

PURE WATER

V. A. SHAPOSHNIK

How to obtain pure water? How to measure water properties using an alkaline solution? Which methods of production of ultra pure water are applied at the moment and which methods are promising in future? All these questions are discussed in this paper.

Как получить чистую воду? Как измерить свойства воды, используя для этого раствор щелочи? Какие методы получения ультрачистой воды применяются в настоящее время и какие наиболее перспективны в будущем? Эти вопросы обсуждаются в статье.

ЧИСТАЯ ВОДА

В. А. ШАПОШНИК

Воронежский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Одной из глобальных проблем человечества является дефицит пресной воды. Дистилляция, а затем и мембранные методы позволили принципиально решить эту задачу. Проблема получения предельно чистой воды первоначально появилась в связи с необходимостью измерения ее физико-химических свойств. Ф. Кольрауш и А. Хейдвайллер провели последовательно 45 вакуумных дистилляций в посуде из старого йенского стекла и получили предельную для этого метода чистоту воды [1], которую авторы учебников по физической химии долгое время принимали за эталон. Внимательное чтение статьи позволило сделать вывод, что Ф. Кольрауш и А. Хейдвайллер никогда не считали, что получили предельно чистую воду. Используя термодинамические законы и экспериментальные величины температурной зависимости электропроводности и теплоты диссоциации, они рассчитали параметры предельно чистой воды, дав пример блестящего синтеза теории и эксперимента при исследовании. Название данной статьи повторяет название статьи Ф. Кольрауша и А. Хейвайллера ("Über reines Wasser") в память об этой выдающейся работе [1].

В середине нашего столетия впервые удалось получить ультрачистую воду методом ионного обмена. Значение этого научного достижения трудно переоценить, так как оно открыло новые возможности для развития полупроводниковых приборов, а затем и для создания интегральных схем, получения воды для теплообмена в ядерных реакторах и получения особо чистых химических веществ. Так как технология интегральных схем включает множество стадий химической обработки, то информационная емкость зависит непосредственно от чистоты воды, применяемой для их отмывки. Сочетание глубокого обессоливания с адсорбцией органических примесей воды активированными углями или макропористыми анионообменниками позволило получить ультрачистую воду, удовлетворяющую потребности электронной техники. Казалось, что ионообменная технология окончательно решила эту проблему, однако выяснилось, что ионообменные установки являются экологическими бумерангами в связи с необходимостью химической регенерации ионообменных смол и нестехиометричностью этого процесса [2]. Поиск альтернативного решения привел к разработке мембранных методов опреснения и глубокой очистки природных вод.

КАК ПОЛУЧИТЬ ЧИСТУЮ ВОДУ И ИЗМЕРИТЬ ЕЕ СВОЙСТВА

Первый метод опреснения соленых вод был результатом наблюдений за явлениями природы и их анализа. Аристотель (IV век до н.э.) описал в “Метеорологике” испарение с поверхности соленой воды и получение пресной воды при ее конденсации. Плиний Старший (I век до н.э.) писал об использовании руна для получения пресной воды. Руно при нагревании его солнцем поглощает пары воды, а ночью они конденсируются. Этот процесс применялся римлянами для получения питьевой воды на морских судах. Первые попытки применить огонь для нагревания воды до кипения с последующей конденсацией пара относятся к IV веку н.э. Метод получил название “дистилляция” (от лат. *destillatio* – капание).

После того как разработали методы измерения электрических свойств, было установлено, что более чистой воде соответствует большая величина удельного электрического сопротивления. Это дало возможность контролировать качество воды, полученной при дистилляции. Ф. Кольрауш проанализировал результаты предшествующих экспериментов и пришел к выводу, что величину удельного электрического сопротивления воды снижает ее контакт со стеклянной посудой и углекислым газом из атмосферы. В экспериментах, выполненных им с А. Хейдвайллером, вода предварительно подвергалась очистке предложенным В. Нернстом методом вымораживания (рис. 1). Очищенная таким методом вода имела удельное электрическое сопротивление 0,95 МОм · см. Ее помещали в колбу (1). Колба была соединена трубкой с отводом (2) для вакуумного ртутного насоса, а справа был расположен приемник для чистой воды (3). После создания в установке вакуума колбу нагревали теплой водой до 52°C, а

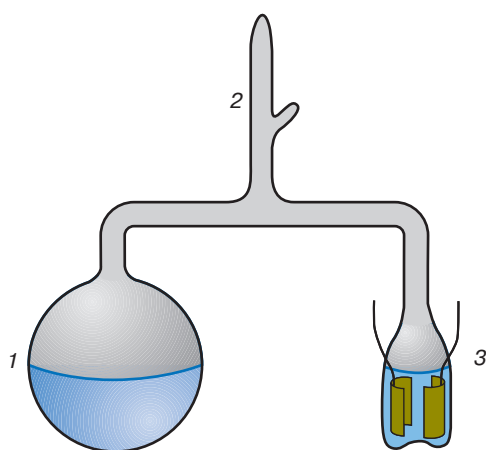


Рис. 1. Установка Ф. Кольрауша для получения чистой воды многократной вакуумной дистилляцией [1]

приемник охлаждали льдом и солью до -5°C . Под вакуумом вода кипела в колбе, а пары конденсировались в трубке и приемнике. Измерительные электроды были помещены непосредственно в установке. Этим методом они получили воду с удельным электрическим сопротивлением 23,8 МОм · см при 18°C и 16,4 МОм · см при 25°C . Удивительно, что Ф. Кольрауш и А. Хейдвайллер не надеялись достичь полюс чистоты и поставили задачу измерить характеристики идеальной воды без ее полной очистки. Для этого они использовали термодинамическую зависимость константы диссоциации от температуры, измеренную ими температурную зависимость удельной электропроводности воды от температуры и экспериментально определенную Томсеном величину теплоты нейтрализации.

Измерение электрического сопротивления R дает возможность рассчитать удельное электрическое сопротивление ρ или величину удельной электропроводности κ :

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\kappa S}, \quad (1)$$

где l – расстояние между электродами, S – площадь электрода. Удельная электропроводность связана по определению с величиной эквивалентной электропроводности (Λ)

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}, \quad (2)$$

где c – концентрация, г · экв/см³. Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса, степень диссоциации слабого электролита α определяется отношением эквивалентной электропроводности при данной концентрации Λ к эквивалентной электропроводности Λ_{∞} при бесконечном разбавлении

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}. \quad (3)$$

Эквивалентная электропроводность воды при бесконечном разбавлении вычисляется как сумма эквивалентных электропроводностей водородных и гидроксильных ионов, определенных при измерении электропроводностей кислоты и основания, так как разбавление воды водой не может привести к ее полной диссоциации.

Закон разбавления В. Оствальда дает возможность рассчитать по известной степени диссоциации константу диссоциации или, наоборот,

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (4)$$

Константа диссоциации воды по определению:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}. \quad (5)$$

Учитывая малую степень диссоциации воды, можно принять концентрацию молекул воды постоянной и ввести константу ионного произведения воды K_w

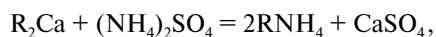
$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (6)$$

Найдя независимый способ измерения константы диссоциации, Ф. Кольрауш и А. Хейдвайллер рассчитали по уравнениям (1–6) удельное электросопротивление воды $26,4 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ и удельную электропроводность воды $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 18°C . Сравнение полученных величин с найденными при измерении предельно очищенной вакуумной дистилляцией воды показало, что им удалось очистить воду только на 90%. Сам прием определения свойств воды без ее полной очистки и, более того, даже в водных растворах кислот или оснований высокой концентрации получил распространение. Наиболее точные величины удельных электропроводностей и электросопротивления, эквивалентной электропроводности, степени диссоциации, константы ионного произведения воды и константы диссоциации были получены Г. Харнедом и В. Хаммером потенциометрическим методом при измерении электродвижущей силы элемента, состоящего из водородного и хлорсеребряного электродов, помещенных в раствор хлорида и гидроксида калия, практически полностью диссоциированных в воде. Используя ячейку без жидкостного соединения, авторы устранили один из главных источников систематических ошибок, присущих более ранним работам. Это позволило им найти ионное произведение воды, принятое в качестве наиболее точной величины:

$$K_w^o = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (1,008 \pm 0,001) \cdot 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C}).$$

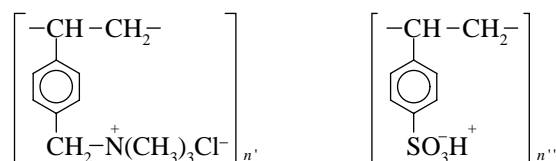
ИОНООБМЕННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАЧИСТОЙ ВОДЫ

Одним из недостатков метода дистилляции является то, что основное вещество (вода) отделяется от примесей (минеральные ионы, гуминовые вещества, вымытые водой из почв). Поэтому более эффективными и рентабельными являются методы, в которых примеси отделяются от основного вещества. К числу таких методов относится ионный обмен. Явление ионного обмена — одно из самых распространенных в природе. Об этом свидетельствует тот факт, что оно было открыто при исследовании поглощательной способности почв. В 1845 году почвовед Г. Томсон заказал фармацевту И. Спенсу провести исследования поглощения почвой сульфата аммония, применявшегося в то время в качестве удобрения. К удивлению Томсона и Спенса, на выходе из колонки, в которую была помещена почва, был обнаружен не сульфат аммония, а сульфат кальция. В настоящее время такую реакцию обмена можно записать уравнением



где R — структурная единица макромолекулярной матрицы алюмосиликатов почвы, являющихся природными катионообменниками. Этот результат Томсон сообщил в 1848 году агрохимику Уэю. Уэй проверил эксперименты и принял решение опубликовать вывод о наличии обмена в почве ионов кальция на ионы аммония и объяснить механизм функционирования минеральных удобрений. В 1850 году в одном номере “Journal of Royal Agriculture Society of England” были опубликованы статьи Г. Томсона и Д. Уэя. В дальнейшем геохимики установили, что многие природные минералы и породы способны к обмену катионами с раствором. Результатом этих исследований стало применение природных ионообменников для очистки растворов.

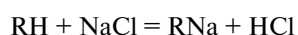
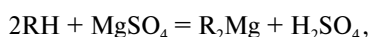
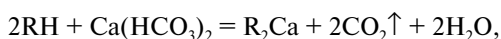
Развитие метода ионного обмена — интересная страница истории науки [3]. В 1935 году английские исследователи Б. Адамс и Е. Холмс занимались измерением поглощательной способности природных ионообменников. В перерыве между экспериментами они слушали записи музыки на граммофонной пластинке. Пластинка разбилась, и исследователям пришла в голову мысль измерить ее обменную емкость. Пластинка имела большую емкость, чем все известные материалы. Пластинка была изготовлена из фенолформальдегидной смолы, и уже в 1938 году в Германии фирмой “Фарбениндустри” было организовано крупномасштабное производство синтетических ионообменников поликонденсационного типа, которые нашли применение в первую очередь для очистки воды. В 1935 году Г. Штаудингер синтезировал трехмерный, сетчатый полистирол (Нобелевская премия 1953 года). В 1942 году сульфированием полистирола Д’Аделио получил катионообменник, а Мак-Барни аминированием — анионообменник с высокой обменной емкостью. Рассмотрим элементарные структурные звенья анионообменника и катионообменника полимеризационного типа



Приведенные элементарные звенья показывают, что синтетические ионообменники являются полимерами, в которых на матрице закреплены отрицательные ионы у катионообменников и положительные ионы у анионообменников. Компенсирующие их заряд противоионы подвижны и могут быть обменены.

Получение ультрачистой воды начинается с сорбции активным углем или макропористым анионообменником органических примесей воды. Лучшие результаты по сорбции гуматов и фульватов, попадающих в воду из гумуса почвы, дает последовательное использование слабо- и сильноосновных

макропористых и изопористых анионообменников [4]. Затем для сорбции ионных примесей используют последовательно катионный обмен, анионный обмен и сорбцию смешанным слоем гранулированных катионо- и анионообменников (рис. 2). Катионообменная смола должна находиться в кислой форме (противоионами являются ионы водорода). Реакции катионного обмена приводят к сорбции катионных примесей воды, среди которых наиболее важны катионы кальция и магния, вызывающие жесткость воды. Катионообменные реакции приводят к образованию соответствующих кислот:



Так как продукты катионного обмена являются кислотами, то протекает реакция взаимодействия водородных ионов с гидрокарбонатами, являющимися для многих природных вод основными анионными примесями в воде:



Диоксид углерода (углекислый газ) удаляется после катионного обмена в декарбонизаторе, представляющем собой колонку, заполненную керамическими кольцами, в которую снизу подается воздух. Следующий этап получения чистой воды – анионный обмен:

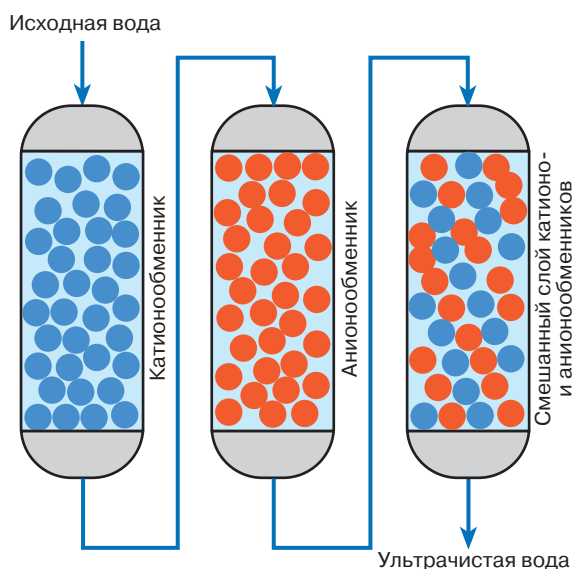
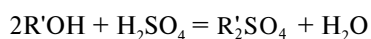
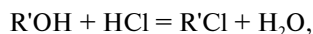


Рис. 2. Основные стадии ионообменной технологии получения ультрачистой воды

Помимо этих анионных примесей сильноосновные анионообменники сорбируют силикаты из природных вод.

Важный шаг в развитии ионного обмена и ионообменной технологии, способствовавший прогрессу микроэлектроники, был сделан в 1951 году почти одновременно А. Ринтсом и Ф. Калером, а также Р. Куниным и Ф. Мак-Джерви, применившими смешанный слой гранулированных ионообменников для получения глубоко обессоленной воды. После последовательной сорбции катионных и анионных примесей преимущественно остается раствор хлорида натрия, который практически полностью сорбируется смешанным слоем



Близость катионо- и анионообменников в смешанном слое и наличие в реакции малодиссоциированного продукта (молекул воды) делают ее практически необратимой.

Не было случайностью, что в одной стране и в одно и то же время были созданы методы глубокой очистки воды смешанным слоем ионообменников и получен первый плоскостной транзистор (У. Шокли, 1951 год, Нобелевская премия в 1956 году), так как без отмывки ультрачистой водой его получить нельзя. Тщательный контроль качества воды показал, что смешанный слой ионообменников при определенной предварительной подготовке и последующем правильном хранении действительно позволяет получить практически полностью очищенную от примесей воду. Удельное электрическое сопротивление дистиллированной воды, полученной сорбцией примесей смешанным слоем ионообменников, отличается менее чем на 0,1 МОм · см от электросопротивления идеальной воды, которое вычислено из ионного произведения воды, измеренного потенциометрически [5].

К сожалению, ионообменная технология производства ультрачистой воды не решила всех проблем. После исчерпания обменной емкости ионообменники необходимо регенерировать, то есть возвращать исходные формы катионообменников (кислую) и анионообменников (основную). Для этого требуется проводить реакции, обратные реакциям ионообменной сорбции. Для регенерации смешанного слоя необходимо сначала разделять его компоненты, после чего пропускать через катионообменную колонку кислоту, а через анионообменную колонку щелочь. Так как сорбированные ионы, например кальций, имеют большее сродство к катионообменнику, чем водородные ионы, то реакции регенерации нестехиометричны и требуют избытка кислот и оснований. В результате масса сбрасываемых в стоки веществ на порядок превышает массу извлекаемых из исходной воды примесей. В этом случае в районе сбросов минерализация растет экспоненциально. При этом исходная вода

увеличивает солесодержание, и в дальнейшем требуется еще большее количество реагентов для регенерации и соответственно увеличивается сброс. Такую систему можно назвать экологическим бумерангом [2].

Выходом из этой критической ситуации является принципиальное совершенствование ионообменного метода глубокой очистки воды созданием на его основе гибридных методов с мембранными и электрохимическими. Рассмотрим конспективно один из вариантов сочетания ионообменных и электромембранных методов получения ультрачистой воды. После обязательной для каждого метода предварительной очистки природной воды фильтрованием и микрофильтрацией очищенная вода поступает на установки обратного осмоса, где очищается не только от 90% минеральных примесей, но и от органических веществ, растворенных в воде. Удельное электросопротивление воды, обработанной методом обратного осмоса, лежит в интервале 0,03–0,07 МОм · см. После этого вода поступает в электродиализатор с ионообменными мембранами, гранулами и сетками, откуда вытекает деминерализованная вода с удельным электросопротивлением не менее 1 МОм · см [6]. Финишная очистка воды может быть проведена электродиализом с заполнением межмембранного пространства смешанным слоем гранулированных ионообменников, позволяющим получить ультрачистую воду [7]. Отличием этого метода является равенство массы веществ, попадающих в стоки, и массы веществ, извлекаемых при ее очистке. Ближайшее будущее потребует увеличения

производства ультрачистой воды в связи с развитием электронной промышленности, производства особо чистых веществ и использованием чистой воды в ядерных реакторах. Экологические промахи в этой технологии совершенно недопустимы, поэтому в будущем столетии необходимо превращение мембрано-сорбционного метода в крупномасштабную экономичную и экологичную технологию производства ультрачистой воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kohlrausch F., Heydweiller A. // *Ztschr. phys. Chem.* 1894. Bd. 14. S. 317–330.
2. Шапошник В.А., Мазо А.А., Фрёлых П. // *Успехи химии.* 1991. Т. 60, вып. 11. С. 2469–2483.
3. Шапошник В.А. // *Журн. аналит. химии.* 1992. Т. 47, вып. 1. С. 152–158.
4. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионами. М.: Химия, 1980. 256 с.
5. Light T.S. // *Anal. Chem.* 1984. Vol. 56. P. 1138–1142.
6. Шапошник В.А., Стрыгина И.П., Зубец Н.Н., Милль Б.Е. // *Журн. прикл. химии.* 1991. Т. 64, № 9. С. 1942–1946.
7. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1989. 175 с.

* * *

Владимир Алексеевич Шапошник, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета. Область научных интересов: мембранные процессы, ионный обмен, аналитическая химия, история и философия науки. Автор одной монографии и более 380 научных статей.