Содержание в ионите способных к обмену противоионов определяет емкость ионита, которая выражается в ммоль обменивающихся ионов на единицу массы или объема сухой смолы.

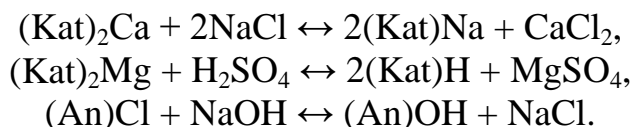
Процессы катионного обмена могут быть представлены следующим образом:



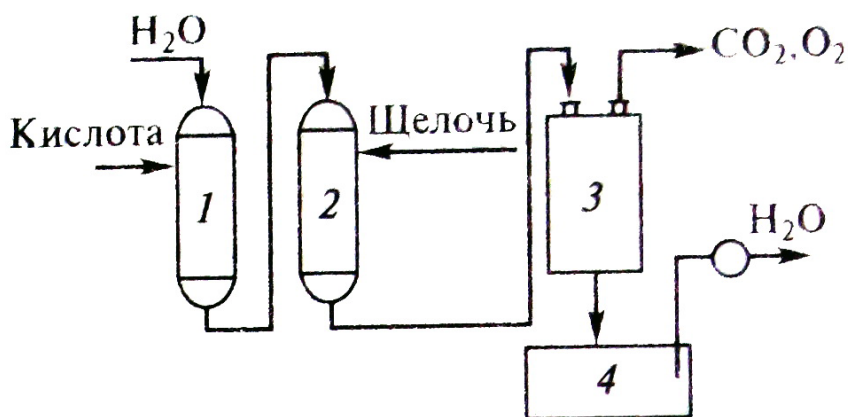
Процессы анионного обмена могут быть представлены следующим образом:



Реакции ионного обмена обратимы, что позволяет осуществить регенерацию отработанного ионита, обрабатывая его растворами соответствующих щелочей, кислот и солей, например:



*Рис. 1.2.* Схема установки для умягчения воды:  
1 – катионитовый фильтр; 2 – анионитовый фильтр;  
3 – дегазатор; 4 – сборник воды



В установке для умягчения воды с последовательным применением Н-катионирования и ОН-анионирования (рис. 1.2) вода при прохождении через катионит освобождается от ионов кальция и магния в Н-катионитовом фильтре 1, а затем в анионитовом фильтре 2 из нее удаляются анионы. Далее вода проходит через дегазатор 3, где она освобождается от кислорода и диоксида углерода, и далее через сборник воды 4 поступает к потребителю. Для регенерации в фильтр 1 подается 2%-й раствор серной или соляной кислоты, в фильтр 2 – 4%-й раствор гидроксида натрия.



### **Баромембранные методы водоподготовки**

Группа баромембранных методов включает в себя обратный осмос, микрофильтрацию, ультрафильтрацию и нанофильтрацию (рис. 1.3).

**Обратный осмос** (размеры пор 1–15 Å, рабочее давление 0,5–8,0 МПа) применяется для деминерализации воды, задерживает практически все ионы на 92–99%, а при двухступенчатой системе и до 99,9%.

Обратный осмос – один из наиболее перспективных методов очистки воды, преимущества которого заключены в малых энергозатратах, простоте конструкций аппаратов и установок, малых их габаритах и простоте эксплуатации; применяется для обессоливания вод с содержанием до 40 г/л, причем границы его использования постоянно расширяются.

**Нанофильтрация** (размеры пор 10–70 Å, рабочее давление 0,5–8,0 МПа) используется для отделения красителей, пестицидов, гербицидов, сахарозы, некоторых растворенных солей, органических веществ, вирусов и др.

**Ультрафильтрация** (размеры пор 30–1000 Å, рабочее давление 0,2–1,0 МПа) применяется для отделения некоторых коллоидов, вирусов (в том числе полиомиелита), угольной сажи, разделения на фракции молока и др.

Ультрафильтрация заимствовала у обратного осмоса способы получения мембран, а также во многом подобна ему и по аппаратному исполнению. Отличие заключается в гораздо более высоких требованиях к отводу от мембранной поверхности концентрированного раствора вещества, способного формировать в случае ультрафильтрации гелеобразные слои и малорастворимые осадки. Ультрафильтрация по схеме ведения процесса и параметрам – промежуточное положение между фильтрованием и обратным осмосом.

Ультрафильтрацию в отличие от обратного осмоса используют для разделения систем, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя. Например, для водных растворов принимают, что ультрафильтрация применима тогда, когда хотя бы один из компонентов системы имеет молекулярную массу от 500 и больше.

Движущей силой ультрафильтрации является разность давлений по обе стороны мембраны. Обычно ультрафильтрацию проводят при сравнительно невысоких давлениях: 0,3–1 МПа. В случае ультрафильтрации значительно повышается роль внешних факторов. Так, в зависимости от условий (давление, температура, интенсивность турбулизации, состав растворителя и т.д.) на одной и той же мембране можно добиться полного разделения веществ, невозможного при другом сочетании параметров.

**Микрофильтрация** (размеры пор 500–20000 Å, рабочее давление от 0,01 до 0,2 МПа) используется для отделения некоторых вирусов и бактерий, тонкодисперсных пигментов, пыли активных углей, асбеста, красителей, разделения водомасляных эмульсий и т.п.

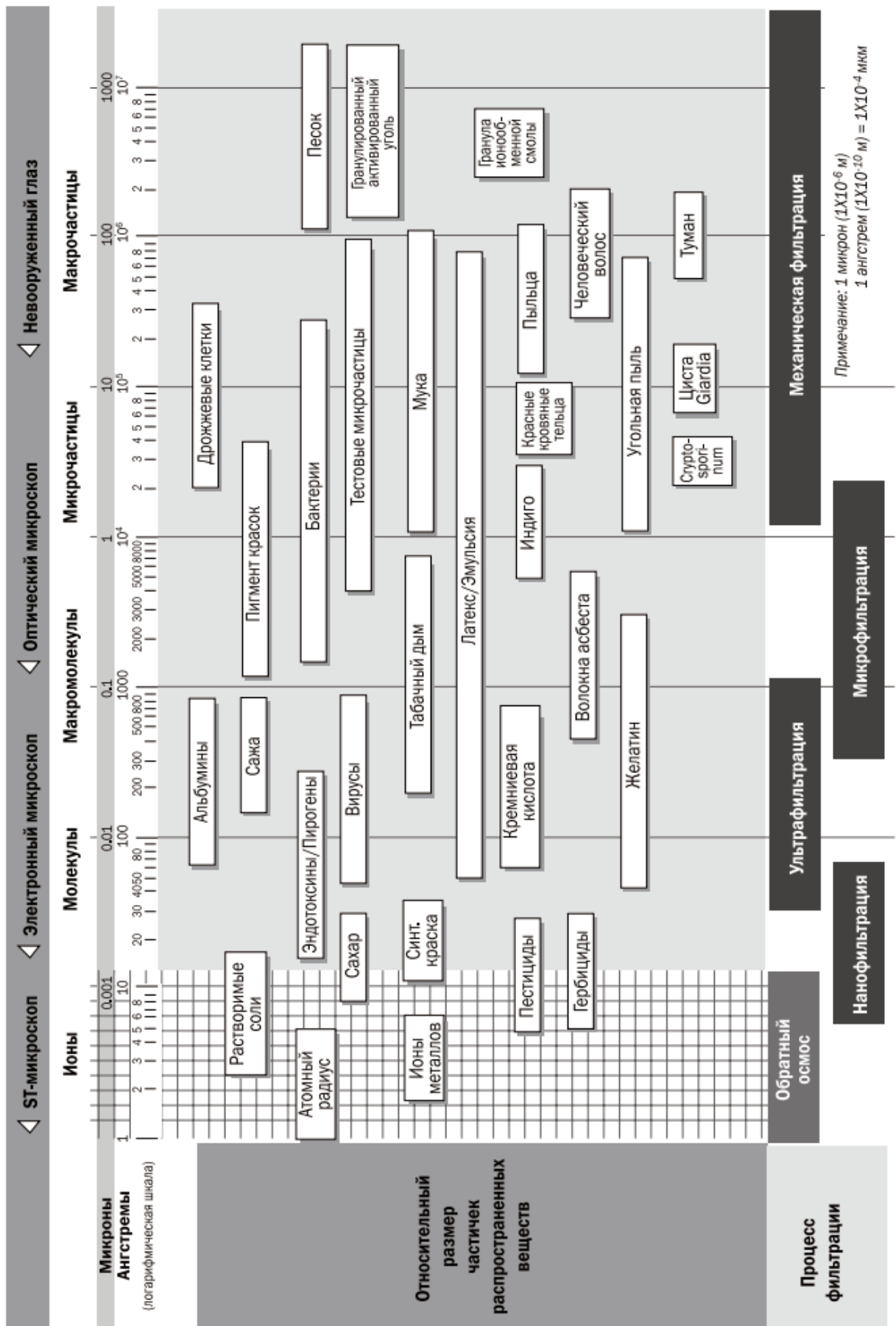


Рис. 1.3. Фильтрующая способность мембранных аппаратов.

Определяющими при реализации мембранных методов являются разработка и изготовление полупроницаемых мембран, отвечающих следующим основным требованиям:

- высокая разделяющая способность (селективность),
- высокая удельная производительность (проницаемость),
- химическая стойкость к действию компонентов разделяемой системы,
- неизменность характеристик в процессе эксплуатации,
- достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа, транспортирования и хранения мембран,
- низкая стоимость.

В настоящее время на рынке есть мембраны двух основных типов, изготавливаемые из ацетилцеллюлозы (смесь моно-, ди- и триацетата) и ароматических полиамидов.

Для *ацетилцеллюлозных мембран* характерна высокая удельная производительность. По форме мембраны подразделяются на трубчатые, листовые (спирально свернутые) и выполненные в виде полых волокон.

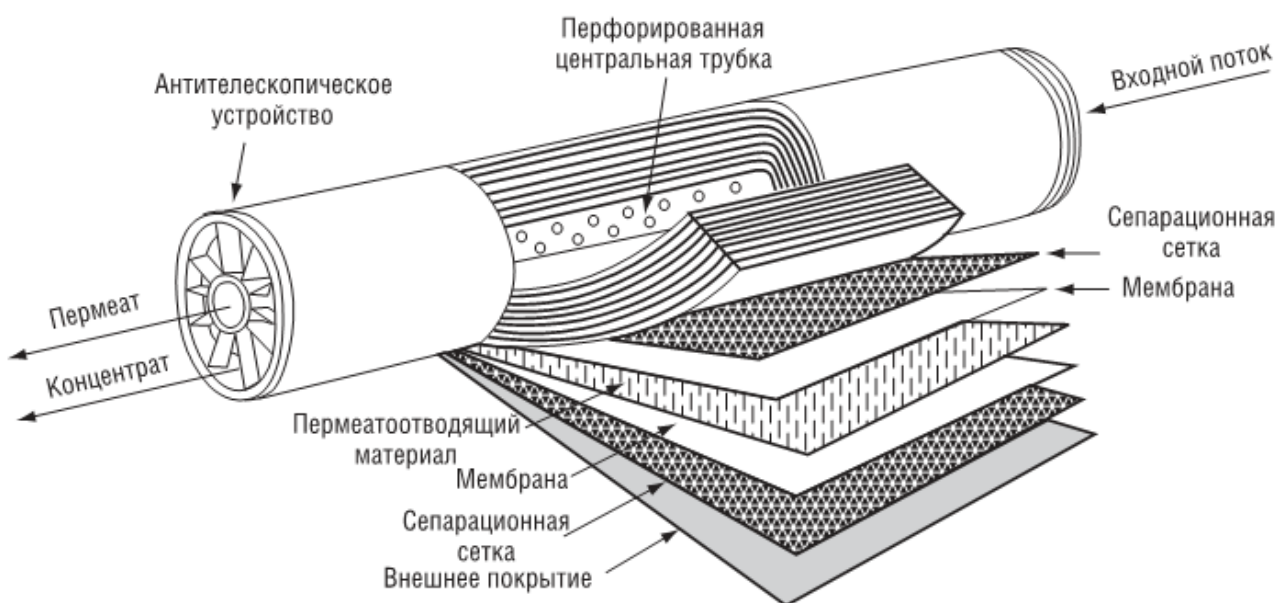
*Полиамидные мембраны* имеют более низкую удельную производительность. Их выпускают в виде рулонных элементов, что позволяет обеспечить максимальную площадь поверхности на единицу объема, которая примерно в 15 раз больше, чем у элементов в плоских конструкциях.

Важно отметить: полиамидные мембраны очень устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает большую долговечность их по сравнению с ацетилцеллюлозными мембранами, гидролиз которых неизбежен, хотя и может быть сведен к минимуму, если строго контролировать значение pH и температуру.

Есть также мембраны, предназначенные специально для обработки морской воды. Изготовленные из тех же полимеров, они имеют более плотную структуру, позволяющую им обессоливать в одну стадию растворы, подобные морской воде и содержащие несколько десятков граммов солей в 1 л. С 1975 г. применение полиамидных мембран послужило толчком для создания ряда промышленных установок для получения деминерализованной воды. Современные обратноосмотические мембраны – композитные – состоят из нескольких слоев. Общая толщина – 10–150 мкм, причем толщина слоя, определяющего селективность мембраны, не более 1 мкм.

Аппараты для осуществления баромембранных процессов должны иметь большую поверхность мембран в единице объема аппарата и быть простыми в сборке и монтаже ввиду необходимости периодической смены мембран. При движении по секциям и элементам аппарата жидкость должна равномерно распределяться над мембранной поверхностью и иметь достаточно высокую скорость течения для уменьшения влияния концентрационной поляризации. Перепад давления в аппарате должен быть, по возможности, небольшим.

Конструкция мембранного элемента приведена на рис. 1.4.



**Рис. 1.4.** Конструкция мембранного элемента  
(зд. пермеат – фильтрат)

При работе мембранных установок происходит постепенное снижение их производительности, обусловленное загрязнением мембран, образовавшимся на поверхности отложениями малорастворимых солей и микрочастиц. Плотные осадки на поверхности мембран создают барьер, препятствующий подводу обрабатываемой воды к полупроницаемой мембране, уменьшая фильтрующую поверхность и приводя к снижению производительности мембран. Поэтому периодически осуществляют *регенерацию* (отмывку отложений) мембран.

## **Преимущества и недостатки ионообменного и баромембранных методов**

### ***Баромембранные методы***

#### **Преимущества:**

- очень высокое качество получаемой воды, которое обусловлено весьма «мягкими» с физико-химической точки зрения условиями проведения процесса;
- неограниченная производительность (путем набора стандартных модулей и блоков) и – одновременно – небольшие габариты;
- отношение: производительность/габариты – лучшее по сравнению с другими методами обессоливания – дистилляцией, ионообменом, электродиализом;
- относительно низкие эксплуатационные расходы;
- малый расход ингибиторов отложений и реагентов для отмывки отложений на мембранах;
- низкая энергоемкость (процесс осуществляется без фазовых переходов, и, следовательно, энергия требуется лишь для создания градиента давления и рециркуляции раствора);

- возможность почти во всех случаях сброса концентрата в канализацию (в окружающую среду) без обработки.

#### Недостатки:

- необходима тщательная подготовка воды для обеспечения большой производительности мембран и длительного срока их службы;
- большой объем сбрасываемого концентрата (с учетом компоновочных решений расход пермеата (фильтрата) может составить 75–80% исходной воды, концентрат – 20–25%) и, следовательно, значительный расход исходной воды;
- большие капитальные затраты;
- желателен непрерывный режим работы установок.

### *Ионообменный метод*

#### Преимущества:

- возможность получения воды очень высокого качества (многоступенчатые установки), в том числе для котлов любого давления и промывки печатных плат электронного оборудования;
- способность работать при резко меняющихся параметрах питающей воды;
- небольшие капитальные и энергозатраты;
- небольшой объем воды на собственные нужды, особенно у противоточных фильтров;

#### Недостатки:

- относительно большой расход реагентов, особенно у натрий-катионитных фильтров;
- эксплуатационные расходы увеличиваются пропорционально солесодержанию исходной воды и при необходимости уменьшать предел обессоливания обработанной воды;
- в зависимости от качества исходной воды требуется подготовка – иногда весьма сложная;
- необходима обработка сточных вод и сложности с их сбросом.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

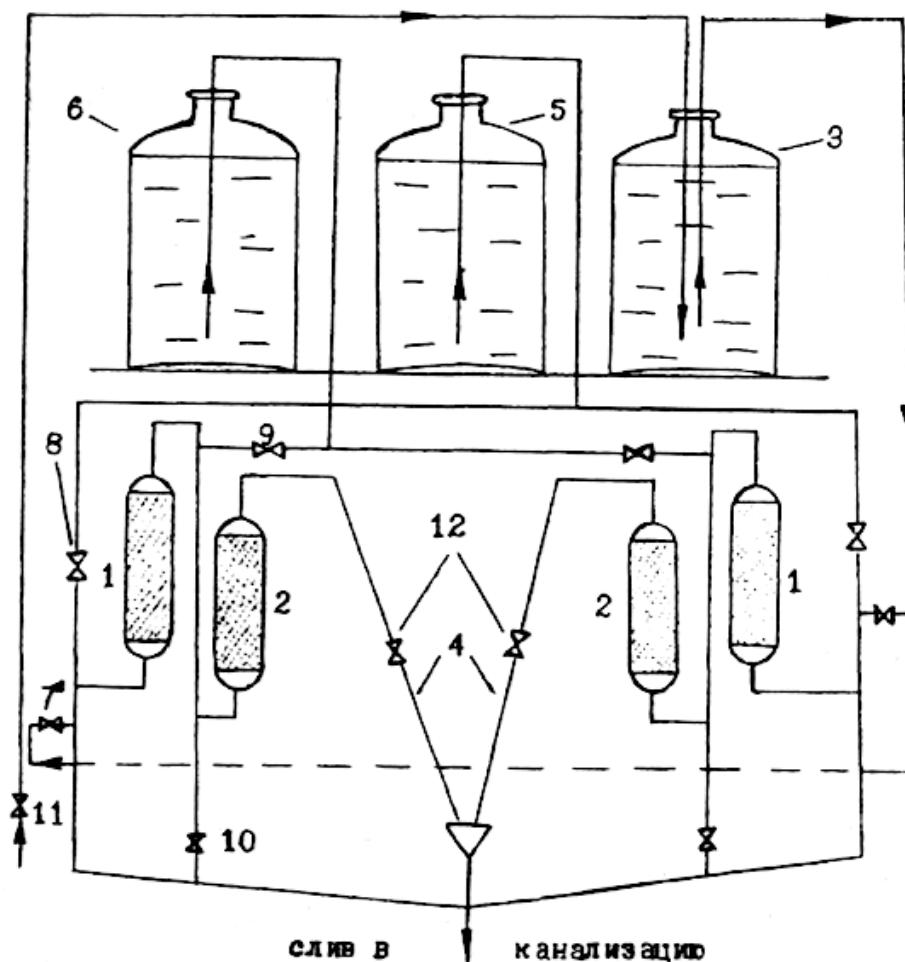
### 2.1. Методика ионообменной очистки воды

Схема установки для ионообменной очистки приведена на рис. 2.1. Обессоливание воды производится на катионитном 1 и анионитном 2 фильтрах, куда вода поступает последовательно с заданной скоростью из бачка 3, заполненного водопроводной водой. Площадь фильтра  $8 \text{ см}^2$ , средний диаметр зерен смолы  $0,5 \text{ мм}$ , высота слоя ионита на одной установке –  $20 \text{ см}$ , на другой –  $10 \text{ см}$ .

С помощью пробоотборника 4 проводится отбор проб для определения жесткости воды.

Бачок 5 заполнен 3% раствором соляной кислоты для регенерации катионита, а бачок 6 – 5% раствором щелочи для регенерации анионита. Вода для промывки регенерированных ионитов от щелочи и кислоты поступает тем же путем, что и исходная вода.

Схема предусматривает слив и удаление сливной воды в канализацию.



**Рис. 2.1.** Схема установки ионообменной очистки воды  
1 – катионит, 2 – анионит, 3 – бачок с водой, 4 – пробоотборник,  
5 – бачок с 3% HCl, 6 – бачок с 5% р-ром KOH,  
7,8,9,10 – краны, 11 – кран водопроводной воды, 12 – зажим.

### Методика проведения работы

Отбирают 2 пробы по 100 мл водопроводной воды для анализа ее карбонатной и общей жесткости.

Заполняют бачок 3 водопроводной водой до верхнего уровня. Регулируя кран 12, устанавливают заданную преподавателем скорость пропускания воды через ионит. Определение проводят с помощью мерного цилиндра и секундомера. После установления заданной скорости отбирают 200 мл воды. Половина отобранной пробы анализируется на общую жесткость, а другая половина – на карбонатную жесткость.

Результаты эксперимента сводят в табл. 2.1.

Эффективность применяемых для умягчения методов характеризуется степенью умягчения воды  $\eta$ , определяемой отношением жесткости воды (общей, карбонатной, некарбонатной) после умягчения к жесткости исходной воды:

$$\eta_o = \frac{J_o}{J_{o,исх}} \text{ или } \eta_k = \frac{J_k}{J_{k,исх}} \text{ и } \eta_n = \frac{J_n}{J_{n,исх}}$$

где  $\eta_o$ ,  $\eta_k$ ,  $\eta_n$  – степени умягчения для общей, карбонатной и некарбонатной жесткости воды соответственно.

**Таблица 2.1. Результаты эксперимента по ионообменной очистке воды**

№	Время отбора пробы, мин	$\omega$ , м/ч	$J_o$ , ммоль/л	$J_k$ , ммоль/л	$J_n$ , ммоль/л	Степень умягчения		
						$\eta_o$	$\eta_k$	$\eta_n$

### 2.2. Методика баромембранной очистки воды

Схема установки для определения эффективности баромембранной очистки водопроводной воды в зависимости от ее гидростатического давления приведена на рис. 2.2.

### Методика проведения работы

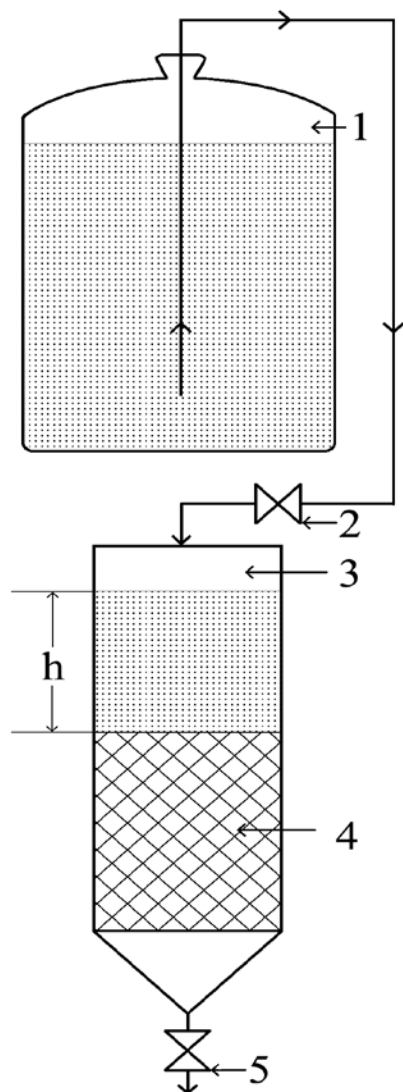
Заполняют бачок 1 водопроводной водой до верхнего уровня. Устанавливают с помощью кранов 2 и 5 постоянный уровень воды над мембранным фильтром. Значения уровня  $h$ , определяющего гидростатический набор воды, задаются преподавателем.

Отбирают 200 мл фильтрата, определяя с помощью секундомера объемную скорость протекания воды через мембранный фильтр. 100 мл отобранного фильтрата анализируют на общую жесткость, оставшиеся 100 мл – на карбонатную жесткость.

Результаты эксперимента для различных уровней сводят в табл. 2.2.

**Таблица 2.2. Результаты баромембранной очистки воды.**

№	h, см	P <sub>ст</sub> , Па	$\omega$ , м <sup>3</sup> /ч	Ж <sub>о</sub> , ммоль/л	Ж <sub>к</sub> , ммоль/л	Ж <sub>н</sub> , ммоль/л	Степень умягчения		
							$\eta_o$	$\eta_k$	$\eta_n$



**Рис. 2.2.** Схема установки баромембранной очистки воды

- 1 – бачок с водой;
- 2, 5 – краны;
- 3 – мерный цилиндр;
- 4 – мембранный фильтр.

### 2.3. Методики определения жесткости

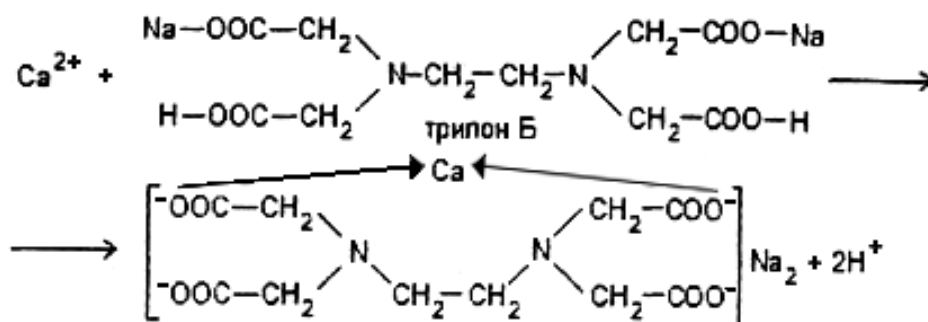
Жесткость воды можно определить комплексометрическим, кондуктометрическим, весовым и объемным способами.

В данной работе общая жесткость воды определяется комплексометрическим и кондуктометрическим методами.

#### Комплексометрический метод определения жесткости воды

Этот метод основан на связывании ионов кальция и магния трилоном Б в комплексные соединения.





Для выполнения анализа в коническую колбу емкостью 250 см<sup>3</sup> помещают 100 мл исследуемой воды, добавляют 5 мл аммиачного буфера, 6–7 капель индикатора хромогена черного и медленно титруют 0,1 М раствором трилона Б до перехода розово-малиновой окраски в серовато синюю. Появление синего окрашивания свидетельствует об отсутствии ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в растворе, т.е. полном связывании их трилоном Б.

Общую жесткость воды определяют по формуле:

$$\mathcal{J}_o = \frac{M \cdot V \cdot 1000}{V_1}, \text{ ммоль/л} \quad (1)$$

где  $M$  – молярность титранта, моль/л

$V$  – количество титранта, пошедшего на титрование, мл

$V_1$  – объем пробы, мл

Карбонатную жесткость определяют по результатам титрования 100 мл анализируемой воды 0,1 М раствором HCl с индикатором метиловым оранжевым до перехода окраски в розовую. Жесткость (ммоль/л) рассчитывают по формуле (1).

Некарбонатную жесткость определяют по разности между общей и карбонатной жесткостью:

$$\mathcal{J}_н = \mathcal{J}_o - \mathcal{J}_к$$

### Кондуктометрический метод определения жесткости воды

Анализ жесткости воды проводят на кондуктометре Анион 4120 (рис. 2.3)

лабораторный кондуктометр/концентратомер  
УЭП/ $C_{\text{sal}} + ^\circ\text{C}$

#### **АНИОН 4120**



*Рис. 2.3.*

Лабораторный кондуктометр АНИОН 4120 имеет один кондуктометрический и один температурный канал.

Результаты измерений могут быть представлены в величинах удельной электропроводимости (мСм/см, мкСм/см), или в единицах содержания (г/л, мг/л) в пересчете на произвольный электролит из списка 30 наименований солей и оснований.

Режим автоматической температурной компенсации (АТК) для приведения результатов измерений к  $20^\circ\text{C}$  или к  $25^\circ\text{C}$  и специальное схемное решение датчика позволяют быстро получить характерные для кондуктометрии характеристики растворов.

#### **Определение УЭП воды с помощью кондуктометра Анион 4120**

1. Включить прибор в сеть и прогреть его 5 минут. Измерение УЭП проводить в режиме АТК.
2. Промыть ДКВ (датчик комбинированный выносной) и ячейку дистиллированной водой. Просушить их фильтровальной бумагой.
3. Налить в ячейку анализируемую пробу воды и опустить в нее ДКВ. В процессе работы следить за тем, чтобы расстояние между ДКВ и стенками ячейки было не менее 1 см.
4. Снять показания УЭП с экрана прибора.

#### **Анализ общей жесткости воды**

К 100 мл анализируемой воды добавляют порциями по 0,5 мл 10 мл 0,1N раствора трилона Б. После добавления каждой порции титранта измеряют УЭП воды. Значения УЭП записывают в табл. 2.3.

**Таблица 2.3. Результаты анализа общей жесткости воды**

$V_{\text{T}}$ , мл	
УЭП, мкСм/см	

По данным табл. 2.2 строят кривую кондуктометрического титрования  $УЭП=f(V_T)$ . Графической обработкой полученной кривой находят УЭП, соответствующую общей жесткости воды. Полученные значения УЭП переводят в величины жесткости воды с помощью справочных данных или экспериментальной градуировочной кривой зависимости общей жесткости воды от ее УЭП.

#### **Анализ карбонатной жесткости воды.**

К 100 мл анализируемой воды добавляют порциями по 0,2 мл 4 мл 0,1N раствора HCl, каждый раз определяя УЭП. Затем находят карбонатную жесткость воды, используя градуировочную кривую, связывающую  $Ж_k$  воды с ее УЭП.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
2. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л., 1980. – 152 с.
3. Кутепов А.М. Общая химическая технология: Учеб. для вузов/А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – 3-е изд., перераб. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 528 с.

# **УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ ИОНООБМЕННЫМ И БАРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ**

Юрий Павлович Клапшин

*Электронное учебно-методическое пособие*

Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского»