

纯化水与超纯水的制备原理

摘要 这是一篇关于水的纯化和超纯水制备的综述。介绍了各种纯化某些新近的进展。包括蒸馏法、离子交换法、电渗析法和反渗透法等

关键词 水的纯化 超纯水 离子交换 电渗析 反渗透

一、天然水中通常含有五种杂质:

- 1、电解质,包括带电粒子,常见的阳离子有 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 等;阴离子有 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HSiO_3^-$ 等;
- 2、有机物质,如:有机酸、农药、烃类、醇类和酯类等;
- 3、颗粒物;
- 4、微生物;
- 5、溶解气体,包括: N_2 、 O_2 、 Cl_2 、 H_2S 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 等;

所谓水的纯化,就是要去掉这些杂质。杂质去的越彻底,水质也就越纯净。

国家标准:有饮用纯净水(GB17323)、分析实验室用水^[2](GB6682—92)和电子级水^[3](GB/T11446.1-1997)的技术指标。

二、水的纯化方法

1、蒸馏法,按蒸馏器皿可分为玻璃、石英蒸馏器,金属材质的有铜、不锈钢和白金蒸馏器等。按蒸馏次数可分为一次、二次和多次蒸馏法。此外,为了去掉一些特出的杂质,还需采取一些特殊的措施。例如预先加入一些高锰酸钾可除去易氧化物;加入少许磷酸可除去三价铁;加入少许不挥发酸可制取无氨水等。蒸馏水可以满足普通分析实验室的用水要求。由于很难排除二氧化碳的溶入。所以水的电阻率是很低的,达不到 $M\Omega$ 级。不能满足许多新技术的需要。

2、离子交换法,主要有两种制备方式:

A. 复床式,即按阳床—阴床—阳床—阴床—混合床的方式连接并生产去离子水;早期多采用这种方式,便于树脂再生。

B. 混床式(2-5级串联不等),混床去离子的效果好。但再生不方便。

离子交换法可以获得十几 $M\Omega$ 的去离子水。但有机物无法去掉,TOC和COD值往往比原水还高。这是因为树脂不好,或是树脂的预处理不彻底,树脂中所含的低聚物、单体、添加剂等没有除尽,或树脂不稳定,不断地释放出分解产物。这一切都将以TOC或COD指标的形式表现出来。例如,当自来水的COD值为 $2mg/L$ 时,经过去离子处理得到的去离子水的COD值常在 $5-10mg/L$ 之间。当然,在使用好树脂时会得到好结果,否则就无法制备超纯水了。

结垢是影响锅炉寿命的主要因素,因此锅炉对水质的要求比较高。低压和中压锅炉对水质要求稍低而高压锅炉对水质要求非常高。凡能导致锅炉、给水系统及其他热力设备腐蚀、结垢及引起汽水共腾现象,使离子交换树脂中毒的杂质如溶解氧、可溶性二氧化硅、铁以及余氯等都应大部分或全部除去。在锅炉水处理中,锅炉补充水的离子交换水处理是最基本和最重要的水处理方法,但离子交换树脂失效后必须加碱或加酸进行还原,要产生大量的酸碱废水,直接外排不但污染环境,而且费用高昂。

3、电渗析法,产生于1950年^[4],由于其能耗低,常作为离子交换法的前处理步骤。它在外加直流电场作用下,利用阴阳离子交换膜分别选择性的允许阴阳离子透过,使一部分离子透过离子交换膜迁移到另一部分水中去,从而使一部分水纯化,另一部分水浓缩。这就是电渗析的原理。电渗析是常用的脱盐技术之一。产出水的纯度能满足一写工业用水的需要。例如,用电阻率为 $1.6K\Omega\cdot cm(25^\circ C)$ 的原水可以获得 $1.03M\Omega\cdot cm(25^\circ C)$ 的产出水。换言之,原水的总硬度为 $77mg/L$ 时产出水的总硬度则为 $10mg/L$ 。

4、反渗透法^[5]，目前它是一种应用最广的脱盐技术。反渗透膜虽在 1977 年就有了，但其规模化生产和广泛用于脱盐却是近几年的事情。反渗透膜能去除无机盐、有机物（分子量 >500）、细菌、热源、病毒、悬浊物（粒径>0.1μm）等。产出水的电阻率能较原水的电阻率升高近 10 倍。反渗透膜对杂质的去除能力见表：

表 1、反渗透膜对杂质的去除能力

离子	去除率 (%)	离子	去除率 (%)	离子	去除率 (%)
Mn ⁺²	96-99	SO ₄ ⁻²	90-99	NO ₃ ⁻	50-75
Al ³⁺	95-99	CO ₃ ⁻²	80-95	BO ₂ ⁻	30-50
Ca ²⁺	92-99	PO ₄ ³⁺ , HPO ₄ ²⁻ H ₂ PO ₄ ⁻	90-99	微粒	99
MG ²⁺	92-99	F ⁻	65-95	细菌	99
Na ⁺	75-95	HCO ₃ ⁻	80-95	有机物（分子量 >300）	99
K ⁺	75-93	Cl ⁻	80-95		
NH ₄ ⁺	70-90	SiO ₂	75-90		

常用的反渗透膜有：醋酸纤维素膜，聚酰胺膜和聚砜膜等。膜的孔径为 0.0001-0.001μm。反渗透的动力依赖于压力差（10-100 大气压）。去除杂质的能力由膜的性能好坏和进出水比例决定。进出水的比例一般控制为 10：6 或 10：7 左右。这样杂质的去除率应在 95-99.7% 之间。例如，原水的电阻率为 1.6 KΩ·cm(25℃)时，产出水的电阻率约为 14 KΩ·cm。这样的水现在大家都管它叫纯净水，也就是市场上出售的饮用纯净水。

三、制备超纯水的方法

传统的纯水方法不能制备出超纯水，化学意义上纯水（液态的H₂O）的理论电导率为 18.3MΩ·cm。人们生产的纯水是达不到理论值的，但 18MΩ·cm似乎是可以达到的，对于这种水，有的称为高纯水有的称为超纯水，目前还没有系统的定义。也没有划分等级界限，从商业观点看叫超纯水似乎比高纯水更好听一些。笔者以为还是看电导率指标更准确一些。

现在制备超纯水的方法是将各种纯化水的新技术科学地结合起来，不仅能生产超纯水。而且变得非常容易。自来水进去超纯水出来，非常方便。而且使用寿命也越来越长。

超纯水器制备超纯水的原理和步骤大体如下：

- 1、原水：可用自来水或普通蒸馏水或普通去离子水作原水。
- 2、机械过滤：通过砂芯滤板和纤维柱滤除机械杂质，如铁锈和其他悬浮物等。
- 3、活性炭过滤：活性炭是广谱吸附剂，可吸附气体成分，如水中的余氯等；吸附细菌和某些过渡金属等。氯气能损害反渗透膜，因此应力求除尽。
- 4、反渗透膜过滤：可滤除 95%以上的电解质和大分子化合物，包括胶体微粒和病毒等。由于绝大多数离子的去除，使离子交换柱的使用寿命大大延长。
- 5、紫外线消解：借助于短波（180nm-254nm）紫外线照射分解水中的不易被活性炭吸附的小有机化合物，如甲醇、乙醇等，使其转变成CO₂和水，以降低TOC的指标。
- 6、离子交换单元：已知混合离子交换床是除去水中离子的决定性手段。借助于多级混床获得超纯水也并不困难。但水的 TOC 指标主要来自树脂床。因此，高质量的离子交换树脂就成为成败的关键。所谓高质量的树脂，就是化学稳定性特别好，不分解，不含低聚物、单体和添加剂等的树脂。所谓“核工业级树脂”大概就属于这一类树脂。对树脂的要求是质量越高越好。可惜国内很少有人在这方面下工夫。满足于生产大路货。

7、0.2μm 滤膜过滤，以除去水中的颗粒物到每毫升 1 个（小于 0.2μm 的）。经过上述各步骤处理后生产出来的水就是超纯水了。应能满足各种仪器分析，高纯分析，痕量分析等的要求，接近或达到电子级水的要求。

四、特殊的纯水：

1、火力发电厂需要无硅的纯水，而硅在水中常常以水合二氧化硅（ $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）的形式存在，属于非离子态，很难去掉。但是，水合二氧化硅也有微小的电离度，借助于加长离子交换床的长度，或在混合离子交换床中反复循环，仍然可以获得无硅的超纯水。用玻璃或石英蒸馏器是无法获得无硅水的，因为容器含硅。

2、没有热源（即内毒素）的纯水，注射剂用水要求没有热源。以免引起过敏反应。目前除去热源的最好的方法还是蒸馏法。也有除热源的吸附柱子。

3、无氨的纯水，制取方法有二，其一蒸馏法，在水中预先加入不挥发酸，可以固定铵盐在原水中。其二是将纯水再过一次阳离子交换床过滤。需要说明的是，阴离子交换树脂有分解产生微量氨的可能，用混床去氨是不合适的。

4、无铁的水，已知铁是无处不在的， FeCl_3 的反对沸点仅为 315℃，因此，很难用蒸馏法出去铁离子。如在原水中加入 1 滴磷酸则可达到此目的。当然，有了超纯水器也就不需要这样除铁了。

五、从纯水的电导率估算水中离子的浓度水平：

超纯水的离子浓度极低，许多分析方法的灵敏度达不到。一般用户更是缺乏特殊的检测手段。有人^[6]做过这方面的计算，可供参考：

表 2、几种电阻率不同的纯水的离子计算浓度

离子	浓度 μg/L	18.2 MΩ	18.0 MΩ	17.5 MΩ	15 MΩ
Na^+		0.8	1.3	1.8	1.6
Cl^-		< 0.1	0.15	0.5	2.1
Fe^{2+}		2.0	2.4	2.0	5.4
$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$		< 0.1	0.3	1.1	5.4
$\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$		< 0.1	0.2	0.9	5.0

例如：电阻率为 15MΩ 的水，其钠、氯和硫酸根离子的总浓度为 5.4μg/L，这样的杂质水平，应能满足各种痕量分析和高纯分析的要求。不必心存疑虑。在这种情况下也不要测 pH 值，因为即使全部离子都是 H^+ ，也无法改变 1 个 pH 单位。不要庸人自扰。除非是电导仪或 pH 计出了毛病，才会有异常数据出现。正如在实验室用水的国家标准(GB6682-92)中指出的，对一、二级水不主张测量 pH 一样，超纯水就更难准确测量了。

六、应用

(一)、中央空调水处理

中央空调水处理

随着宾馆、高档写字楼的不断涌现，中央空调循环水处理问题日益迫水切。有些大楼由于物业管理人员对中央空调循环水系统的维护缺乏经验，空调使用几年后出现水垢，严重影响正常的供冷供热。更有甚者，出现循环管道烂穿的事故，不得不敲掉装潢管道，更换管路，造成巨大的经济损失。

近年来一些大楼也已意识到中央空调水处理的重要性，并采取了水处理措施。这些措施大多参照工业循环冷却水处理的方法，但中央空调冷媒水、热媒水系统的管道象蜘蛛网一样布满整幢大楼，其管路的复杂程度远非一般的循环冷却水可比，存在很多的滞流区域和死角，

一个合理的水处理措施应该考虑到整个系统的各个方面。包括中央空调循环水系统的腐蚀及控制、中央空调循环水系统的结垢及控制、中央空调系统中的微生物及其控制、锅炉水处理及化学清洗等多项内容。

(二)、工业循环水处理

工业循环水处理

冷却水循环后易带来什么问题？

腐蚀：冷却水在循环使用中，水在冷却塔内和空气充分接触，使水中的溶解氧得到补充，所以循环水中溶解氧总是饱和的，水中溶解氧是造成金属电化学腐蚀的主要原因，这是冷却水循环后易带来的问题之一。

结垢：水在冷却塔中蒸发，使循环水中含盐量逐渐增加，加上水中二氧化碳在塔中解析逸散，使水中碳酸钙在传热面上结垢析出的倾向增加，这是问题之二。

粘泥垢：冷却水和空气接触，吸收了空气中大量的灰尘、泥沙、微生物及其孢子，使系统的污泥增加。冷却塔内的光照、适宜的温度、充足的氧和养分都有利于细菌和藻类的生长，从而使系统粘泥增加，在换热器内沉积下来，造成了粘泥的危害，这是水循环使用后易带来的问题之三。

冷却水的循环使用对换热器带来的腐蚀、结垢和粘泥问题要比使用直流水严重一些或严重得多。因此，循环冷却水如果不加以处理，则以上问题的发生将使换热设备的水流阻力加大，水泵的电耗增加，传热效率降低，并使生产工艺条件处于不正常状况。现代的一些工厂，为了提高传热效率的需要，换热器的管壁很薄，并且严格控制污垢的厚度，换热器一旦发生腐蚀或结垢，尤其是局部腐蚀的发生，将使换热系统必须综合解决腐蚀、结垢和粘泥（微生物）三个问题。

冷却水的化学处理是用加入化学药品的方法来防止循环冷却水系统腐蚀、结垢和粘泥等问题的产生。常用的处理药剂有缓蚀剂、阻垢剂和杀生剂等。

(三)、游泳池水处理技术游泳池水处理设备

近几年来，游泳池、水上乐园象雨后春笋般涌现，其中许多游泳池已跳开古板的传统模式，摹仿国外的先进经验，设计更新颖，融健身性、娱乐性于一体，更具吸引力及生命力。但这种照搬国外的设计模式忽略了中国人口众多的特点，许多按这种设计理念设计的游泳池一到夏季高温季节，池水会“发白”甚至“发绿”，使游泳者望而却步。上海万森水处理有限公司凭着多年从事游泳池水处理的经验，消化、吸收国外的先进技术，又结合国内游泳人数、游泳习惯等实际情况，设计出性能卓越的游泳池、水上乐园、水景等水质净化系统。

预过滤装置

预过滤俗称毛发过滤，其目的是去除水中的毛发、纤维等较大的杂物，这些杂物如果不去除，会缠绕在循环水泵叶轮上，使水泵运转负荷增大，严重者还会使水泵电机烧毁。对一些小的循环水系统，我们采用原装进口的带毛发过滤器的循环水泵，其中毛发过滤器顶盖透明，以便观察里面的碎屑，并且顶盖还可很方便地拆下，能在短时间内清理滤网并能使水泵很快重新投入使用。一个好的毛发过滤器须有足够大的过滤面积和足够小的滤网孔径，水量损失又要尽量小。万森科技人员利用流体力学原理设计出专用于大型游泳池、水上乐园循环水过滤的毛发过滤器。不锈钢滤网能耐大流量的冲击，独特的弧线造型使过滤效果和水头损失达到最佳的结合。快装式顶盖和抽插式滤网能快捷地清理截留的碎屑。

过滤装置 滤速高、过滤效果好 采用国外过滤器先进的布水装置、集水装置，使得整个过滤面上滤速均匀一致，在保证过滤效果的基础上最大限度地提高了有效的过滤速度。同时，按科学的滤料级配原则，用多种精制滤料组成多层滤层，使过滤效果更佳、滤床更深，当进

水水质突然恶化时,还能保证出水水质纯净,避免了进口过滤器浅层滤料适应水质变化差的缺点。

(四)、喷水池水处理技术

喷水池设备

喷泉作为动态的艺术水景,以其独特多变的生动造型而在建筑设计中被日益广泛采用。它不仅能美化环装饰庭院广场衬托艺术效果和氛围,更具有湿润和净化空气、使日趋恶化的城市环境得到巧妙改善的作用。但是目前许多喷水池设计者在设计过程中由于缺乏对喷水池池水水质净化的考虑,而造成日后许多喷水池因池水变质,不但不能起到美化环境的作用,反而令人生厌,给人带来无尽的烦恼。我公司凭着多年从事水处理的经验,将净化水装置作为必不可少的一部分设计在喷水池中,使喷泉这道景观得到更完美地体现。

量身定做式的设计

设计人员在设计喷水池时决不生搬现有的成型模式,而是根据喷水池所在地周围的环境“量身定做”。我们不但考虑到周围建筑群、绿化、雕塑的特色而且还考虑了周围居民的文化层次和职业特点,甚至连空气中的含尘量、喷水池周围的噪音也成了我们设计时考虑的因素,使我们设计的喷水池与周围环境相得益彰,在整个群体中起“画龙点睛”的艺术效果。

(五)、锅炉水水处理

锅炉水处理的的目的

一种合格的锅炉水处理剂必须有效地起到阻垢和缓蚀两作用。阻垢主要是指对锅炉本体的阻垢,而缓蚀的对象包括锅炉本体以及蒸汽所通过的管道,热交换器和凝结水管道。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 是主要的成垢离子,目前市场上所使用的锅炉大都配有离子交换器来去除它们。但水中其它的一些溶解性盐类由于锅水的浓缩蒸发,浓度不断增大,仍有超出其溶解度而结垢的可能。特别是在烟管等高温部位,由于水的急烈汽化,很可能引起某些盐类因局部浓度过高而结晶析出。这就是许多使用软化水的锅炉仍结垢的原因。虽然这种现象可通过增加排污量得到缓解,但这一方面浪费大量的能源,另一方面由于排污量的增大使得锅水碱度下降,常常低于国家标准的下限,加快了腐蚀的速度。所以,对锅水采取适当的阻垢措施是十分必要的。

水中的溶解氧是造成锅炉腐蚀的主要因素。由于锅内温度高溶解氧与铁反应的速度很快。对于无除氧器的锅炉,采用化学除氧的措施是必不可少的,对于有除氧器的锅炉,由于目前的除氧器除氧不能彻底,特别是一些非连续运行的锅炉,在每天刚开炉时,热力除氧器几乎起不到作用,所以采取化学除氧作为一种补救方式也是必要的。

造成锅炉腐蚀的另一主要因子是 Fe^{3+} 。现在的写字楼、宾馆等大都采用密闭式的加热系统,冷凝水回用可占锅炉补给水的80%左右,如果蒸汽管道,冷凝水管道,热交换器等部位无必要的缓蚀措施,管道表面的铁就溶解进入凝结水中,由于 Fe^{3+} 具有较强的氧化性,可以大大加快锅炉腐蚀的速度。锅炉补给水中的 CO_2 气体进入锅炉后由于受热从水中逸出,随蒸汽一同进入热交换器,又重新溶解于冷凝水中,使水呈酸性。在酸性条件下铁的腐蚀大大的加快,大量铁溶入凝结水中,有时不得不把凝结水排掉,由于凝结水温度较高,这势必造成能源的大量浪费