

---

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ МЕМБРАННЫХ СИСТЕМ ВОДОПОДГОТОВКИ

*В.И. Федоренко*

ВНИИ пищевой биотехнологии РАСХН

При проведении расчета мембранных технологических процессов, необходимо учитывать такие параметры, как размер и заряд ионов, силу их электростатического взаимодействия, прочность кристаллической решетки, определяющие растворимость ионов в воде. Растворимость карбонатов кальция, магния, стронция и бария очень низкая, кроме того, с ростом температуры растворимость карбоната кальция уменьшается, поэтому при эксплуатации систем обратного осмоса необходим их мониторинг. Применение предварительного умягчения воды или инжектирование антискелантов для исключения осадкообразования в мембранном контуре должно учитывать соотношение временной и постоянной жесткости. При разработке технологии получения ультрачистой воды особенно важно учитывать соотношение растворенной углекислоты, гидрокарбонатной, карбонатной и гидроксидной щелочности, рН исходной воды, концентрата и пермеата. Наиболее удобными параметрами для непрерывного измерения солевого содержания пермеата являются проводимость и удельное сопротивление, а наиболее удобной размерностью для расчета мембранного процесса является весовая концентрация как эквивалент  $\text{CaCO}_3$ . Приведенные факторы перевода устанавливают взаимосвязь между разными размерностями величин, используемых для расчета мембранных процессов.

*Ключевые слова:* вода, растворимость, жесткость, щелочность, проводимость, удельное сопротивление, рН, обратный осмос, деионизация, размерность концентрации.

When calculating membrane technological processes, it is necessary to take into account such parameters as ionic size, ionic charge, crystal lattice strength, and the strength of electrostatic attraction between water molecules and ions. Solubility of calcium, magnesium, strontium, and barium carbonates is very low. Solubility of calcium carbonate decreases with the temperature increase, therefore at operation of reverse osmosis systems their monitoring is necessary. Application of preliminary water softening or antiscalant injection for prevention of membrane fouling should take into account a ratio of the temporary and permanent hardness. Ultrapure water technology should take into account a parity of the dissolved carbonic acid, bicarbonate, carbonate and hydroxide alkalinity, pH of inlet water, concentrate and permeate. The most convenient parameters for permeate solubility measurement are conductivity and resistivity. The most convenient dimension for calculation of membrane process is weight concentration as  $\text{CaCO}_3$  equivalent. The resulted unit conversions establish interrelation between different dimensions of membrane technology calculation.

*Keywords:* water, solubility, hardness, alkalinity, conductivity, resistivity, pH, reverse osmosis, ion exchange, concentration units.

## 1. Введение

При проектировании и эксплуатации промышленных систем водоподготовки возникает много вопросов о причинах снижения эффективности мембранных установок, особенно в связи с загрязнением мембран. Для лучшего понимания процессов, происходящих в мембранном контуре при очистке природных вод, целесообразно рассмотреть основные физико-хими-

ческие процессы, происходящие в водной среде в природных условиях, свойства растворенных компонентов с точки зрения их влияния на эффективность мембранного разделения, систематизировать методы контроля очистки воды, а также исчисление размерностей физических величин, принятых в передовых странах, лидирующих в области исследовательских работ, проектирования и эксплуатации мембранных систем водоподготовки.

## 2. Основные физико-химические свойства растворенных в воде компонентов, загрязняющих мембраны в процессе эксплуатации

Высокая активность воды как растворителя, определяется полярностью ее молекул. Растворимость различных веществ в воде определяется такими факторами, как размер и заряд иона, прочность кристаллической решетки, сила электростатического взаимодействия между молекулами воды и растворенными ионами. Небольшие одновалентные ионы, например, натрия, с высокой плотностью заряда активно взаимодействуют с молекулами воды и другими ионами. Как правило, малые катионы и анионы формируют прочную кристаллическую решетку с высокой плотностью упаковки ионов. Многовалентные ионы, такие как сульфаты, карбонаты и силикаты, намного больше в размерах, но плотность заряда у них ниже, чем у одновалентных ионов. Большие катионы и анионы с оптимальной геометрической конфигурацией также могут формировать прочную кристаллическую решетку. Это особенно характерно для многовалентных ионов с большим зарядом [1]. В табл. 1 приведены данные по растворимости некоторых ионов как функции величины заряда и прочности кристаллической решетки.

За исключением нескольких аномалий видно, что растворимость простых щелочных солей

возрастает с увеличением размера аниона. Высокая растворимость более тяжелых солей щелочных металлов объясняется тем, что они состоят из больших одновалентных катионов и анионов с меньшей прочностью кристаллической решетки. Растворимость двухвалентных карбонатов и сульфатов очень низка, за исключением сульфата магния, так как малый катион магния и большой сульфат-ион не соответствуют оптимальному строению кристаллической решетки. Особенно низкая растворимость у сульфатов и карбонатов стронция и бария, поэтому их мониторинг является обязательным при эксплуатации RO-систем (RO – обратный осмос), особенно если при этом используется серная кислота для предотвращения образования карбонатных загрязнений или коррекции pH исходной воды.

Растворимость солей в воде является функцией температуры. Обычно с ростом температуры растворимость большинства солей увеличивается, однако для некоторых солей, таких как карбонат кальция, с ростом температуры растворимость уменьшается, а для сульфата кальция проходит через экстремум. Карбонат кальция имеет наиболее высокую растворимость (100 мг/л) при 0°C. Концентрация гипса ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) при этой температуре близка к 1800 мг/л. С повышением температуры до 71,4°C растворимость гипса возрастает до 200 мг/л, а карбоната кальция снижается до 50 мг/л.

**Таблица 1.** Растворимость минеральных солей (г/100мл) в интервале температур 15–25°C

Наименование	Фторид	Хлорид	Бромид	Йодид	Карбонат	Сульфат	Нитрат
Литий	0,27	45,4	143	*	1,33	26,1	52,2
Натрий	4,22	36,1	94,6	184	2,91	28,0	91,0
Калий	92,3	35,5	67,7	148	112	12,4	37,3
Рубидий	131	91,2	98,0	152	450	42,4	34,8
Цезий	*	186	124	44,0	2,61	167	14,9
Бериллий	–	*	*	–	0,36	42,5	*
Магний	0,0076	56,7	103	140	0,0072	36,4	72,7
Кальций	0,0017	74,5	153	208	0,00069	0,066	138
Стронций	0,011	55,8	107	178	0,0011	0,013	82,0
Барий	0,17	37,0	106	221	0,0024	0,0002	10,2

\* Данные не определялись, но растворимость высокая [2].

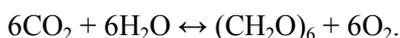
При повышении температуры до 100°C растворимость гипса снижается до 1600 мг/л, а карбоната кальция – до 10–15 мг/л.

### 3. Источники обогащения природных вод компонентами, загрязняющими мембраны в процессе эксплуатации

В табл. 2 указаны главные компоненты атмосферы Земли, более 98% которой составляют азот и кислород. На остальные компоненты приходится менее 2%. Наиболее распространенным является углекислый газ, концентрация которого определяется двумя процессами: выщелачиванием кальция, магния и кремния, содержащихся в минералах, и термическим разложением карбонатов в результате геологических процессов в коре Земли.



Кроме того, существует еще цикл органического углерода:



Углекислый газ абсорбируется водяными парами с образованием угольной кислоты, поэтому естественная дождевая вода имеет pH примерно 5,7.

Индустриальные процессы выделяют в воздух такие газы, как диоксид серы (SO<sub>2</sub>) и окись

азота (NO<sub>2</sub>), которые взаимодействуют с атмосферной влагой, образуя серную (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и азотную (HNO<sub>3</sub>) кислоты, являющиеся основной причиной кислотных дождей с pH до 3,5.

В табл. 3 указаны главные компоненты коры Земли, более 74% которой составляют кислород и кремний, около 13% – алюминий и железо, более 12% – щелочные и щелочноземельные металлы. Остальные компоненты составляют менее 2%. Кремний представлен в виде кислородосодержащих силикатов – от простого кварца (SiO<sub>2</sub>) до сложных соединений, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы: полевой шпат (K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–6SiO<sub>2</sub>), каолин (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–2SiO<sub>2</sub>–2H<sub>2</sub>O). Наиболее распространенная форма железа – окисная и карбонатная. Другие минералы включают известняк (CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub>), гипс, различные соли.

Дождевая вода, проходя через слои почвы, достаточно хорошо фильтруется, при этом в подземных водоносных слоях происходят химические реакции, в результате которых часть компонентов переходит в растворенную форму. Некоторые подземные источники воды, расположенные под слоями песка или в скальных породах, могут содержать более 50 мг/л SiO<sub>2</sub>. Известняки являются причиной высокой жесткости и щелочности артезианских вод. Особенно это характерно для вод с высоким содержанием CO<sub>2</sub> и низким pH.

Таблица 2. Основные компоненты атмосферы [2]

Компонент	Азот	Кислород	Аргон	Углекислый газ	Неон ×10 <sup>-3</sup>	Криптон ×10 <sup>-4</sup>	Озон ×10 <sup>-4</sup>	Гелий ×10 <sup>-5</sup>	Ксенон ×10 <sup>-5</sup>	Водород ×10 <sup>-6</sup>
Вес. %	75,3	23,1	1,3	0,05	1,25	2,89	1,0	7,2	3,6	3,5

Таблица 3. Основные компоненты земной коры [2]

Компонент	Кислород	Кремний	Алюминий	Железо	Кальций	Натрий	Калий	Магний	Титан
Вес. %	46,43	27,77	8,13	5,12	3,63	2,85	2,60	2,09	0,63
Компонент	Фосфор	Водород	Марганец	Фтор	Хлор	Сера	Барий	Хром	Цирконий
Вес. %	0,13	0,13	0,10	0,08	0,06	0,05	0,05	0,04	0,03
Компонент	Углерод	Ванадий	Никель	Стронций	Литий	Медь	Церий	Кобальт	Остальные
Вес. %	0,03	0,02	0,02	0,02	0,003	0,002	0,0015	0,001	0,0088

Натрий, калий, хлориды и сульфаты составляют большую часть растворенных в артезианских водах компонентов. Железо и марганец в подземных водах обычно находятся в двухвалентной форме с концентрацией в несколько мг/л или меньше. Но как только вода вступает в контакт с воздухом, двухвалентные ионы железа и марганца окисляются до трехвалентной формы (ржавчины), которая значительно снижает эффективность мембранных установок. В грунтовых водах присутствуют также растворенные газы, такие как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . В последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция к росту антропогенного загрязнения грунтовых вод удобрениями, гербицидами, пестицидами, нефтепродуктами, хлорокислотной органикой и др. Хотя в грунтовых водах содержится достаточно много растворенных компонентов, содержание взвешенных и коллоидных веществ незначительно. В поверхностных водах наоборот – относительно низкая концентрация растворенных веществ, но много взвешенных загрязнений в виде глины, ила, органических веществ, коллоидного кремния, микроорганизмов, продуктов распада растений (танин, лигнин, соли гуминовых и фульвокислот). В поверхностных водах также заметна тенденция к росту антропогенных загрязнений. Состав воды индивидуальных водозаборов подвержен сезонным изменениям, которые зависят от климатических условий. Для поверхностных вод это характерно в большей степени, для грунтовых – в меньшей.

#### 4. Основные показатели качества природных вод с точки зрения эффективности мембранного процесса

Одним из главных показателей качества воды, с точки зрения эффективности мембранного процесса, является ее жесткость. Общая жесткость ( $J_{\text{общ}}$ ) определяется суммой ионов кальция (кальциевая жесткость) и магния (магниева жесткость) в воде. Общая жесткость состоит из двух форм жесткости: временной ( $J_{\text{вр}}$ ) и постоянной ( $J_{\text{пост}}$ ). Временная жесткость определяется изменением общей жесткости в зависимости от температуры воды, так как карбонат кальция плохо растворим в воде и его растворимость снижается с ростом температуры. В этой связи, нагревание воды снижает общую жесткость,

увеличивая временную, а охлаждение – увеличивает общую жесткость, снижая временную. Постоянная жесткость не зависит от температуры. В процессе умягчения воды, на стадии ее предварительной подготовки, слабокислотные катиониты в водородной форме удаляют только временную жесткость, а сильнокислотные катиониты в натриевой форме удаляют всю жесткость в процессе обменных реакций между  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ .

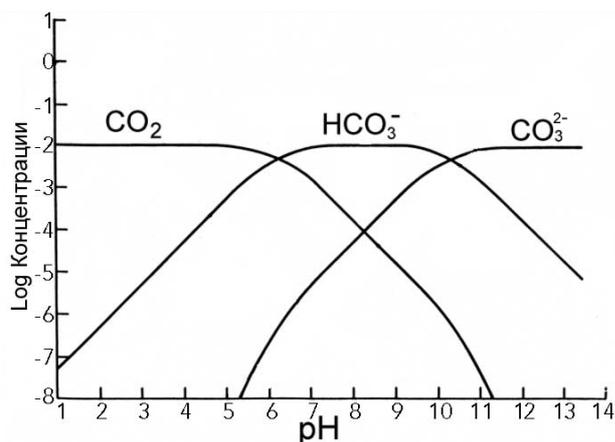
В соответствии со Стандартами США и стран Евросоюза, при проведении технологических расчетов умягчения и мембранного разделения используются размерности жесткости, выраженные в эквиваленте карбоната кальция – грейн в галлоне (gr/gal) или в частях на миллион (ppm) как  $\text{CaCO}_3$ . Например, в воде, содержащей 30 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ , 10 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ , 60 ppm  $\text{Na}^+$ , 15 ppm  $\text{Cl}^-$ , 25 ppm  $\text{HCO}_3^-$  и 60 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  (все как ppm  $\text{CaCO}_3$ ),  $J_{\text{общ}} = 30 \text{ ppm } \text{Ca}^{2+} + 10 \text{ ppm } \text{Mg}^{2+} = 40 \text{ ppm}$ ;  $J_{\text{вр}} = 25 \text{ ppm}$  – та часть, которая связана с бикарбонатами (щелочностью);  $J_{\text{пост}} = 15 \text{ ppm}$  – остальная часть жесткости.

Общая щелочность (T Alk – *total alkalinity*) воды определяется суммарной концентрацией бикарбонатов, карбонатов и гидроокисей, выраженной в эквиваленте  $\text{CaCO}_3$ .

$\text{T Alk} = (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-)$ , ppm как  $\text{CaCO}_3$  [3].

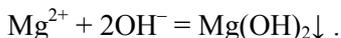
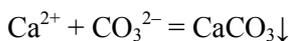
Растворенная в воде углекислота также влияет на величину щелочности. Молекулы углекислоты, взаимодействуя с молекулами воды, образуют угольную кислоту ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ ), которая может диссоциировать с образованием бикарбонат- и карбонат-ионов. Причем, степень преобразования является функцией pH воды. Массовая доля  $\text{CO}_2$  в воде, состоящая из растворенного газа и молекул угольной кислоты, называется свободной углекислотой. При кислом pH почти все карбонаты находятся в виде растворенного  $\text{CO}_2$  и диссоциированных молекул угольной кислоты (свободная углекислота). При увеличении pH (например, добавлением щелочи) свободная углекислота преобразуется в бикарбонат-ион, увеличивая щелочность воды:  $(\text{CO}_2)_{\text{растворенный газ}} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{OH}^- = 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ .

Чем больше ионов гидроокиси добавляется, тем больше свободной  $\text{CO}_2$  будет преобразовано в бикарбонатную щелочность. При дальнейшем



**Рис. 1.** Равновесные концентрации углекислого газа, бикарбонатов и карбонатов как функция рН

увеличении рН бикарбонатная щелочность переходит в карбонатную:  $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ . При высоких значениях рН наряду с карбонатной щелочностью формируется гидроксидная щелочность, при этом карбонат- и гидроксил-ионы вступают в реакции с ионами кальция, магния, стронция и бария, определяющих общую жесткость воды:



На рис. 1 показано равновесие между углекислым газом, бикарбонатами и карбонатами как функция рН.

Наиболее распространенным методом определения щелочности является колориметрическое титрование, при котором испытанию подвергаются два образца воды с добавлением в них химических индикаторов, изменяющих цвет при определенном рН: метилоранжевый – изменяет свой цвет от желтого до бледно-розового в интервале рН 4,2–4,4 – и фенолфталеин, изме-

**Таблица 4.** Соотношения М и Ф щелочности

Щелочность	Бикарбонатная	Карбонатная	Гидроксидная
$\Phi = 0$	М	0	0
$\Phi = \text{M}$	0	0	Ф
$2\Phi = \text{M}$	0	2Ф	0
$2\Phi < \text{M}$	$\text{M} - 2\Phi$	2Ф	0
$2\Phi > \text{M}$	0	$2(\text{M} - \Phi)$	$2\Phi - \text{M}$

няющийся от бесцветного до розового при рН 8,2–8,4. После добавления индикатора образцы воды титруются стандартным раствором НСІ или NaOH до границы изменения цвета. Зафиксированный объем титранта пересчитывается по стандартным формулам на величину щелочности. Метилоранжевая (М) и фенолфталеиновая (Ф) щелочности в сумме составляют общую щелочность:

$$\text{M} = \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} / 2$$

$$\Phi = \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$$

Приведенные в табл. 4 соотношения показывают, что при  $\Phi = 0$  в воде отсутствует карбонатная и гидроксидная щелочности, при этом М щелочность определяется только бикарбонатной составляющей. Если в результате титрования двух образцов  $\text{M} = \Phi$ , то в воде отсутствуют бикарбонатная и карбонатная составляющие, а вся значимая щелочность является гидроксидной. Остальные значения являются вариантами этих двух граничных состояний.

Современные RO-установки позволяют снизить содержание растворенных бикарбонатов, карбонатов и гидроокисей на 99,9%, однако молекулы  $\text{CO}_2$  проходят с потоком пермеата практически в эквимолекулярном соотношении. Поэтому важными параметрами для расчета селективности RO-процесса по щелочности является величина рН и рабочее давление. В этой связи, наиболее перспективным является низконапорный RO с рабочим давлением до 5 атм. Селективность RO-мембран по слабодиссоциирующим компонентам, таким как кремневая, борная, сероводородная, угольная кислоты (в равновесии с  $\text{CO}_2$ ) возрастает с повышением рН исходной воды. При проведении технологических расчетов мембранного разделения этих компонентов обычно используют величину рКа (логарифм рН, при котором 50% кислотных групп находятся в диссоциированном виде). В табл. 5 приведены рКа для наиболее распространенных слабодиссоциирующих компонентов.

В природных водах с рН 6–8,5 эти компоненты находятся в слабодиссоциированной форме, поэтому для повышения селективности RO-мембран применяют инжектирование в поток исходной воды раствора щелочи. Однако не все мембраны устойчивы в щелочной среде,

**Таблица 5.** рКа для слабодиссоциирующих компонентов

Наименование	рКа
Угольная кислота $\text{OC}(\text{OH})_2$	6,35; 10,33
Кремневая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$	9,9; 11,8; 12
Борная кислота $\text{B}(\text{OH})_3$	9,27; >14
Сероводород $\text{H}_2\text{S}$	7,05; 19
Гипохлорит $\text{ClOH}$	7,4
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9,89
Замещенные фенолы	9–10

кроме того, с увеличением рН возрастает скорость образования карбонатных осадков.

При расчете РО-процесса необходимо учитывать, что естественные воды содержат достаточно высокие концентрации хорошо растворимых бикарбонатов, находящихся в динамическом равновесии с растворенным углекислым газом и плохо растворимыми карбонатами. Для оценки количественного соотношения этих трех форм углерода в воде необходимо также учитывать, что двухосновная угольная кислота ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) имеет две точки  $\text{pK}_1 = 6,35$  и  $\text{pK}_2 = 10,33$ . При рН 6,35 диссоциированные ионы угольной кислоты и бикарбоната существуют в изоконцентрационном состоянии. При рН 7,35 в равновесном состоянии содержится 90% бикарбоната и 10% углекислоты, при рН 8,35 – 99% бикарбоната и 1% углекислоты. Интервал рН 8,2–8,4 является конечной точкой в фенолфталеиновой титриметрии щелочности именно потому, что при дальнейшем увеличении рН в воде образуются ионы карбонатов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). При рН 9,3 приблизительно 10% ионов бикарбоната переходят в карбонаты, при рН 10,33 – вторая изоконцентрационная точка между карбонатами и бикарбонатами. Так как карбонат кальция плохо растворим (14 мг/л при +25°C), то в естественных водах в диапазоне рН 6–8,5 обычно содержится от 6 до 600 мг/л бикарбонатов, при концентрации кальция 2–200 мг/л. В морской воде может содержаться более 400 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$ , но при этом концентрация бикарбонатов может составлять 140 мг/л и менее. Растворимость  $\text{MgCO}_3$  приблизительно в 100 раз больше, чем  $\text{CaCO}_3$ , и его концентрация в морской воде может составлять более 1300 мг/л, поэтому при проектировании мембранных систем водоподготовки боль-

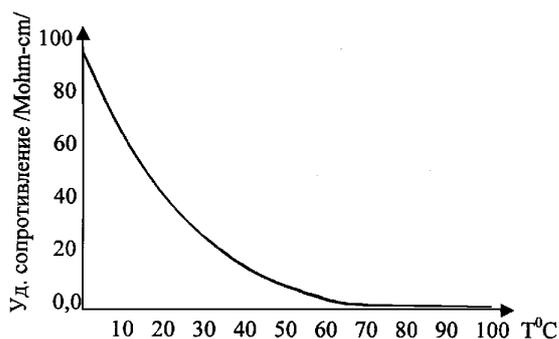
шое внимание уделяется расчету эксплуатационных параметров, безопасных в плане карбонатного осадкообразования.

## 5. Измерения солесодержания и рН пермеата

Еще одним важным вопросом в проектировании мембранных установок является точность и надежность метода измерения солесодержания пермеата. Для непрерывного мониторинга качества пермеата используется кондуктометрический метод, основанный на измерении его проводимости. Проводимость является количественной характеристикой растворенных компонентов и может определяться прямым измерением в потоке пермеата. Стандартной единицей проводимости в водоподготовке является microSiemens (mS или mmho). Проводимость естественных вод может составлять от 20 mS для талой воды и до 70000 mS для морской воды.

Для ультрачистой воды с проводимостью менее 1 mS более точной единицей измерения является удельное сопротивление, так как в этом интервале измерение проводимости становится слишком чувствительным к колебаниям, вызванным помехами. Для проводимости 300 mS уровень помех в 0,1 mS является незначительным, однако при величине проводимости 0,1 mS уровень помех в 0,1 mS становится существенным. Ультрачистая вода имеет при 25°C проводимость 0,055 mS, что соответствует удельному сопротивлению 18,3 megaohm-cm. При повышении проводимости до 0,02 mS удельное сопротивление воды снизится до 5 megaohm-cm, т. е. разница составит 13,3 megaohm-cm. Проводимость является функцией температуры, поэтому современные мембранные установки комплектуются кондуктометрами с термокомпенсацией, автоматически приводящими измерение величины электропроводности к стандарту +25°C. На рис. 2 показана зависимость удельного сопротивления ультрачистой воды от температуры.

Величина рН определяет концентрацию ионов водорода в воде и в значительной мере влияет на эффективность РО-процесса. Современные РО-установки комплектуются автоматическими блоками контроля и управления рН. Точность измерения рН пермеата зачастую ли-



**Рис. 2.** Зависимость удельного сопротивления ультрачистой воды от температуры

митируется его малой минерализацией (0,5 megaohm и более), поэтому для более точного определения рН в образец пермеата добавляют небольшое количество электролита, не вызывающего изменения рН, например, NaCl. Обычно величина рН пермеата близка к 7, однако при хранении в накопительных резервуарах она может снизиться до 6,5–6,0. Это объясняется тем, что пермеат абсорбирует из атмосферы углекислый газ, который образует с молекулами воды ионы бикарбоната и водорода, при этом рН воды снижается. Поэтому пермеат необходимо максимально изолировать от контакта с атмосферным воздухом. На линии пермеата RO-установки рекомендуется размещать первыми по ходу потока датчики кондуктометра, а затем – рН-метра.

## 6. Размерности массовых величин растворенных в воде компонентов

Количество растворенных в воде компонентов может быть выражено в различных единицах (размерностях), например, количество частиц на миллион (миллиард) долей (ppm, ppb), количество частиц на галлон (grains per gallon) или мг-экв в литре. Эквивалентный вес равен атомному или молекулярному весу вещества, деленному на его валентность. Например, эквивалентный вес алюминия  $Al = 27$  (атомный вес) / 3 (валентность) = 9. Для технологических расчетов процессов водоподготовки важным параметром является эквивалентность растворенных в воде ионов к наиболее труднорастворимому веществу – карбонату кальция. Этот параметр является как бы основой (общим знаменателем)

для выражения весового соотношения растворенных компонентов. Например, эквивалентность алюминия к карбонату кальция определяется следующим образом:  $Al$  как  $CaCO_3 = 50$  (экв. вес  $CaCO_3$ ) / 9 (экв. вес  $Al$ ) = 5,56.

При выполнении технологических расчетов эти единицы могут быть преобразованы одна в другую, см. табл. 6 и 7.

В пермеате содержится незначительное количество растворенных веществ. Выражение их концентрации в процентах потребовало бы использования слишком больших по написанию чисел. Поэтому результаты мониторинга соле-содержания пермеата обычно выражаются в ppm (мг/л) = 0,0001%; ppm – пропорциональная весовая мера, равная весовой доле растворенных ионов в миллионе весовых долей раствора. При весовых определениях погрешностью на изменение плотности, которая для истинных и коллоидных водных растворов близка к 1, можно пренебречь.

Другая размерность – миллиэквивалент в литре (meq/L). Концентрация в meq/L равна концентрации в ppm, деленной на величину эквивалентного веса. Эта размерность малоприменима для мониторинга пермеата, однако широко применяется при технологических расчетах мембранных процессов, так как концентрации всех компонентов, выраженных через эквивалентные веса, могут непосредственно складываться и вычитаться.

Размерность весовой концентрации минеральных кислот, а также ионов, определяющих величину жесткости и щелочности, обычно выражают в эквиваленте  $CaCO_3$ , таким образом, молекулярный вес карбоната кальция является химическим эквивалентом для других компонентов.

Размерность «грейн на галлон как  $CaCO_3$ » (Grains per Gallon as  $CaCO_3$ ) чаще всего используется при расчетах ионообменных процессов, когда необходимо сравнить обменную емкость различных ионообменных смол и определить, сколько галлонов умягченной воды получается с каждого кубического фута ионита.

Один грейн равен 1/7000 фунта – это определяется тем фактом, что 7000 средних зерен сухой пшеницы весят один фунт. Соотношение

Таблица 6. Преобразование размерностей

Вещество	Атомный или молекулярный вес	Валентность	Эквивалентный вес	Эквивалент к CaCO <sub>3</sub>	Миллиэквивалент/л
CaCO <sub>3</sub>	100,0	2	50,0	–	–
Al <sup>3+</sup>	27,0	3	9,0	5,56	0,11
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18,0	1	18,0	2,78	0,056
Ba <sup>2+</sup>	137,4	2	68,7	0,73	0,015
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61,0	1	61,0	0,82	0,016
Ca <sup>2+</sup>	40,1	2	20,0	2,50	0,050
CO <sub>2</sub> *	44,0	1	44,0	1,14	0,023
Cl <sup>-</sup>	33,5	1	33,5	1,41	0,028
F <sup>-</sup>	19,0	1	19,0	2,63	0,053
Fe <sup>2+</sup>	55,8	2	27,9	1,79	0,036
Fe <sup>3+</sup>	55,8	3	18,6	2,69	0,054
Mg <sup>2+</sup>	24,3	2	12,2	4,12	0,082
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	62,0	1	62,0	0,18	0,016
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	95,0	3	31,7	1,58	0,032
K <sup>+</sup>	39,1	1	39,4	1,28	0,026
SiO <sub>2</sub> *	60,1	1	60,1	0,83	0,017
Na <sup>+</sup>	23,0	1	23,0	2,18	0,043
Sr <sup>2+</sup>	87,6	2	43,8	1,14	0,023
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	95,1	2	48,0	1,04	0,021

\* Углекислый газ и кремний-оксид реагируют как одновалентные ионы.

Таблица 7. Соотношение концентрационных размерностей

	ppm	Grains per U.S. Gallon	Grains per Imp Gallon
ppm	1,0	0,058	0,07
Grains per U.S. Gallon	17,1	1,0	1,2
Grains per Imp Gallon	14,3	0,833	1,0

«ppm как CaCO<sub>3</sub>» и «грейн на галлон как CaCO<sub>3</sub>» определяется в следующей последовательности:

1 грейн как CaCO<sub>3</sub> = 1 грейн / 7000 грейн на фунт = 14,28×10<sup>-5</sup> фунта (или Lb) ;

так как 1 галлон воды весит 8,34 фунта (Lb), то

$$1 \text{ грейн на галлон (gpg)} = \frac{14,28 \times 10^{-5} \text{ Lb/gr} \times 1000000}{8,34 \text{ Lb/gallon}} =$$

= 17,1 ppm как CaCO<sub>3</sub>.

В табл. 7 приводится соотношение размерностей концентраций, рассчитанных по данному методу, с использованием в качестве единицы объема стандартного американского галлона и империал(Imp)-галлона, применяемого в Канаде [4]. С помощью переводного фактора для империал-галлона, равного 14,3, можно преобразовать размерность ppm в «грейн на американский галлон» и «грейн на империал-галлон». В верхней строке табл. 7 показано, что концентрация в 1,0 ppm как CaCO<sub>3</sub> эквивалентна 0,058 gr/US gallons или 0,07 gr/Imp gallons. Во второй строке

показано, что 1 gr/US gallons эквивалентен 17,1 ppm как CaCO<sub>3</sub> или 1,2 gr/Imp gallons. В третьей строке показано, что 1 gr/Imp gallons эквивалентен 0,833 gr/US gallons или 14,3 ppm как CaCO<sub>3</sub>.

### 7. Резюме

В природных условиях в воде растворяется много различных компонентов как естественно-го, так и искусственного происхождения, спо-

собных загрязнять мембраны различными осадками в процессе эксплуатации промышленных мембранных систем водоподготовки. Рассмотренное в данной статье разнообразие физико-химических взаимодействий растворенных компонентов в мембранном контуре может использоваться при расчете процесса ингибирования осадкообразования в мембранном контуре, а также при проектировании и эксплуатации мембранных систем водоподготовки.

### 8. Справочное приложение: переводные факторы физических величин

Mega	один миллион
Kilo	одна тысяча
Centi	сотый
Milli	тысячный
Micro	миллионный
Nano	миллиардный
<b>Сокращения</b>	
ppm	часть в миллионе (часть в 10 <sup>6</sup> )
ppb	часть в миллиарде (часть в 10 <sup>9</sup> )
ppt	часть в триллионе (часть в 10 <sup>12</sup> )
<b>Длина, скорость и площадь</b>	
1 фут	= 12 дюймов = 30,48 сантиметра = 0,3048 метра
1 дюйм	25,4 миллиметра
100 футов в минуту	0,508 метра в секунду
1 кв. фут	0,0929 кв. метра
1 кв. дюйм	6,45 кв. сантиметра
1 метр	= 3,281 фута = 39,37 дюйма
1 сантиметр	1×10 <sup>8</sup> ангстрем (Å)
1 микрон	= 0,001 миллиметра = 0,000039 дюйма
<b>Вес</b>	
1 американская длинная тонна (long ton)	= 2240 фунтов = 1016 килограммов = 1,016 метрической тонны
1 американская короткая тонна (short ton)	= 2000 фунтов = 907 килограммов
1 фунт (lb)	= 16 унций = 7000 грейн = 0,454 килограмма

1 метрическая тонна	= 1000 килограммов = 0,984 американской длинной тонны = 1,102 американской короткой тонны = 2205 фунтов
1 килограмм	= 1000 граммов = 2,205 фунтов
1 грамм	= 1000 миллиграммов = 0,03527 унции (avdp) = 15,43 грейна
<b>Объем</b>	
1 куб. фут	= 28,32 литра = 7,48 американского галлона
1 американский галлон	= 0,833 имперского галлона = 3,785 литра = 231 куб. дюйм = 0,1337 куб. фута
1 куб. метр	= 1000 литров = 35,31 куб. фута
1 литр	= 1000 куб. сантиметров = 0,2200 имперского галлона = 0,2642 американского галлона
1 куб. фут в минуту (CFM)	= 1,699 куб. метра в час = 1699 литров в час
1 куб. метр в час	0,589 куб. фута в минуту
1 куб. фут в секунду	= 646316 галлонов в день = 448,83 галлона в минуту
1 галлон в минуту	= 0,00144 миллиона галлонов в день (MGD) = 0,2271 куб. метра в час
1 куб. метр в час	4,4 галлона в минуту
1 MGD	694,4 галлона в минуту
<b>Скорость и поток</b>	
1 американский галлон в минуту на кв. фут	2,44 метра в час ( $\text{м}^3/\text{час}/\text{м}^2$ )
1 американский галлон в минуту на куб. фут	8,0 объемов смолы (BV-bed volumes) в час
1 американский галлон на куб. фут	0,134 объема смолы (BV-bed volumes) (жидкости / $\text{м}^3$ смолы)
<b>Плотность (вес / объем)</b>	
1 фунт в куб. футе	16,02 килограмма в куб. метре
1 грейн в куб. футе	2,288 грамма в куб. метре
1 грейн в американском галлоне	= 17,11 грамм в куб. метре = 17,11 миллиграмм/литр или ppm
1 грамм в куб. сантиметре	62,4 фунта в куб. футе
1 грамм в литре	58,4 грейна в американском галлоне
<b>Вода при 62°F (16,7°C)</b>	
1 куб. фут	62,3 фунта
1 фунт	0,01604 куб. фута
1 американский галлон	8,34 фунта

<b>Вода при 39,2°F (4°C) (максимальная плотность)</b>	
1 куб. фут	62,4 фунта
1 куб. метр	1000 килограммов
1 фунт	0,01602 куб. фута
1 литр	1,0 килограмм
1 килограмм в куб. метре	= 1 грамм в литре = 1 часть в тысяче
1 грамм в куб. метре	= 1 мг в литре = 1 часть в миллионе (ppm)
1 ppm	8,33 фунта в миллионе галлонов
1 грейн в галлоне	143 фунта в миллионе галлонов
1 фунт в миллионе галлонов	= 0,12 ppm = 0,007 грейна в галлоне
1 фунт в тысяче галлонов	120 ppm
<b>Давление</b>	
1 атмосфера	= 760 мм (29,92 дюйма) ртутного столба с плотностью 13,595 грамма на куб. см = 14,696 фунта на кв. дюйм = 1,033 килограмма на кв. сантиметр (бар) = 33,93 фута водяного столба
1 атмосфера (метрическая)	= 1 килограмм на кв. сантиметр = 10000 килограммов на кв. метр = 10 метров водяного столба = 14,22 фунта на кв. дюйм
1 фунт на кв. дюйм	= 2,036 дюйма ртутного столба = 2,309 фута водяного столба = 0,0703 килограмма на кв. сантиметр = 0,069 бара
<b>Температура</b>	
(°F) – Fahrenheit	$^{\circ}\text{F} = 9/5 \times ^{\circ}\text{C} + 32$
(°R) – Rankine	$^{\circ}\text{R} = ^{\circ}\text{F} + 460$
(°C) – Celsius	$^{\circ}\text{C} = 5/9 \times (^{\circ}\text{F} - 32)$
(°K) – Kelvin	$^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273$
<b>Энергия</b>	
1 британская тепловая единица (Btu)	= 1054,35 джоуля = 0,000293 киловатт-часа = 252 калории

### Литература

1. *Buecker B.* CEDA Inc. Water: fundamental chemistry – part 2. Ultrapure water. May/June, 2001, p. 53–56.
2. *The Nalco Water Handbook.* 2nd ed. Kemmer F. (ed.). McGraw-Hill, New York, N.Y. 1987, p. 2.
3. *Lowenthal R.E., Marais G.V.R.* Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory and Application. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1976.
4. Каталог фирмы GLEGG reference design. Pure Water Systems, GRD. Ontario, Canada. 2000. G.Ganzi.