

Andrzej Łach

Technikum Ochrony Środowiska
Zespół Szkół nr 2 im. Grzegorza z Sanoka
ul. Stróżowska 15, 38-500 Sanok
tel. 13 46 40 428
email: andrzejlach@poczta.onet.pl

DEMINERALIZACJA WODY NATURALNEJ ZA POMOCĄ WYMIENIACZY JONOWYCH

DEMINERALIZATION OF NATURAL WATER WITH USE OF IONS EXCHANGERS

Abstrakt: W artykule scharakteryzowano pięć wskaźników jakości wody naturalnej oraz przedstawiono przepisy analityczne ich oznaczania. W rezultacie, badając poziom wybranych wskaźników jakości wody, możemy określić efektywność demineralizacji wody naturalnej za pomocą wymienniczy jonowych. Wymieniaczami jonowymi użytymi w doświadczeniach są: kationit wodorowy i anionit wodorotlenowy. Dodatkowo uwzględniono przykładowe reakcje chemiczne zachodzące na jonitach zarówno w trakcie procesu demineralizacji, jak i ich regeneracji. Badania laboratoryjne przedstawiają prace wymienniczy jonowych ze szczególnym uwzględnieniem demineralizacji wody naturalnej.

Słowa kluczowe: wskaźniki jakości wody, oznaczenia analityczne wskaźników, wymiennicze jonowe, demineralizacja wody, reakcje regeneracji jonitów, kationit wodorowy, anionit wodorotlenowy

Abstract: The article contains information about five indicators of natural water quality. The effectiveness of natural water demineralization by using ions exchangers was shown. The representatives of ions exchangers used in the experiments are hydrogen cation and hydroxyl anion. The article contains technical parameters of these ions exchangers. Additionally, some chemical reactions which take place in ions exchangers during demineralization and regeneration process are also presented.

Keywords: indicators of quality of water, analytical symbols of indicators, ions exchangers, demineralization of water, reactions of ions exchangers regeneration, hydrogen cation exchanger, hydroxyl anion exchanger

Wskaźniki jakości wody***Przewodnictwo elektrolityczne (konduktywność)***

Wysoka wartość tego wskaźnika świadczy o dużej zawartości substancji mineralnych (wysoka mineralizacja). Jednostką przewodnictwa właściwego jest $\mu\text{S}/\text{cm}$. Przewodnictwo właściwe jest odwrotnością oporu właściwego (rezystywności) i - zgodnie z Polską Normą - w wodzie wodociągowej nie może przekraczać $1600 \mu\text{S}/\text{cm}$. Pomiar przewodnictwa przeprowadza się za pomocą konduktometru [1].

Kwasowość ogólna

Jest to miara zdolności wody do zobojętniania mocnej zasady. Informuje o obecności kwasów mineralnych oraz zawartości wolnego CO_2 . Oznacza się ją przez miareczkowanie wodorotlenkiem sodu wobec fenoloftaleiny dla zmiany zabarwienia z bezbarwnej na różową ($\text{pH} = 8,3$); jednostką kwasowości ogólnej jest $\text{mmol H}^+/\text{dm}^3$.

Zasadowość ogólna

Jest to miara zdolności wody do zobojętniania mocnego kwasu. Świadczy o zawartości wodorowęglanów i wodorotlenków wapnia, magnezu i sodu. Oznacza się ją przez miareczkowanie kwasem solnym wobec oranżu metylowego do zmiany barwy z żółtej na czerwoną ($\text{pH} = 4,5$); jednostką zasadowości ogólnej jest $\text{mmol OH}^-/\text{dm}^3$.

Twardość ogólna

Twardość wody określa zawartość w wodzie kationów dwuwartościowych, głównie wapnia Ca^{2+} i magnezu Mg^{2+} . Twardość ogólna jest sumą twardości węglanowej i niewęglanowej; oznacza się ją kompleksometrycznie za pomocą EDTA wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika do zmiany barwy z fioletowej na niebieską; jednostką twardości ogólnej jest stopień niemiecki [$^{\circ}\text{n}$].

Woda ma twardość 1 °n, jeżeli w 1 dm³ wody znajduje się taka ilość soli wapnia i magnezu, która odpowiada 10 mg CaO [2].

Masy jonowymienne

Wymiana jonowa polega na usunięciu z wody zawierającej składniki mineralne określonych jonów i wprowadzeniu na ich miejsce innych jonów, powiązanych pierwotnie z masami jonowymiennymi. Masy jonowymienne wykazują zdolność wymiany jonów wchodzących w ich skład na jony z roztworu wodnego. W zależności od tego, czy wymieniają kationy czy aniony, nazywane są kationitami lub anionitami. W praktyce występuje duża różnorodność mas jonowymiennych. Użyte w naszym doświadczeniu masy to:

Kationit - Lewatyf CNP

słabo kwaśny

czynna grupa funkcyjna: -COOH

dopuszczalna maks. temperatura: 80°C

zakres pH: 0÷14

zdolność wymienna całkowita: 4,1 mol/dm³

obciążenie właściwe: 5÷30 m³/dm³

środek regeneracyjny: HCl

Anionit - Wofatyf SBW

silnie zasadowy

czynna grupa funkcyjna: -N(CH₃)₃OH

dopuszczalna maks. temperatura: 60°C

zakres pH: 0÷11

zdolność wymienna całkowita: 0,9 mol/dm³

obciążenie właściwe: 5÷30 m³/dm³

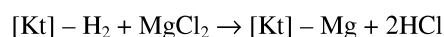
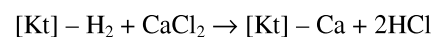
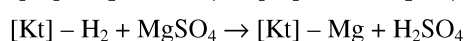
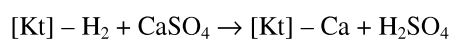
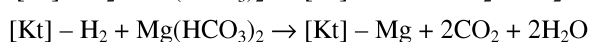
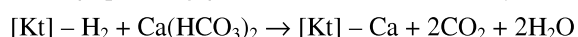
środek regeneracyjny: NaOH [3]

- Całkowita zdolność wymienna jonitu jest to całkowita ilość usuwanych z roztworu jonów [mol] przez jednostkę masy [kg] lub objętości [dm³] jonitu do chwili jego wyczerpania, tj. do momentu ustania procesu wymiany jonowej.
- Obciążenie właściwe jonitu jest to ilość wody [m³] przepuszczonej przez 1 dm³ jonitu do chwili jego wyczerpania, tj. do momentu ustania procesu wymiany jonowej.

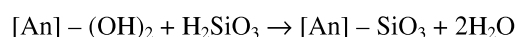
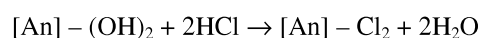
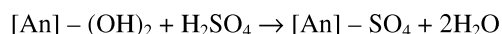
Demineralizacja wody naturalnej

Mineralizacja wód naturalnych wynika głównie z zawartości wodorowęglanów wapnia Ca(HCO₃)₂ i magnezu Mg(HCO₃)₂ oraz w znacznie mniejszych ilościach chlorków, siarczanów(VI), krzemianów wapnia, magnezu i sodu. Demineralizacja wody to usunięcie z niej soli mineralnych. Pełną demineralizację wody za pomocą wymienniczy można uzyskać w układzie: kationit wodorowy, [Kt]-H₂, anionit wodorotlenowy, [An]-(OH)₂.

Reakcje przebiegające na kationicie wodorowym [3]:

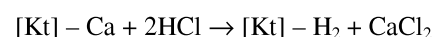
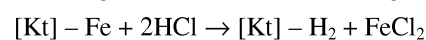
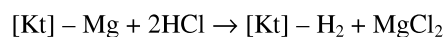


Reakcje przebiegające na anionicie wodorotlenowym:

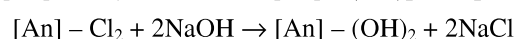
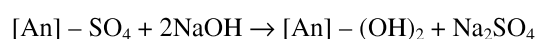
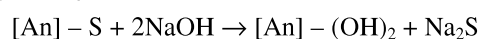


Wymiana w wyżej podanym układzie prowadzi w efekcie do cząsteczki (molekuły) wody, a jony zatrzymywane są na masach jonowymiennych. Regeneracji kationitu wodorowego dokonuje się za pomocą 6% roztworu HCl, a regeneracji anionitu wodorotlenowego za pomocą 3% roztworu NaOH. Reakcje zachodzące w procesie regeneracji mają przebieg odwrotny niż w procesie wymiany.

Regeneracja kationitu:



Regeneracja anionitu:



Wykonanie doświadczenia

Proces „pęcznienia” wymienniczy jonowych

Tydzień przed doświadczeniem „Demineralizacja wody...” kationit i anionit namoczono w wodzie destylowanej tak, aby doszło do ich „napęcznienia”, czyli uzyskania zdolności jonowymiennej.

W tym celu:

- za pomocą lejka i cylindra miarowego odmierzone 100 cm³ kationitu (żółte kuleczki), przeniesiono do zlewki na 1 dm³ i zalano wodą destylowaną do kreski odpowiadającej objętości 200 cm³; zlewkę podpisano „kationit”,
- za pomocą lejka i cylindra miarowego odmierzone 100 cm³ anionitu (białe kuleczki), przeniesiono do zlewki na 1 dm³ i zalano wodą destylowaną do kreski odpowiadającej objętości 200 cm³; zlewkę podpisano „anionit”.

Przygotowanie wymienniczy jonowych do pracy

Napęczniałe wymiennicze jonowe mogą być zanieczyszczone związkami mineralnymi z poprzednich doświadczeń, które to związki należy usunąć. O obecności związków mineralnych informuje wskaźnik przewodnictwa właściwego (wyznaczany za pomocą konduktometru) - im większe przewodnictwo wody, tym więcej zawiera ona soli mineralnych. W celu przygotowania jonitów do pracy wypłukiwano je wodą destylowaną aż do uzyskania odpowiednio małego przewodnictwa elektrycznego wody po płukaniu. Czynności te przeprowadzono w następujący sposób:

- a) Do zlewki z kationitem wiano wodę destylowaną do objętości 700 cm^3 , wymieszano zawartość zlewki pręcikiem szklanym i zdekantowano wodę do zlewu. Czynność tę wykonano trzykrotnie, a za trzecim razem dekantowaną wodę zlano do zlewki na $0,5 \text{ dm}^3$ i zmierzono jej przewodnictwo za pomocą konduktometru. Jeżeli przewodnictwo wody było mniejsze od $15 \mu\text{S/cm}$, to kationit był gotowy do pracy, w przeciwnym razie płukanie należało powtarzać aż do uzyskania przewodnictwa równego co najwyżej $15 \mu\text{S/cm}$.
- b) Anionit (białe kuleczki) zachowuje się w wodzie nieco inaczej, podobnie jak zawiesina utrzymuje się w całej objętości cieczy, dlatego należało dodatkowo przewidzieć sączenie, chociaż zasada postępowania jest taka sama jak z kationitem. Sączenie było konieczne ze względu na niedopuszczenie do kontaktu białych kuleczek anionitu do elektrody konduktometru. Do zlewki z anionitem wiano wodę destylowaną do objętości 700 cm^3 , całość wymieszano pręcikiem szklanym i zdekantowano wodę do zlewu. Czynność tę wykonano trzykrotnie, a za trzecim razem dekantowaną wodę zlano do zlewki na $0,5 \text{ dm}^3$ i przesączono przez sączonek miękki do drugiej zlewki na $0,5 \text{ dm}^3$. Następnie zmierzono przewodnictwo przesączu i jeżeli było ono mniejsze od $15 \mu\text{S/cm}$, to anionit był gotowy do pracy, w przeciwnym razie czynności płukania, sączenia i pomiaru przewodnictwa należało wykonywać aż do uzyskania max $15 \mu\text{S/cm}$.

UWAGA: kationit i anionit przygotowane do pracy powinny być przykryte minimalną warstwą wody pozostającą nad powierzchnią „kuleczek”!

Pobranie trzech próbek wody do oznaczeń analitycznych (proces demineralizacji)

A. I próbka wody - „Woda wodociągowa”

Z kranu z wodą wodociągową najpierw wypuszczono pewną ilość wody, następnie nalano 300 cm^3 tej wody do zlewki na około $0,5 \text{ dm}^3$, podpisanej „woda wodociągowa”.

B. II próbka wody - „Woda po kationicie”

Do zlewki z kationitem wiano wodę wodociągową do kreski odpowiadającej objętości 600 cm^3 , mieszano zawartość pręcikiem szklanym przez około 2 min (demineralizacja) i dekantowano wodę do zlewki na ok. $0,5 \text{ dm}^3$ w ilości 300 cm^3 wody. Nową zlewkę podpisano „woda po kationicie”.

C. III próbka wody - „Woda po anionicie”

UWAGA: III próbkę wody uzyskano poprzez mieszanie bagietką w zlewce wody wodociągowej z kationitem, a następnie z anionitem.

Do zlewki z kationitem po doświadczeniu B dodano analogicznie wody wodociągowej do kreski na 600 cm^3 (zdolność wymienna kationitu nie została jeszcze wyczerpana), mieszano 2 minuty. Zdekantowano 400 cm^3 wody znad kationitu do zlewki z anionitem. Mieszano 2 minuty. Przesączono wodę znad anionitu przez sączonek miękki w ilości około 300 cm^3 przesączu do zlewki na

$0,5 \text{ dm}^3$ (sączenie jest konieczne ze względu na to, że anionit w przeciwieństwie do kationitu utrzymuje się w całej objętości roztworu). Nową zlewkę podpisano „woda po anionicie”.

Ilość wody potrzebna do oznaczeń

Należy pamiętać, że otrzymaliśmy trzy próbki wody po 300 cm^3 każda. Do oznaczeń analitycznych wymagane są następujące ilości wody:

- oznaczanie zasadowości: 100 cm^3
- oznaczanie kwasowości: 100 cm^3
- oznaczanie twardości: $\frac{50 \text{ cm}^3}{250 \text{ cm}^3}$

Pomiary pH i przewodnictwa można natomiast wykonać w pierwszej kolejności, w całej objętości wody, tj. 300 cm^3 , gdyż w oznaczeniach tych woda nie ulega zużyciu.

Wykonanie oznaczeń analitycznych

Otrzymano trzy próbki wody - I, II, III. Dla każdej próbki wykonano pięć oznaczeń analitycznych - wyniki zapisano w tabeli.

Oznaczenie pH wody metodą potencjometryczną

Pomiar rozpoczęto od skalibrowania elektrody szklanej. W tym celu zanurzono elektrodę w roztworze buforowym o znanym pH i doprowadzono (za pomocą pokrętki „kalibracja”) wychylenie wskazówki do wartości odpowiadającej pH buforu. Czynność przeprowadzono dwukrotnie, używając dwóch buforów - jednego o odczynie pH poniżej 7, a drugiego powyżej 7. Oznaczenie polegało na włączeniu odpowiedniego zakresu przyrządu, włożeniu elektrody szklanej do badanej próbki wody i odczytaniu wyniku na skali pH [4].

Oznaczenie przewodnictwa wody za pomocą konduktometru

Oznaczenie wykonano za pomocą konduktometru po wcześniejszym jego skalibrowaniu na podstawie stałej kalibracji. Stała kalibracji to wartość liczbową podaną przez producenta konduktometru, którą ustawia się za pomocą pokrętki „kalibracja” i odczytuje na specjalnej czerwonej skali przyrządu oznaczonej jako „K”. Wykonanie tej czynności pozwala na prawidłowe odczyty przewodnictwa właściwego mierzonego przez konduktometr. Analogicznie wyregulowano temperaturę, nastawiając na skali „T” przyrządu wartość, jaką mają badane roztwory. Temperaturę roztworów zmierzono za pomocą czujnika, który jest w zestawie dołączony do elektrody. Pomiar przewodnictwa przeprowadzono w temperaturze pokojowej, co jest o tyle istotne, że przewodnictwo elektryczne roztworu elektrolitu zależy od temperatury. Oznaczenie polegało na zanurzeniu elektrody i czujnika temperatury w badanej próbce wody, ustawieniu przyrządu na odpowiednim zakresie i odczytaniu wyników ze skali.

Oznaczenie kwasowości ogólnej [5]

Do zlewki o pojemności 250 cm³ odmierzone 100 cm³ badanej wody, dodano 5 kropli 1% roztworu fenoloftaleiny w alkoholu etylowym, a następnie miareczkowano tak sporządzoną próbkę 0,05-molowym roztworem NaOH do słabioróżowego zabarwienia wskaźnika, utrzymującego się około 3 minut.

Obliczenia:

Kwasowość ogólną oblicza się ze wzoru:

$$K_w = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{V_1}$$

gdzie:

K_w - kwasowość ogólna [mmol H⁺/dm³],

C - stężenie molowe NaOH [mol/dm³],

V - objętość NaOH zużyta do miareczkowania [cm³],

V_1 - objętość badanej próbki wody [cm³].

Oznaczenie zasadowości ogólnej [5]

Do 100 cm³ badanej wody dodano 2-3 krople 0,1% wodnego roztworu oranżu metylowego i tak sporządzoną próbkę miareczkowano na gorąco 0,2-molowym HCl do pierwszej trwałej zmiany barwy wskaźnika (z żółtej na czerwonoróżową).

Zasadowość ogólną obliczamy ze wzoru:

$$Z_{og} = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{V_1}$$

gdzie:

Z_{og} - zasadowość ogólna [mmol OH⁻/dm³],

C - stężenie molowe HCl [mol/dm³],

V - objętość zużytego HCl [cm³],

V_1 - objętość badanej próbki wody [cm³].

Oznaczenie twardości ogólnej [6]

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odmierzone 50 cm³ badanej wody, zakwaszono ją roztworem kwasu solnego do pH około 3, odczyn określono, używając

papierka uniwersalnego, i wodę ogrzano do wrzenia w celu usunięcia ewentualnie obecnych węglanów i wodorowęglanów. Następnie roztwór ostudzono i zalkalizowano roztworem amoniaku do pH około 9 (papierek), w celu wytrącenia w postaci wodorotlenków jonów glinu i żelaza (zdarzają się wody wodociągowe o złej jakości zawierające związki żelaza i manganu). W przypadku obecności osadu po alkalizacji roztwór należy przesączyć. Do klarowanego roztworu dodano 1 cm³ buforu o pH = 10 oraz 3 krople roztworu czerni eriochromowej T i tak sporządzoną próbkę miareczkowano 0,01-molowym roztworem EDTA do zmiany zabarwienia roztworu z fiołkowego na niebieski.

Odczynniki

Roztwór 0,01-molowy EDTA - odważyć na wadze analitycznej 3,7210 g EDTA · 2H₂O, rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć roztwór wodą destylowaną w kolbie miarowej do 1 dm³.

Roztwór buforowy o pH = 10 - rozpuścić 7,0 g NH₄Cl (cz.d.a) w wodzie, dodać 57 cm³ stężonego amoniaku i rozcieńczyć roztwór wodą w kolbie miarowej do 100 cm³.

Czerń eriochromowa T - rozpuścić 100 mg czerni eriochromowej T w 50 cm³ alkoholu; roztwór nie jest trwały i powinien być przechowywany nie dłużej niż tydzień.

Twardość ogólną obliczamy ze wzoru:

$$T_w = \frac{V \cdot C \cdot 56,08 \cdot 1000}{10 \cdot V_1}$$

gdzie:

T_w - twardość ogólna w stopniach niemieckich [°n],

V - objętość roztworu EDTA zużyta do miareczkowania [cm³],

C - stężenie molowe EDTA [0,01 mol/dm³],

V_1 - objętość badanej próbki wody [50 cm³],

56,08 - masa 1 mmol CaO [mg],

10 - masa CaO odpowiadająca 1°n [mg].

Tabela 1. Wyniki [7]

Table 1. Results [7]

Próbka wody	Oznaczenie	pH	Przewodnictwo [μS/cm]	Zasadowość [mmol/dm ³]	Kwasowość [mmol/dm ³]	Twardość całkowita [°n]
I próbka Woda wodociągowa	Wynik	7,5	300	3,0	0,2	7,2
II próbka	Wynik	-	105	1,0	0,6	0,45
Woda po kationicie	Redukcja %	4,5	65%	66,7%	-	93,7%
III próbka	Wynik	-	55	1,4	0,1	0,45
Woda po anionicie	Redukcja %	7,2	82,7%	53,4%	50%	93,7%

Interpretacja wyników

W procesie demineralizacji woda ma kontakt (tab. 1) kolejno z masami jonowymiennymi typu:

- kationit wodorowy,
- anionit wodorotlenowy [7].

Kationity wodorowe pochłaniają z roztworu wszystkie kationy rozpuszczonych soli, a wydzielają jony H^+ , anionity wodorotlenowe pochłaniają z roztworu wszystkie aniony, a wydzielają jony OH^- . Twardość wody powodują jony Ca^{2+} i Mg^{2+} . Kationit powoduje wymianę jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} na jony H^+ , co w znacznym stopniu obniża twardość wody. Przejście wody przez anionit nie wpływa na zawartość jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} , dlatego poziom twardości wody pozostaje niezmienny po kontakcie z anionitem. W wyniku reakcji zachodzących na kationicie wodorowym sole zamieniane są na odpowiednie kwasy (wzrost kwasowości), anionit natomiast zamienia te kwasy na wodę (redukcja kwasowości). Zasadowość wody świadczy o zawartości wodorowęglanów i wodorotlenków wapnia, magnezu i sodu. Kationit wymienia te kationy na jony wodorowe i zasadowość zmniejsza się, a anionit zamienia aniony soli na wodorotlenki i przez to wzrasta zasadowość wody. Wysoka wartość przewodnictwa właściwego świadczy o dużej zawartości substancji mineralnych, czyli dużym zasoleniu wody naturalnej. W naszym doświadczeniu przewodnictwo maleje po kontakcie wody z kationitem i anionitem, ponieważ zawartość soli się zmniejsza. Wartość pH po kontakcie wody z kationitem obniżyła się, gdyż kationit wprowadza jony wodorowe, a następnie anionit wprowadza jony OH^- zobojętniające te kationy i wartość pH wzrasta do wartości zbliżonej do tej, jaką wykazywała woda wodociągowa.

Przygotowanie jonitów do przechowywania

Wymieniacze jonowe po doświadczeniu z wodą wodociągową należy przed przechowywaniem przepłukać wodą destylowaną wg pkt. 2a i 2b, a następnie pozostawić w zlewkach na 1 dm^3 do odparowania wody destylowanej. Po odparowaniu wody (co trwa od 1 do 2 tygodni) suche jonity przesypujemy do oznakowanych słoików z odpowiednim napisem. Po wielokrotnym użyciu jonitów do demineralizacji wody wodociągowej może dojść do wyczerpania ich zdolności jonowymiennych, należy wtedy poddać je regeneracji.

Podsumowanie i wnioski

Doświadczenie miało wykazać, że woda wodociągowa po przejściu przez układ kationit wodorowy-anionit

wodorotlenowy ulegnie demineralizacji. Fakt ten można było zauważyć poprzez pomiar przewodnictwa elektrolitycznego, który to wskaźnik został zredukowany w znacznym stopniu (zasolenie). Ciekawostką jest, że kontakt wody wodociągowej z kationitem wodorowym doprowadził prawie do 100% redukcji twardości całkowitej, czyli praktycznie do silnego zmiękczenia wody. W omawianym opracowaniu nie analizowano zasady działania kationitu sodowego, ale to właśnie on jest najczęściej stosowany do zmiękczenia wody. Kationit wodorowy służy do demineralizacji. Dlatego w końcowym etapie doświadczenia woda ma odczyn pH prawie identyczny jak przed doświadczeniem. Nie bez znaczenia jest proces regeneracji, dzięki któremu wymieniacze praktycznie się nie zużywają. Po regeneracji odpowiednimi odczynnikami (taniami) wymieniacze są „gotowe do pracy”. Coraz częściej, np. na stacjach benzynowych, nie mamy do czynienia z „wodą destylowaną” tylko z „wodą zdemineralizowaną”. Destylacja jest procesem drogim, gdyż korzysta z drogiej energii cieplnej. Dlatego demineralizacja za pomocą wymieniaczy jonowych, gdy parametry na to pozwalają, jest i będzie tańsza od destylacji [7].

Podziękowania

Serdecznie dziękuję absolwentkom Policealnego Studium Ochrony Środowiska w Sanoku Renacie Duduś, Katarzynie Patronik, Adriannie Wojtyła za wkład pracy włożony w badania i udział w opracowaniu zagadnień teoretycznych.

Literatura

- [1] Dojlido J.R.: Chemia wody. Arkady, Warszawa 1987.
- [2] Heidrich Z.: Urządzenia do uzdatniania wody. Arkady, Warszawa 1987.
- [3] Kowal A.L. i Świdarska-Bróż M.: Oczyszczanie wody. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa-Wrocław 2000.
- [4] Adamowicz A., Dziedzic J., Miałkowski F. i Petruszewicz W.: Analiza instrumentalna. PZWL, Warszawa 1983.
- [5] Klepaczek-Filipiak B. i Koin J.: Pracownia chemiczna - analiza techniczna. WSiP, Warszawa 1994.
- [6] Minczewski J. i Marzenko Z.: Chemia analityczna. T. 2. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1997.
- [7] Duduś R., Patronik K. i Wojtyła A.: Praca dyplomowa. Policealne Studium Ochrony Środowiska, ZSM Sanok 1998.