

УДК 621.187

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИЯХ ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

Высоцкий С.П., Николаева Ю.А.

Автомобильно-дорожный институт ГВУЗ "ДонНТУ", г. Горловка

АННОТАЦИЯ: Проанализованы новые технические решения по использованию ионообменных смол в технологиях очищения воды. Новые методы регенерации та технологии обработки воды с использованием новых типов ионитов позволили сократить затраты реагентов та улучшить качество очищенной воды. Безперервний процес электродеионизации є новым шагом в решении вопроса улучшения качества очищенной воды и упрощении эксплуатации стало использование технологии непрерывной электродеионизации.

АННОТАЦИЯ: Проанализированы новые технические решения по использованию ионообменных смол в технологиях очистки воды. Новые методы регенерации и технологии обработки воды с использованием новых типов ионитов позволили сократить затраты реагентов и улучшить качество очищенной воды. Новым шагом в решении вопроса улучшения качества очищенной воды и упрощении эксплуатации стало использование технологии непрерывной электродеионизации.

ABSTRACT: The application of ion exchange resins in water treatment analyzed. New method of regeneration and new types of ion exchange resins allow to decrease reagents expenses and significantly improve water quality. A continuous electrodeionisation technologies (CEDI) is new step to improve water quality and to simplify the operation.

В последние десятилетия в мире сложилась сложная ситуация с обеспечением потребителей питьевой и технической водой. Дефицит воды низкой минерализации (до 1000 мг/л) обусловлен индустриализацией, увеличением потребления воды для поливного земледелия и загрязнением источников пресной воды. Одним из потребителей воды высокой чистоты является фармацевтическая промышленность. В большинстве случаев на отечественных предприятиях для подготовки воды для этой отрасли

применяются технологии ионного обмена.

Рассмотрим основные технологии ионного обмена в области производства фармацевтических препаратов и рассмотрим их усовершенствование и развитие. По сравнению с требованиями к чистой воде при производстве электрической энергии и для микроэлектроники требования к чистоте воды для фармацевтических целей не очень высоки.

Нормативные качества воды для фармацевтических целей детализированы в табл.1 [1]. Эти стандарты были такими в течение последних лет и сейчас нет никаких оснований полагать, что они изменяться.

Таблица 1 – Требования к качеству очищенной воды в фармацевтической промышленности

Параметр	Единицы измерений	Норматив США	Норматив ЕС
Общее содержание органического углерода (ТОС)	мг углерода на литр	0,50	<0,5
Удельная проводимость	мкСм/см	<1,3	<5,1
Нитрат (NO ₃)	мг/кг (ppm)	не доп.	<0,2
Тяжелые металлы	мг/кг (в пересчете на свинец) (ppm)	не доп.	<0,1
Аэробные бактерии	Коли индекс ед./100 мл	<100	<100
Требования к качеству воды для инъекций			
Общее содержание органического углерода	мг углерода на литр	0,50	<0,5
Удельная проводимость	мкСм/см	<1,3	<1,3
Нитрат (NO ₃)	мг/кг (ppm)	не доп.	<0,2
Тяжелые металлы	мг/кг (в пересчете на свинец) (ppm)	не доп.	<0,1
Аэробные бактерии	Коли индекс ед./100 мл	<10	<10

За последние 20 лет в системах очистки воды произошли существенные

изменения за счет некоторого изменения производственных процессов и технологий. Все главные производители оборудования для обработки воды усовершенствовали стандартные системы, которые теперь производят воду, соответствующую нормативам. Несмотря на расширяющееся применение мембранных технологий, технология ионного обмена продолжает быть неотъемлемой частью процессов очистки.

Впервые процесс ионного обмена был открыт в 1845 году, но только с 1905 воду начали смягчать воду путем замены ионов кальция и магния на натрий с использованием природного цеолита в качестве фильтрующего материала.

В 1934 г. были разработаны новые материалы для осуществления процесса ионного обмена, и была изготовлена первая синтетическая анионообменная смола. В 1937 г. в Великобритании введена в эксплуатацию первая промышленная установка обессоливания воды. Вначале использование синтетических смол для обработки воды было дорогим и недостаточно эффективным мероприятием. В течение последующих лет смолы стали дешевле, а качество ионитов стало достаточно стабильным. С начала 1980-ых годов началось усовершенствование технологии использования ионитов за счет применения противотока при регенерации ионитов, что обеспечило снижение удельного расхода реагентов на обработку воды.

Ионообменные смолы (иониты), используемые в ионообменной технологии состоят из нерастворимой матрицы, обычно выполненной в виде маленьких бусинок приблизительно 0,5-1,6 мм. в диаметре, изготовленной из органического полимерного основания (большой частью полистирола). Ионным обменом называют процесс одновременной замены одних ионов на другие. Наиболее типичные иониты основаны на использовании полистирола, сшитого дивинилбензолом. Существует 4 общих типа ионообменных смол, которые различаются по их функциональным группам:

- Сильно кислые, содержащие кислые сульфо-группы;
- Слабо кислые, содержащие карбоксильные группы;
- Сильно основные, содержащие четвертичные триметиламмониевые группы;
- Слабо основные, содержащие амино-группы.

«Сильные» смолы имеют большое сродство ко всем ионам, присутствующим в воде, и способны к удалению даже слабо ионизированных элементов типа ацетатов и кремниевой кислоты. «Слабые» смолы неэффективны при удалении слабо диссоциированных молекул, однако, их обменная емкость в 2-3 раза больше чем у сильнокислотных и

сильноосновных смол. Кроме этого для их регенерации требуются меньшие расходы регенерата, т.е. они восстанавливаются более эффективно. Ионнообменные смолы имеют более высокое сродство к поливалентным ионам, поэтому ионы более высокой валентности располагаются в верхних слоях ионита при фильтрации воды через ионитные фильтры. Одновалентные ионы, такие как натрий, вытесняются поливалентными ионами в рабочем цикле, и первые проскакивают в фильтрат [2].

В последние десятилетия при использовании технологии ионного обмена произошло ряд усовершенствований процесса, которые связаны как с изменением типов ионитов, так и с их применением в промышленных установках; в частности, были разработаны иониты, обладающие специфическими свойствами для поглощения некоторых веществ-загрязнителей поверхностных и сточных вод. Разработаны также иониты, которые устойчивы к загрязнениям соединениями органической природы и тяжелыми металлами. Для удаления органических веществ различной природы разработаны так называемые органопоглотители с макропористой матрицей.

Увеличение экономических показателей достигнуто также за счет применения непрерывного ионирования. Разработаны иониты, катализирующие некоторые реакции, которые в обычных условиях протекают с очень малой скоростью. Это позволило, например, использовать иониты для удаления из воды кислорода.

В промышленных установках разнообразного назначения наиболее широко применяются иониты для умягчения воды. Вода умягчается с помощью катионита путем замены преимущественно ионов кальция и магния на ионы натрия, и таким образом, предотвращается выпадение осадка карбоната кальция на поверхностях теплообмена, а также на обратноосмотических мембранах и при использовании других процессов поперечной фильтрации. Пропуск воды осуществляется путем подачи её сверху вниз через смолу, находящуюся в натриевой форме. Поливалентные катионы поглощаются смолой, а ионы натрия поступают в фильтрат. После пропуска заданного объёма обрабатываемой воды или по истечении определенного времени фильтр отключается на регенерацию и автоматически восстанавливается за счет пропуска раствора соли.

Обычно остаточная жесткость после одного прохода через умягчительный фильтр соответствует требованиям, но некоторые современные системы требуют более низкого уровня жесткости. При этом используют ступенчатое включение ионитных фильтров, при котором первая ступень обеспечивает поглощение основной массы катионов жесткости, а

вторая ступень обеспечивает «доочистку» или окончательную, глубокую очистку воды. Фильтры первой ступени регенерируются достаточно часто – каждые 8-16 часов, а фильтры второй ступени регенерируются один раз в 1-2 недели.

В некоторых технологических процессах (например, в энергетике и электронной промышленности) существуют высокие требования по содержанию в воде органического углерода. Последний присутствует в виде гуминовых и фульвокислот, а в некоторых случаях и в виде органических загрязнителей техногенной природы. В этом случае используют иониты-органопоглотители. В органопоглотителях (или органических ловушках) используют макросетчатую анионовую обменную смолу для удаления органических веществ из исходной воды. Поскольку поступающая вода проходит вниз через анионовую смолу в хлоридной форме, отрицательно заряженные органические вещества преимущественно поглощаются положительно заряженными активными участками смолы, замещая тем самым ионы хлора. Большие молекулы также становятся захваченными пораами частичек смолы и удаляются за счет так называемого ситового эффекта. Смолу восстанавливают, используя раствор поваренной соли с дополнительной присадкой едкого натра. При этом происходит замена радикалов органических кислот на ионы хлора. Изменение осмотического давления также заставляет зерна смолы сжиматься и выталкивать захваченные органические вещества.

Этот процесс обеспечивает эффективную очистку воды от органических загрязнителей, однако степень удаления органических веществ является переменной и непредсказуемой. В последние годы эта технология заменяется ультрафильтрацией, особенно в случае высокого содержания органического углерода в исходной воде.

Последней разработкой в ионообменных системах очистки воды стало применение обеззараживания ионитов горячей водой. В промышленности важен контроль загрязнений воды в системе на микробиологическом уровне. До введения обеззараживания горячей водой систем обратного осмоса и систем непрерывной электродеионизации (НЭДИ) выполнялось периодическое химическое обеззараживание всей системы предочистки и трубопроводов. Фильтры и баки умягченной воды, используемые для умягчения жесткой воды, а также фильтры-поглотители органических загрязнений, заменяются на выполненные из футерованных пластических материалов или нержавеющей стали емкости, а соединительные трубопроводы, выполненные из пластических масс, заменяются трубопроводами и арматурой из нержавеющей стали. Хороший эффект

обеззараживания достигается при температуре 65-85°C [1].

Наиболее простым способом производства очищенной воды является использование систем последовательного двухступенчатого обессоливания. При этом обеспечивается получение требуемого качества воды. В системе с двойным слоем (катионита и анионита) используют катионит, восстанавливаемый соляной или серной кислотой, и анионит, восстанавливаемый раствором едкого натра или кальцинированной соды. После пропуска заданного количества фильтрата или достижения заданного значения проводимости, фильтры отключаются от линии подачи обессоленной воды и восстанавливаются растворами кислоты и каустической соды. Эта технология работает достаточно устойчиво, а установки с использованием катионитных и анионитных загрузок обеспечивают надежное получение деионизированной воды в разных отраслях промышленности.

В конце прошлого столетия ряд компаний (Rohm and Haas, Dow Chemical, Purolite, Degremen и др.) в разработках схем очистки начали использовать различные технологии противоточной регенерации и короткие циклы ионного обмена [4,5,6]. Это позволило уменьшить необходимые объемы ионообменных смол и сократить расходы реагентов на регенерацию ионитов. Учитывая то, что большинство анионитов, используемых в технологиях обессоливания воды, требуют длительной отмывки от продуктов регенерации, в результате чего расходуются реагенты и очищенная вода, в некоторых технологиях начали применять установку дополнительных фильтров. Фильтры загружались катионитом в водородной форме. Эта же цель реализовалась за счет рециркуляции воды через промежуточный бак и катионитный фильтр. Так как кислота существенно дешевле по сравнению с едким натром, применение указанных решений позволило снизить затраты на процесс обессоливания.

Уменьшение эксплуатационных расходов и увеличения выхода обрабатываемой воды достигалось также за счет использования новых типов анионитовой и катионитовой смол совместно с некоторыми усовершенствованиями технологий. Разработана и внедрена обновленная версия системы коротких циклов под названием «быстрое разделение», которая включает использование стратифицированных анионитовых слоев, состоящих из слабо основного анионита (более эффективного при удалении органических загрязнений) и сильно основного анионита (более эффективного по удалению всех анионов). Дальнейшим развитием является использование химических «пульсаций», а не непрерывной подачи регенератов при восстановлении смол растворами кислоты и щелочи. Эти изменения привели к лучшей очистке и повышению эффективности

регенерации. При этом длительность регенерации уменьшается приблизительно до 35 минут [1].

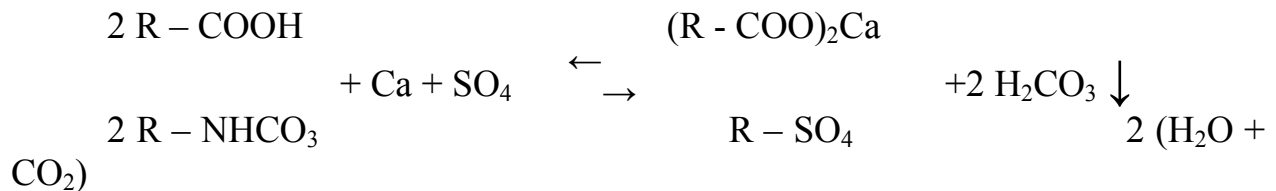
Использование систем обессоливания с двухслойной загрузкой позволяет обеспечить качество фильтрата в среднем 5 мкСм/см, а при использовании барьерного катионитного фильтра достигается получения качества на уровне 0,055 мкСм/см. Разработка этих систем позволила существенно снизить потребление химических реагентов на производство каждого кубометра очищенной воды, обеспечить улучшение качества воды.

Существует достаточно большое количество публикаций, которые подтверждают преимущество ионообменной технологии перед обратным осмосом (при работе ионного обмена качество и производительность остаются постоянными, биозагрязнений нет, в то время как при обратном осмосе качество и производительность ухудшаются со временем, возможна проблема биозагрязнений) [2]. И во многих случаях при очистке воды специалисты отдают предпочтение ионному обмену, это относится, в первую очередь, к системам обессоливания вод с минерализацией до 700-800 мг/л. К тому же, ионный обмен – неприхотливая технология, при которой требуется минимальная предочистка (удаление взвешенных частиц) при нормальной работе [6]. Однако требования к качеству воды в фармацевтической отрасли совсем другие. В этой отрасли применение обратного осмоса в комбинации с другими технологиями является более предпочтительным. Вероятно, это объясняется рядом причин, например возможностью обеспечения общего содержания органического углерода, соответствующего требованиям к качеству воды, отсутствием потребления реагентов и необходимости отмывки ионообменных смол от реагентов, а также микробиологическим качеством воды [3].

Положительным решением в направлении сокращения расхода реагентов и обеспечения возможности автоматизации работы обессоливающих установок (в особенности установок большой производительности) явилось широкое внедрение в практике стран СНГ новой конфигурации включения фильтров. Вместо «гребёнчатой» схемы обессоливания, когда катионитные и анионитные фильтры работали каждый в автономном режиме, начали использовать схему «цепочек». В этой схеме водород-катионитные и ОН-анионитные фильтры работают без поперечных связей между фильтрами одного наименования. Фильтры второй ступени загружены ионообменной смолой с некоторым запасом. Независимо от истощения водород-катионитных или анионитных фильтров «цепочка» отключается на регенерацию при повышении электропроводности после анионитных фильтров первой ступени. При этом отпадает необходимость в

установке дорогих и ненадежных в эксплуатации кремнемеров после каждого анионитного фильтра второй ступени. Упрощается также технология регенерации с использованием регенерационных растворов после фильтров второй ступени и существенно сокращаются расходы воды на собственные нужды (с 25 - 30% до 10 - 15%).

В последние десятилетия значительно увеличивается область использования вод повышенной минерализации в связи с исчерпанием источников пресной воды. Это вызывает необходимость применения новых технологий водоподготовки. Кроме уже ставшей традиционной мембранной технологии, которая начала широко внедряться в отечественной практике, перспективными являются такие ионитные технологии как «Десал» и «Карикс». При этом используется свойство слабокислотного (карбокислотного) катионита к ионообменному поглощению катионов эквивалентно щелочности исходной воды. В процессе обессоливания производится только регенерация катионитного фильтра, загруженного слабо кислотным катионитом, а анионитный фильтр переводится в бикарбонатную форму за счёт истощения на угольной кислоте. В процессе «Карикс» используется ионный обмен в одном фильтре смешанного действия, загруженном катионитом и анионитом (например Амберлайт IRC 50 и IRA 458 Cl) [6]. Процесс обессоливания воды протекает по схеме:



Другой технологией, использование которой существенно уменьшилось, является так называемая сервисная деионизация. При применении этой технологии ионнообменная смола после истощения поступает на регенерацию на определенные предприятия, где и происходит регенерация смолы. Основной причиной уменьшения области использования этой технологии стала разработка технологии непрерывной электродеионизации (НЭДИ). Первая промышленная установка НЭДИ была представлена в 1987 году фирмой «Millipore». С тех пор многие компании изготавливают различные варианты этой системы. Во всех НЭДИ используют катионо- и анионоселективные мембраны, образующие ячейки, в которых ионы удаляются из исходной воды под воздействием электрического поля (рис. 1). Указанные ионы собираются и удаляются из системы очистки через ячейки концентрата, последние чередуются с ячейками очистки воды. Ячейки

обессоливания заполняются ионнообменной смолой, однако в некоторых системах ячейки концентрата также заполняются смолой.

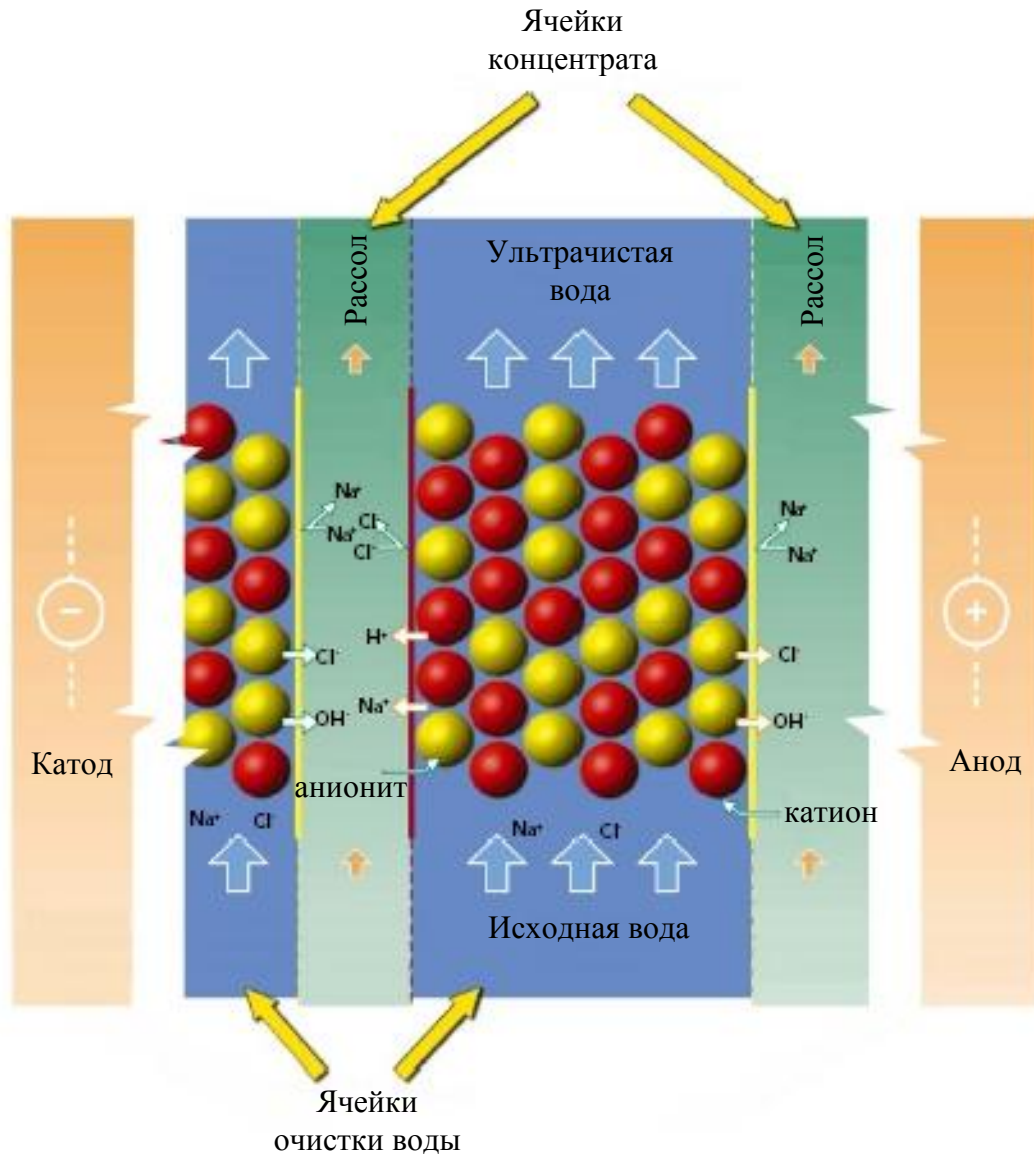


Рис. 1. Общая схема обессоливания воды в процессе электроионитной технологии

В отдельных системах используют смешанные слои катионита и анионита при различной геометрии ячеек. В большинстве систем НЭДИ используют плоскорамные конструкции, хотя в некоторых системах используется спиральная конфигурация аппаратов [1].

Во всех системах обеспечивается удаление растворимых солей, диоксида углерода, кремниевой кислоты, аммиака и некоторых органических веществ. Изготовители некоторых установок утверждают, что очищенная

вода проходит также микробиологическую очистку, однако большинство изготовителей гарантируют, что в их оборудовании в очищенную воду не поступают посторонние частицы, органические вещества, бактерии и эндотоксины.

Хотя эта технология находится в эксплуатации в течение 20 лет, вероятно самые существенные улучшения при ее использовании произошли в последние 3-5 лет. Эти усовершенствования включают:

- Применение загрузок смолы в ячейках концентрата. Это улучшает работу системы удаления солей и позволяет отказаться от использования добавки электролита в ячейки концентрата.

- Выбор типов ионообменных смол с использованием различных слоев ионитов в отличие от использования смешанного слоя и использования добавок, улучшающих процесс очистки.

- Применение новых систем уплотнения модулей, что уменьшает или предотвращает утечки с модулей. Разработана спиральная конфигурация модулей с корпусами, которые обеспечивают хорошее уплотнение.

- Модули обеспечивают обеззараживание систем очистки за счет подачи горячей воды.

- В модулях обеспечиваются значительно большие расходы очищенной воды. Это снижает затраты на очистку. Некоторые из конструкций в настоящее время дешевле на 60 - 90%.

- Объединение мембранных систем очистки и систем НЭДИ. При этом систему НЭДИ используют в качестве второй ступени очистки для получения высоко очищенной воды.

Применение систем НЭДИ позволяет получить глубоко обессоленную воду, которая соответствует стандартам на очищенную воду, с использованием систем обеззараживания горячей водой. При этом качество воды имеет следующие показатели: электропроводность – 0,055 мкСм/см, содержание органического углерода – <10 мкг/кг [1].

Разработанные системы позволяют удовлетворить различные требования потребителей. При этом в зависимости от требований производителей готовится соответствующая ионообменная смола. Применение этих систем уменьшает время поставки, сокращает монтажные работы, требует менее квалифицированного персонала для обслуживания.

Для улучшения качества и снижения себестоимости ионообменного обессоливания воды широко применяется противоточная регенерация ионообменных смол (рис. 2).

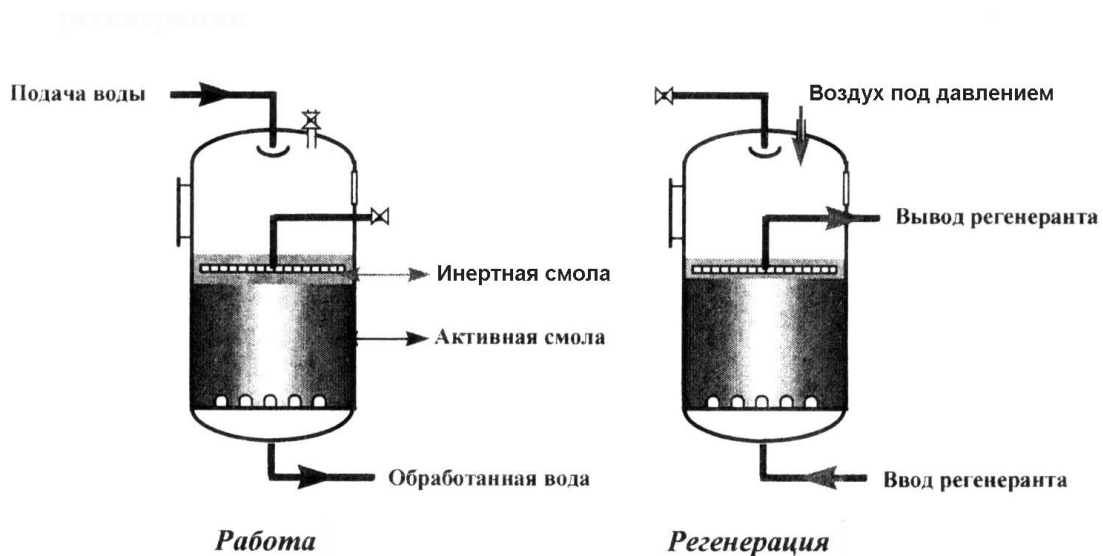


Рис. 2. Схема фильтра с противоточной регенерацией при работе и при регенерации

При регенерации с зажатием слоя воздухом или водой, регенерант вводится снизу. Встречное давление воздуха применяется, чтобы не допустить расширение слоя смолы. Часть смолы над коллектором не регенерируется – это означает, что она не принимает участия в ионообмене. Иногда объем вокруг коллектора заполняется инертной смолой [4].

Процессы с блокировкой слоя воздухом и водой характеризуются хорошим качеством получаемой воды и низким удельным расходом реагентов. Но они имеют и ряд недостатков: неполное использование объема фильтра; среднее распределительное устройство чувствительно к механическим повреждениям вследствие набухания ионита и его усадки; потребность в дополнительном оборудовании; большой объем потребляемой воды или воздуха; большие затраты времени и труда на регенерацию; необходимость периодической взрыхляющей промывки [5].

В Европе отдается предпочтение системам с зажатием слоя воздухом, т.к. они требуют меньшие расходы воды на собственные нужды.

Новым шагом в развитии противоточной технологии стала система Стратапак (рис. 3). Система Стратапак представляет собой комбинацию систем Стратабед и Амберпак (в данном случае обратный Амберпак) [4].

Стратапак гибок, он устойчиво работает на скоростях потока 15% - 100% от номинальной. Процесс можно многократно останавливать и запускать в течение одного цикла при отсутствии в потребности фильтрата

или в случае остановок. Соотношение слабоосновного и сильноосновного анионита (или слабо- и сильнокислотного катионита для катионитной системы Стратапак) подбирается исходя из состава исходной воды.

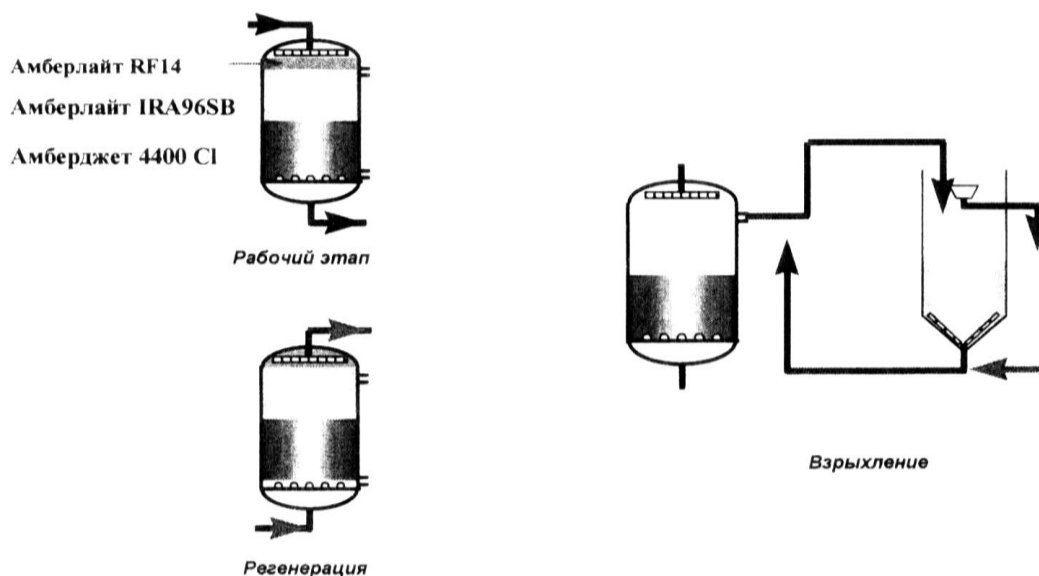


Рис. 3. Принцип работы системы Страта пак

Рабочий процесс осуществляется в нисходящем потоке, процесс регенерации – в восходящем. Процесс регенерации начинается с короткого этапа уплотнения, затем скорость потока уменьшается и уплотнение сохраняется за счет плотности регенеранта и его движения снизу вверх. Небольшое количество взвешенных твердых частиц скапливается на поверхности смолы на этапе работы и вымывается при уплотнении [4].

Преимущества системы Стратапак:

- Простота (компактное оборудование, нет внутрикорпусных устройств);
- Гибкость (остановка – пуск, различная производительность);
- Возможность взрыхления (удаление взвешенных частиц, восстановление структуры слоя);
- Экономичность (небольшие капиталовложения);
- Эффективность (низкие эксплуатационные расходы);
- Высокие показатели (низкая электропроводность, низкое содержание SiO_2).

Существующие системы могут быть переоборудованы в системы

Стратапак с минимальным изменением оборудования.

Выводы:

1. Приведен анализ развития систем очистки воды для производств со сравнительно небольшими расходами воды (например, на фармацевтических предприятиях) и систем очистки для крупных потребителей (например, для энергетики).

2. В мировой практике, несмотря на широкое применение мембранных технологий, широко применяются ионитные технологии, которые в последние годы претерпели существенные усовершенствования.

3. Перспективной технологией обессоливания является непрерывная электродеионизация, позволяющая практически полностью исключить потребление реагентов. Важным обстоятельством является возможность обеззараживания этого оборудования горячей водой.

Список литературы:

1. Anthony Bennett «Advances in ion exchange technology»//Filtration + Separation. – 2007. – July 2007. – pp. 20-23.
2. Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике. – К: Техника, 1989. – 176с.
3. Frans Knops, Stephan van Hoot «Economic evaluation for RO»//Desalination. Vol. 2 issue 3. – 2007. – pp. 23 – 25.
4. Ионообменные смолы и технологии Ром энд Хаас «Повышение технических и экономических показателей работы водоподготовительных установок» / Информационные материалы Rohm and Haas, 2007 г.
5. Информационные материалы Dow Chemical, 2007 г.
6. Информационные материалы Purolite, 2007 г.