

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПРИМЕНЕНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА ВОДЫ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

С. П. Высоцкий¹, В. И. Кочереншук²

1 – Автомобильно-дорожный институт государственного высшего учебного заведения "ДонНТУ", 2 – ООО "ДонАКВАТЕХ", г. Донецк

Приведен обзор существующих методов получения высокочистой воды в промышленных условиях. Показано, что электроионитная технология является альтернативой использования ФСД. Проведен анализ способов повышения эффективности стадии доочистки воды в фильтрах смешанного действия. Установлена корреляция между величиной заряда частиц ионитов и степенью расширения слоя загрузки смешанной шихты ионитов. Установлен критерий выбора оптимальных условий разделения смеси ионитов при проведении регенерации фильтров смешанного действия. Приведены результаты исследований условий разделения смеси катионо- и анионообменных смол на опытной установке.

Ключевые слова: производство высокочистой воды, мембранная очистка, электроионитная технология, фильтр смешанного действия, разделение ионитной загрузки.

Введение

Анализ процессов применения ультрачистой воды

В последние десятилетия постоянно увеличивается объём потребления ультрачистой воды. Один из главных её потребителей – микроэлектроника. Последняя является основой для изготовления изделий и предоставления услуг во многих отраслях промышленности, в том числе аэрокосмической, коммуникаций, развлечений, военного комплекса, медицины. Как следствие этого, глобальный рынок электроники оценен в 1 триллион долларов США.

Электронные изделия с каждым годом становятся всё более компактными, лёгкими, быстродействующими и дешёвыми. Для иллюстрации скорости прогресса достаточно одного примера: портативные изделия связи проходят путь от идеи до производств уже за 12-15 месяцев, по сравнению с 21-27 месяцами несколько лет назад.

Изготовление любых электронных изделий влечёт за собой использование в больших количествах высокочистой воды. В промышленности микроэлектроники производственные процессы являются кумулятивными. Это означает, что на каждой стадии производства используется продукция, полученная в предыдущих процессах. Когда взвешенные вещества и другие загрязнители присутствуют в реагентах, воде и газах, используемых в технологическом процессе, качество изделия значительно ухудшается.

Из всех потенциальных источников загрязнения, влияющих на качество изделий, вода, пожалуй, самый существенный, так как она вступает в контакт с изделиями много раз на каждой стадии производственного процесса. Оборудование для производства микроэлектроники требует больших объёмов воды, достигающих нескольких сотен м³/ч. В то же время постоянное увеличение сложности и уменьшение размеров изделий пропорционально увеличивают требования к качеству используемой воды.

Поскольку производство электронных схем всё время расширяется, развиваются новые технологии, производительность технологий очистки воды постоянно увеличивается. Увеличение спроса на ограниченные водные ресурсы, местная инфраструктура подачи воды и все более жесткие экологические требования повышают стоимость исходной воды, процессов обработки и сброса сточных вод.

Несколько лет назад использование оборотных циклов в микроэлектронике было не характерным. Не подлежало сомнению, что затраты, связанные с очисткой и рециркуляцией воды в пределах технологических циклов, были больше, чем затраты, связанные с подготовкой

очищенной воды из исходной речной воды. Очень большое количество воды относительно высокой чистоты пропадало впустую. Теперь наблюдается тенденция, которая полностью меняет устоявшиеся взгляды на исходное качество очищаемой воды. Современное оборудование водоочистки позволяет эффективно перерабатывать оборотную воду.

Тщательно разработанная система фильтрации и очистки позволяет оптимизировать выпуск продукции в каждом технологическом процессе, что приводит к улучшению качества конечных изделий и сокращению стоимости производства. Таким образом, большая часть загрязняющих веществ отфильтровывается из потока, что снижает затраты вследствие брака и низкого качества изделий, а многократное использование пермеата приводит к дополнительной экономии средств.

Практически во всех электронных устройствах используются, так называемые, «чипы». Размер последних определяет уровень сложности технологии. Достижение геометрических размеров элементов менее 0,13 мкм является сегодня нормальным явлением. Многие крупные компании успешно создают технологии с линейными размерами элементов в 0,09 мкм [1].

Всего лишь десять-двадцать лет назад определение «вода высокой чистоты» связывалось с наличием загрязнений в паре в диапазоне частот на миллиард (ppb), в то время как сейчас стандартными становятся нормы в частях на триллион (ppt).

Очень трудно представить себе столь малые величины. Это означает, что при измерении весьма малых концентраций загрязняющих веществ мы получаем завышенные значения. При анализе концентрации примесей в ультрачистой воде верным является утверждение, что такая величина как «ноль» не достижима, скорее можно утверждать, что данные величины «слишком малы, чтобы быть измеренными».

Чтобы дать некоторое представление о том, что мы имеем в виду, будет уместно такое сравнение: 1 ppb - эквивалентен точности 1 мм на 1 000 км или 1 секунды на 11.574 дней (примерно 32 года). Человеческие волосы имеют толщину 60-100 мкм; бактерии способны проникать через стерилизационные фильтры с размером пор приблизительно 0,2-0,3 мкм; самые крупные вирусы имеют размер до 0,1 мкм, чипы же производятся с линейными размерами 0,09 мкм и меньше.

Легко проследить и как меняется область применения воды в зависимости от степени её загрязнённости. Так, при загрязнённости воды в диапазоне частот на миллион (ppm), она используется в оборотных циклах и в качестве питьевой; при загрязнённости в диапазоне частот на миллиард (ppb) – в тепловой и атомной энергетике; в диапазоне частот на триллион (ppt) – в электронике.

Вода высокой чистоты является очень агрессивным растворителем, то есть имеет превосходное свойство захватывать вещество практически из любого материала, с которым она контактирует. Поэтому не только очень трудно достигнуть требуемого в соответствии со стандартам качества воды, но и поддерживать его на протяжении всего времени транспортировки ультрачистой воды от места её получения к месту потребления.

Не вызывает сомнения, что большая осторожность должна быть проявлена в отношении реагентов, используемых в системе водоочистки и при регенерации ионообменных смол, так как эти вещества могут загрязнять системы очистки, хранения и распределения воды. Также очень важно гарантировать точность при использовании анализаторов. Они должны обеспечивать возможность измерения очень низких концентраций на уровне ppt (частей на триллион) и, в тоже время, выдерживать воздействие воды высокой чистоты.

В то время, как большинство примесей относительно просто удаляются и не требуют значительного контроля, требования к содержанию других - значительно выше и обычно находятся в центре внимания каждой технологии. Это общий органический углерод (ОУ), бор, силикаты, металлы, кислород и взвешенные вещества (в том числе, и бактерии).

В настоящее время в отечественной практике и за рубежом для оценки качества очищенной воды широко применяется кондуктометрический метод. При таком уровне чистоты, который имеет ультрачистая вода, кондуктометрия становится бессмысленным измерением,

поскольку предельное удельное сопротивление составит 18,2 МОм при 25°C и практически не зависит от остаточной концентрации загрязнителей для воды с концентрацией примесей меньшей нескольких мкг/кг [2]. При этом требования к качеству воды, используемой при производстве вычислительной техники, становятся всё более жёсткими (табл. 1).

Таблица 1. Требования к качеству воды для производства «чипов» памяти.

Параметр	Значение					
	256 Мб	1 Гб	1 Гб	4 Гб	16 Гб	64 Гб
Размер памяти	256 Мб	1 Гб	1 Гб	4 Гб	16 Гб	64 Гб
Геометрический размер, мкм	0,25	0,18	0,15	0,13	0,10	0,07
Год выпуска	1997	1999	2001	2003	2006	2010
ООУ, ppb	< 1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	< 0,5
Количество частиц с размером менее 0,03 мкм		< 500	< 300			
Количество частиц с размером менее 0,05 мкм	< 500	< 300	< 300	< 300	< 100	< 100
Бор, ppt	< 100	< 50	< 50	< 50	10-50	10-50
Натрий (Na ⁺), ppt	< 7	< 5	< 5	< 2	< 2	< 1
Калий (K ⁺), ppt	10	< 5	< 5	< 2	< 2	< 1
Фтор (F ⁻), ppt	30	30	30	< 10	< 10	< 5
Хлориды (Cl ⁻), ppt	< 20	< 20	< 20	< 10	< 5	< 5
Хром (Cr), ppt	4	2	2	2	2	< 1

Важное значение имеет хранение и распределение воды к местам использования при заданном расходе и давлении с минимальной потерей качества. В системах подготовки воды для микроэлектроники, дальнейшая очистка происходит после распределения непосредственно в пункте использования, вследствие трудностей получения и поддержания очень высокого требуемого уровня чистоты. Учитывая, что ультрачистая вода обладает высокой агрессивностью, для удаления веществ, вымытых ею из трубопроводов при транспортировке, непосредственно перед потребителем устанавливается модуль нанофильтрации. Технологии на основе мембран используются на всех трёх ступенях системы подготовки ультрачистой воды.

Анализ процессов производства ультрачистой воды

Мембранные технологии в настоящее время применяются на разных стадиях очистки воды. Как правило, используются четыре следующих технологии: ультрафильтрационные (УФ), обратноосмотические (ОО), дегазационные и электроионитные. Последние являются комбинацией трёх технологий очистки воды: электродиализной, мембранной и ионитной.

Ультрафильтрационные мембраны имеют эффективный диапазон фильтрации частиц с молекулярным весом от 10.000 до 100.000 Да и более, что соответствует размеру приблизительно от 0,005 до 0,1 мкм и более.

Учитывая эту очень высокую эффективность фильтрации, УФ мембранные системы сейчас обычно используют на обеих стадиях очистки: предочистке и непосредственно при самой очистке. УФ мембраны являются привлекательной альтернативой обычной химической и механической фильтрации, поскольку они обеспечивают более эффективный и надёжный процесс предочистки для обратного осмоса и ионного обмена. УФ мембраны выпускают как в виде спиральных модулей, так и в виде модулей с полыми волокнами. Мембраны в виде полых волокон обычно являются «двухсторонними», то есть они имеют УФ мембрану как с внутренней стороны волокна, так и с внешней. УФ системы обычно используют противоточную систему очистки мембран, при которой промывочная вода поступает во внутренний контур (контур пермеата), проникает через мембраны и вымывает

часть концентрата, в котором содержится большое количество сконцентрированных примесей.

Использование УФ установок в системах предочистки с каждым годом увеличивается, особенно в районах, где исходная вода значительно меняет своё качество и содержит значительное количество органических веществ. УФ мембраны имеют хорошую устойчивость к воздействию физических сил, высокие сопротивляемость загрязнению и очищающую способность при экономически приемлемых уровнях выхода чистой воды.

Существуют различные методы использования таких систем: от схем с большим количеством концентрата и низким процентным выходом пермеата, до минимального потока концентрата или полного его отсутствия с периодической обратной импульсной промывкой и циклами очистки.

Повышение эффективности использования УФ мембран достигается за счет установки дополнительной УФ мембраны на выходе из модуля перед транспортировкой на основную ступень очистки. Двухслойный вариант даёт возможность минимизировать проскок частиц с пермеатом, вследствие дополнительного прохода его через УФ мембрану, а не через матрицу поддержки, как в обычных спиральных модулях.

Такая модификация УФ мембран позволяет задерживать вещества с молекулярным весом 6.000 – 10.000 Да ($< 0,005$ мкм). При таком уровне фильтрации, мембраны удаляют не только взвешенные вещества, но и бактерии, продукты распада микроорганизмов и полимерные органические молекулы. Применение УФ модулей с низким выходом концентрата приводит к тому, что загрязнители удаляются из системы, не задерживаясь внутри фильтра, где они могут привести к ухудшению работы мембран. Наконец, небольшие УФ мембраны могут быть использованы в качестве фильтров непосредственно перед пунктом потребления при транспортировке очищенной воды, что позволит удалить частицы, которые попали в воду в системе трубопроводов.

Применение обратного осмоса стало традиционным решением для систем подготовки воды высокой чистоты на протяжении последних десятилетий. Однако только в последнее время стали выпускаться ОО мембраны, имеющие необходимый уровень селективности. Этот уровень очень высок для широкого диапазона веществ при поперечной схеме ОО фильтрации. Поэтому ОО является превосходной первой ступенью для основной стадии очистки воды. Оставшиеся загрязняющие вещества могут быть удалены другими методами, такими как электроионитная технология и использование газопроницаемых мембран.

Использование для очистки воды электроионитных (ЭИ) систем является одним из самых существенных изменений в технологиях, применяющихся в области получения ультрачистой воды. Электроионитная технология теперь обычно используется как технология доочистки воды после обратного осмоса.

В настоящее время электроионитная технология достигла такого уровня, что она может применяться как альтернатива фильтрам смешанного действия (ФСД) для финишной очистки воды в системах микроэлектроники. Последним новшеством в ЭИ процессах стало объединение дешёвых ЭИ модулей и систем типа Ionpure *INX*.

ЭИ установка состоит из катионитовой и анионитовой полупроницаемых мембран, которые чередуются в модуле со свободным пространством, тем самым формируя своеобразные отсеки с входными и выходными отверстиями. Отсек с исходной водой имеет анионитовую полупроницаемую мембрану (АПМ) со стороны положительно заряженного анода и катионитовую полупроницаемую мембрану (КПМ) со стороны отрицательно заряженного катода. Ячейки концентрирования ограничены АПМ со стороны катода, и КПМ со стороны анода (рис. 1). Большинство ЭИ систем имеют конфигурацию типа пластинчато-рамочной, хотя доступны и варианты со спиральной навивкой [2]. Такой тип ЭИ модулей под названием *Septon* разработан фирмой Christ Water Technology.

Чтобы ускорить перемещение ионов в растворах с низкой ионной силой, отсеки исходной воды заполнены ионитными смолами. В некоторых системах ячейки концентрирования также заполнены ионитом. Постоянный электрический ток от внешнего

источника, подающийся на электроды, в пределах мембран и ячеек создаёт поперечное электрическое поле. Когда возникает электрическое поле, ионы в жидкости начинают двигаться в сторону соответствующего противоположно заряженного электрода. В результате этого ячейки с исходной водой избавляются от ионов, которые собираются в отсеках концентрирования солей.

Хотя ФСД находят более широкое применение, область применения ЭИ систем продолжает расти. Это обусловлено высоким качеством получаемой воды и экономической эффективностью данной технологии. ЭИ технологии обеспечивают очень высокую чистоту ($> 18 \text{ МОм} \cdot \text{см}$) очищенной воды.

За последние несколько лет произошли изменения и в самих электроионитных аппаратах: наблюдается тенденция к увеличению толщины ячеек исходной воды и переход к модульному типу устройства самой установки, что позволяет снизить затраты на эксплуатацию. Следует отметить, что ЭИ установки применимы для относительно невысоких расходов обессоленной воды (от единиц до десятков $\text{м}^3/\text{ч}$).

В современных схемах получения глубокообессоленной воды на тепловых и атомных электростанциях, а также на химических предприятиях наиболее широко применяются фильтры смешанного действия (ФСД). Они являются финишными ступенями в технологии очистки воды. Это обусловлено тем, что в первых ступенях обессоливания вод с минерализацией выше 500 мг/л широко используют обратноосмотические технологии. Глубина обессоливания воды после них, как правило, меньше по сравнению с обессоливанием воды в ионитных фильтрах первой ступени [1].

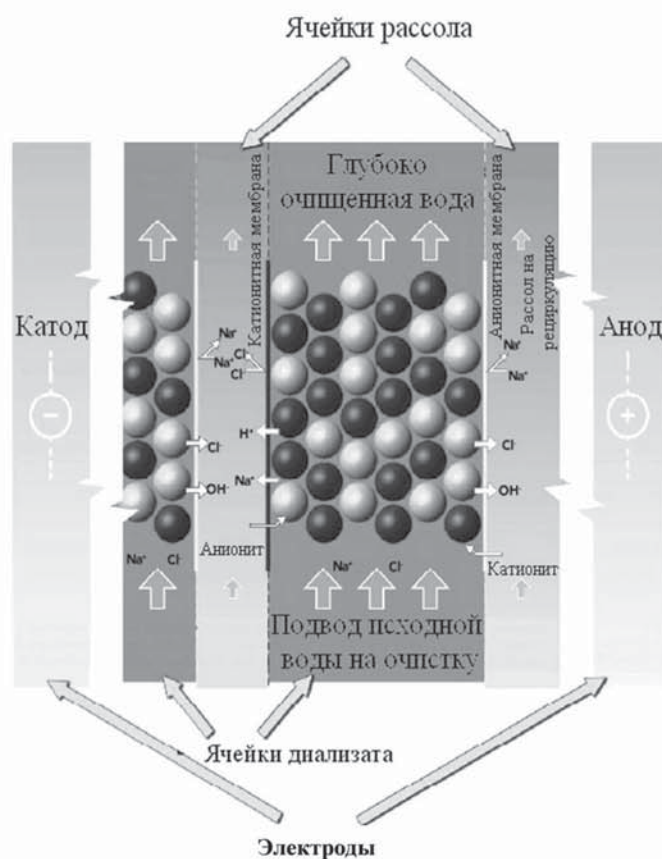


Рис. 1. Общая схема размещения ячеек обессоливания воды в процессе ЭИ технологии

Технологическая схема ионообменной очистки воды после обратноосмотических установок может быть реализована как по технологии Н-ОН-ионирования в отдельных фильтрах, так и финишной очистки в ФСД. В первом случае значительно увеличиваются объемы загрузки ионитов, количество фильтров и площади, занимаемые

водоподготовительным оборудованием. Поэтому предпочтение отдается применению ФСД.

В отличие от раздельного Н-ОН-ионирования, когда обрабатываемая вода последовательно пропускается сначала через Н-катионитный, а затем через ОН-анионитный фильтры, обессоливание и обескремнивание воды в ФСД происходит в одном аппарате в результате одновременного протекания процессов катионного и анионного обмена.

Метод обессоливания воды в смешанном слое, т.е. с одновременным применением катионита и анионита в виде механической смеси, является более эффективным, чем последовательное фильтрование. Использование одного ФСД позволяет заменить два последовательно включенных катионитных и анионитных фильтра таких же размеров, что в два раза снижает затраты на оборудование, площадь помещения, а также на эксплуатацию фильтра. ФСД дает возможность значительно увеличить глубину обессоливания воды. Объясняется это тем, что при фильтровании воды через слой смеси ионитов происходит как бы многоступенчатое обессоливание (большое число ступеней Н-ОН) [4].

Близкое расположение зерен катионита и анионита позволяет устранить “плохую отмываемость” от щелочи, оставшейся после регенерации анионита. В результате, требуется меньший расход обессоленной воды на отмывку, исключается противоионный эффект и связанное с этим снижение технологических показателей: качества фильтрата и ёмкости поглощения.

ФСД отличается от обычного катионитного фильтра наличием в нижней части фильтра распределительной системы сжатого воздуха для перемешивания ионитов и дополнительной системы для отвода регенерационных растворов кислоты и щелочи. Система расположена на границе раздела катионита и анионита. Для приготовления смешанной шихты в ФСД применяют гранулированные катиониты и аниониты (катионит КУ-2-8, анионит АВ-17-8 или их импортные аналоги).

Регенерация ионитного фильтра со смешанной загрузкой после разделения ионитов осуществляется путем соответствующего взрыхления непосредственно в фильтре (внутренняя регенерация) или вне его (выносная регенерация). Скорость фильтрования в ФСД при высоте слоя ионитов 2-2.5 м находится в пределах 30-50м/ч [4].

ФСД сложнее регенерировать, по сравнению с обычными ионитными фильтрами. Это ограничивает область их применения только случаями, когда рабочий цикл очень большой, а операция регенерации осуществляется сравнительно редко. ФСД наиболее часто применяют в качестве третьей ступени ионирования в схемах обессоливания воды и для обессоливания конденсата.

Применение ФСД для глубокой очистки воды после обратноосмотических установок значительно упростило технологические схемы обессоливания воды. Однако, вследствие увеличения «солевой» нагрузки на ионитную шихту, это создало необходимость более качественного ее разделения и смешения.

Целью настоящей работы являлось определение факторов, влияющих на качество фильтрата после ФСД, и выбор путей повышения эффективности процесса получения глубоко обессоленной воды.

Исследование путей повышения эффективности работы ФСД

При очистке потоков конденсата в ФСД «солевая» нагрузка на ионитную шихту уменьшается. Наряду с этим, требование к качеству фильтрата на конденсатоочистках, как правило, выше, по сравнению с качеством фильтрата на обессоливающих установках приготовления глубоко обессоленной добавочной воды.

Очистка конденсата в ФСД на энергетических установках имеет ряд особенностей. Вследствие того, что оптимальное значение рН для защиты оборудования от коррозии существенно отличается для стали и медных сплавов, приходится принимать компромиссные решения и поддерживать рН на уровне, когда скорость коррозии не соответствует минимальным значениям (рис.2) [1].

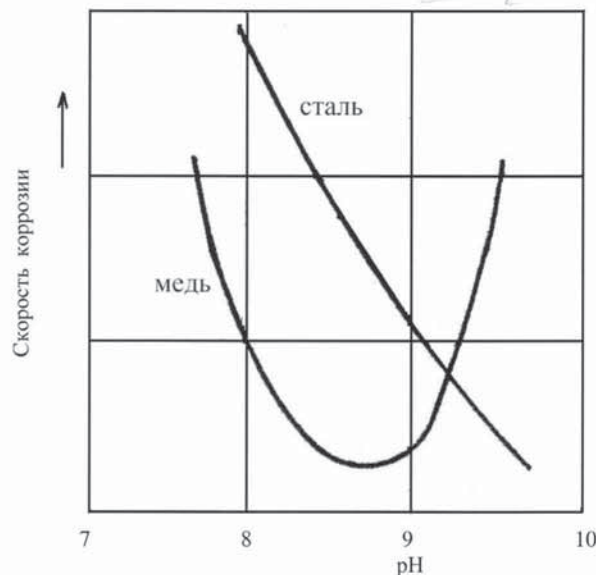


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии стали и сплавов меди от рН среды

В то время как скорость коррозии (СК) меди и ее сплавов минимальна в области рН от 8.5 до 9.0, СК углеродистой стали минимальна при рН более 9.6. Поэтому в оборудовании, которое содержит элементы из стали и меди, обычно поддерживают рН водной среды в диапазоне 8.8-9.2. Этот уровень рН недостаточно высок для защиты элементов из стали, а также недостаточно низок для предотвращения коррозионных процессов в элементах, выполняемых из меди, что увеличивает солевую нагрузку на оборудование, предназначенное для глубокой очистки воды.

В настоящее время на энергетических установках для подавления коррозионных процессов используют в основном два режима обработки теплоносителя с применением летучих аминов (в основном, аммиака) и окислительный режим с подачей в пароводяной цикл кислорода (воздуха) или перекиси водорода [3].

При обработке воды летучими аминами основная нагрузка на конденсатоочистку приходится на удаление из обрабатываемой воды аммиака. При повышении рН существенно увеличивается проскок ионов натрия в фильтрат (рис. 3).

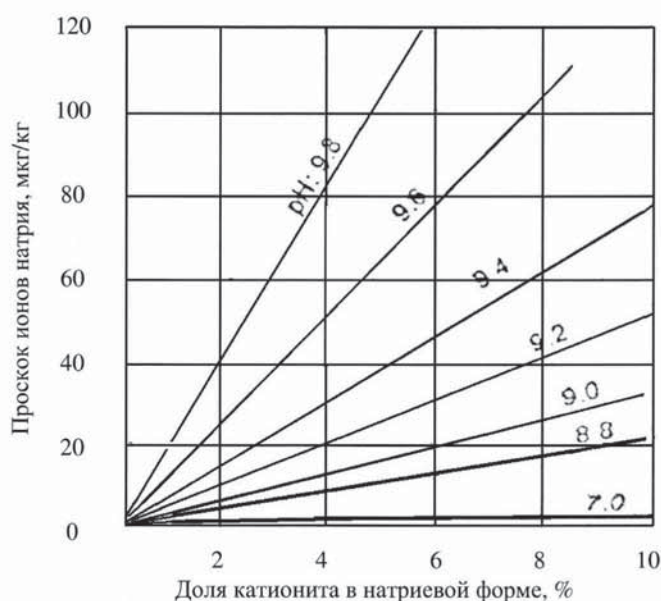


Рис. 3. Зависимость проскока иона натрия в фильтрат ФСД от доли катионита в натриевой форме при разных рН среды

При использовании режимов очистки конденсата с добавкой окислителей возникает необходимость глубокой очистки конденсата до получения электропроводности водород-катионированной пробы менее 0,2 мкСм/см ($\mu\text{S}/\text{cm}$). В противном случае потенциально кислые вещества могут значительно увеличить скорость коррозии металлов. При этом работа ФСД существенно улучшается из-за отсутствия в поступающем на очистку конденсате аммиака. Однако присутствие катионита в натриевой форме в загрузке ФСД также увеличивает проскок натрия в фильтрат (рис. 4).

Качество фильтрата ФСД и продолжительность его работы зависят от степени разделения ионитов, классификации частиц в слое перед регенерацией, от качества смешивания частиц катионита и анионита - гомогенизации слоя перед включением ФСД в работу.

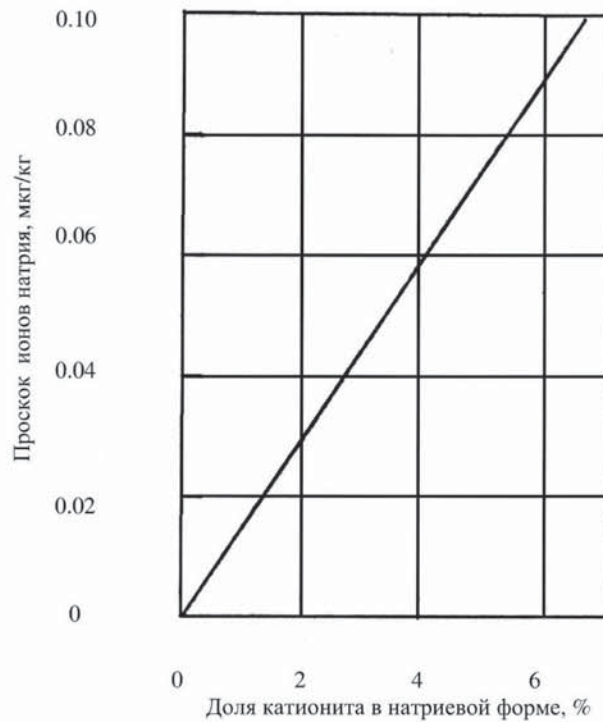


Рис. 4. Зависимость проскока иона натрия в фильтрат от доли катионита в натриевой форме при рН среды близкой к 7

Как показано в [4], доля свободного объема или порозность псевдооживленного слоя пропорциональна отношению сил вязкости к гравитационным силам:

$$\varepsilon \equiv \mu_o W_o / \Delta \rho d^2,$$

где: μ_o - динамическая вязкость среды, кг с/м²;
 W_o - скорость оживаемого потока воды в свободном сечении, м/с;
 $\Delta \rho = \rho_r - \rho_c$ - разница плотностей частиц ионита и среды, кг/м³;
 d - диаметр частиц ионита, м.

Согласно расчетам [4] эффективные величины факторов $\Delta \rho d^2$ для катионита и анионита отличаются и равны соответственно 0.04 и 0.104, т.е. большая часть катионита и анионита будут разделены. Распределение параметра $\Delta \rho d^2$ для отечественных ионитов в вероятностных координатах приведено на рис.5.

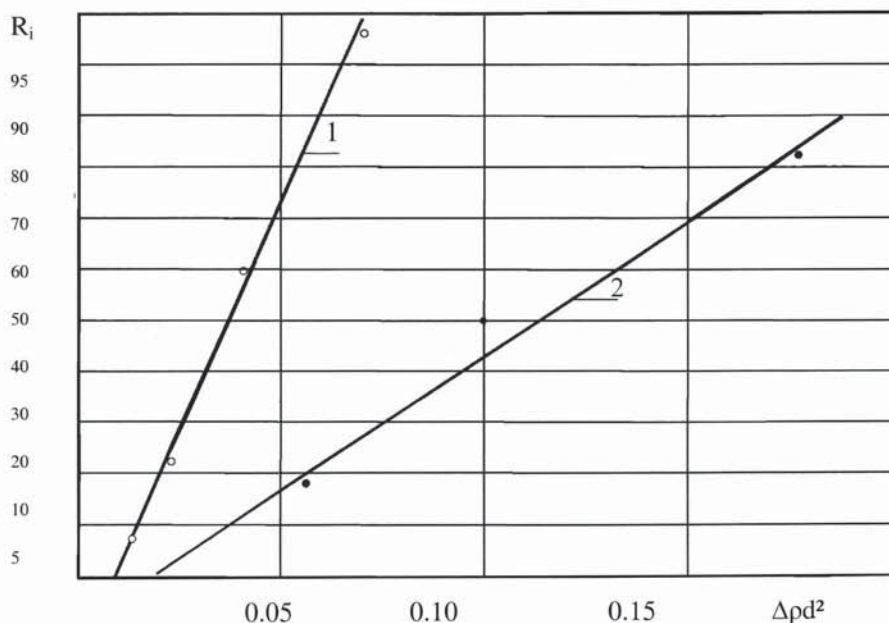


Рис. 5. Зависимость распределения доли фракции нарастающим итогом от Δpd^2
 1 – анионит АВ-17; 2 – катионит КУ-2

Вследствие большого коэффициента неоднородности фракций отечественного катионита КУ-2 относительно большая доля катионита (примерно 22%) при разделении остается в анионите. Для устранения этой проблемы должна производиться гидравлическая классификация катионита перед загрузкой в ФСД. При этом удаляется до 30% мелких фракций катионита от его объема.

Учитывая, что в практических условиях для ФСД легче удалить мелкие частицы при помощи гидравлической классификации, для оценки количества катионита, которое нужно удалить, необходимо определить фракционные составы обеих смол (катионита и анионита) и по максимальному размеру зерен анионита найти минимально допустимый размер зерен катионита. Например, при $d_{\text{а макс}} = 0.95$ мм, $d_{\text{мин}} \geq 0.95 \sqrt{\frac{90}{290}} \geq 0.50$ мм.

Плотность частиц катионита принята 1290 кг/м^3 , анионита – 1090 кг/м^3 .

Таким образом, для приготовления шихты ФСД из товарного катионита мелкие фракции размером < 0.50 мм должны быть удалены предварительной гидравлической классификацией.

Необходимо отметить, что в дальнейшем при эксплуатации ФСД происходит перераспределение фракционного состава шихты в сторону улучшения разделения, т.к. катиониты более устойчивы к механическому износу по сравнению с анионитами.

Известно [1], что при загрузке ионитов в водородной и гидроксильной формах их объемы значительно превышают объемы взятых в отдельности ионитов. Это происходит вследствие образования конгломератов частиц («друз»), в которых на три зерна катионита приходится одно зерно анионита и наоборот. Образование «друз» и разбухание слоя шихты ионитов происходят тем интенсивнее, чем выше заряды зерен ионитов (рис. 6).

Электрически нейтральные частицы размещаются плотнее друг к другу вследствие отсутствия сил взаимного отталкивания, и коэффициенты порозности в этом случае имеют меньшее значение. Когда ожжижаемый слой состоит из частиц, заряженных одноименно, они размещаются на большем расстоянии, что соответствует более высоким значениям коэффициентов и порозности.

Указанное явление препятствует как смешиванию ионитовой шихты-гомогенизации слоя перед включением ФСД в работу, так и разделению катионита и анионита.

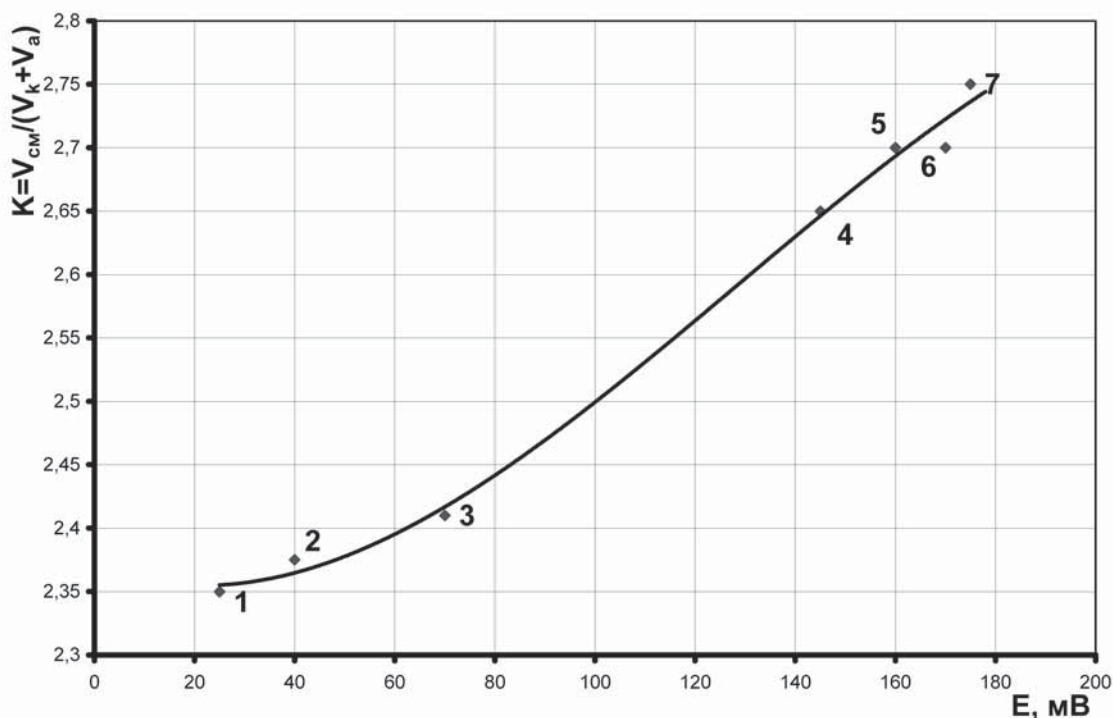


Рис. 6. Корреляция степени расширения шихты ионитов и разности потенциалов между частицами ионитов в различных ионных формах
 1 - Na-Cl; 2 - NH⁺-Cl; 3 - H-SO₄; 4 - Na-OH; 5 - H-OH; 6 - Ca-OH; 7 - NH₄-OH

В процессе кондиционирования происходит также разрушение значительной части крупных, осмотически наименее прочных зерен и, таким образом, потеря дорогостоящего материала и ухудшение характеристики фильтрующего слоя. На зерна ионитов в псевдооживленном слое действуют силы Архимеда, вязкостного трения частиц и электростатического притяжения между зернами. Последнее требует увеличения параметра разделения $\Delta r d^2$.

Для выбора оптимальных условий разделения смеси ионитов предложен коэффициент π , учитывающий воздействие указанных сил на процесс разделения ионитов [1]. Для приведения сил электростатического притяжения и сил, обеспечивающих разделение к одной системе, в качестве критерия оптимизации принята разность параметров $\Delta r d^2$, $\Delta r_0 d_0^2$. Параметры $\Delta r d^2$ определялись с учетом порозности «разбухшего» слоя и скорости потока псевдооживления слоя (примерно 4 м/ч). Значение ε определялось кондуктометрическим методом.

Данные по критерию оптимизации разделения частиц катионита и анионита в различных формах можно представить в следующий ряд по увеличению эффективности разделения:



Наиболее целесообразным представляется для повышения эффективности разделения переводить смесь ионитов в Na-Cl и Na-OH – формы. На ФСД обессоливающих установках, в реagentном хозяйстве которых имеется соль и щелочь, возможно применение обоих вариантов. На ФСД блочных обессоливающих установок (БОУ) рационально использовать перевод смеси ионитов в Na-OH – форму, учитывая наличие реагента на БОУ.

Исследования на опытной установке показали и подтвердили данные об улучшении качества разделения ионитной шихты в Na-OH- формах. По сравнению с истощенной формой, среднее значение содержания анионита в катионите составило 2.6 % против 5.6%.

При переводе катионита в натриевую, а анионита в гидроксильную или хлоридную формы степень разделения ионитной смеси почти во всех опытах приближается к оптимальной (98-100%). Это наблюдается даже при ухудшении гидродинамических условий разделения - уменьшении времени разделения и снижении скорости гидравлического потока.

В последние годы в мировой практике нашли применение монодисперсные иониты, использование которых существенно улучшает процессы разделения ионитной шихты [3]. Достаточно длительный опыт их использования в ФСД на ОАО «Концерн «Стирол» показал их эффективность. В ряде зарубежных установок используют также трехслойное ионирование с загрузкой совместно с активными компонентами шихты (катионита и анионита) слоя инертного материала высотой 200÷300 мм. Указанный материал имеет промежуточные гидравлические характеристики (плотность и диаметр) между катионитом и анионитом. Проверка характеристик указанного материала показала, что он по параметру $\Delta r d^2$ соответствует среднему значению этого параметра для катионита и анионита.

Выводы

1. Электроионитная технология является альтернативой использования ФСД и область ее применения постоянно расширяется.
2. При использовании отечественных ионообменных смол для загрузки фильтров смешанного действия необходимо осуществлять фракционирование - удаление части мелких фракций катионитов.
3. Присутствие в ионитной шихте фильтров смешанного действия катионита в натриевой форме существенно увеличивает пропуск ионов натрия в фильтр.
4. Установлена корреляция между величиной заряда частиц ионитов и степенью расширения слоя загрузки смешанной шихты ионитов.
5. Для повышения эффективности разделения ионитов рационально осуществлять перевод ионитов в следующие формы: Ca-OH, Na-OH, Na-Cl, $\text{NH}_4 - \text{Cl}$, $\text{NH}_4 - \text{OH}$, $\text{NH}_4 - \text{Cl}$.
6. Опыт эксплуатации фильтров смешанного действия на обессоливающей установке ОАО «Концерн Стирол» показывает, что при использовании ионитов, специально предназначенных для загрузки в ФСД, даже через несколько лет разделение происходит достаточно эффективно.

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ЗАСТОСУВАННЯ І ВИРОБНИЦТВА ВОДИ ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ

С. П. Висоцький¹, В. І. Кочеренщук²

1 – Автомобільно-дорожній інститут державного вищого навчального закладу “ДонНТУ”,
2 - ТОВ “ДонАКВАТЕХ”, м. Донецьк

Приведений огляд існуючих методів отримання води високої чистоти в промислових умовах. Показано, що електроіонітна технологія є альтернативою використання ФЗД. Проведений аналіз способів підвищення ефективності стадії доочистки води у фільтрах змішаної дії. Встановлена кореляція між величиною заряду частинок іонітів і ступенем розширення шару завантаження змішаної шихти іонітів. Встановлений критерій вибору оптимальних умов розділення суміші іонітів при проведенні регенерації фільтрів змішаної дії. Приведені результати досліджень умов розділення суміші катіоно- і аніонообмінних смол на дослідній установці.

Ключові слова: виробництво води високої чистоти, мембранна очистка, електроіонітна технологія, фільтр змішаної дії, розділення іонітного завантаження.

THE APPLICATION AND PRODUCTION PROCESS OF HIGH PURIFY WATER FEATURE

Vysotsky S. P.¹, Kocherentshuk V. I.²

1- Automobile-road institute of state institution of higher education "Donetsk National Technical University", 2 - Co Ltd "DonAQUATECH", Donetsk

The review of existent methods of high-purity water production in industrial conditions is given. It is shown, that electro-ion-exchange technology is the alternative to the use of mixed-bed polisher. The evaluation of the methods of post-treatment stage efficiency increasing in MBP is performed. The correlation between the charging rate of particles of ion-exchangers and the ion-exchangers mixed media expansion degree is set. The criterion of determination of the optimum conditions of ion-exchangers mixture separation during the regeneration of MBP is set. The results of investigations of the cation- and anion-exchange resins mixture separation conditions on a pilot plant are given.

Key words: high purify water production, membrane treatment, electro-ion-exchange technology, mixed bed filter, ion-exchange resins separation.

Список литературы:

1. *Hutcheson J.* Ultrapure water: systems for microelectronics / *J. Hutcheson* // *Filtration + Separation*. – 2006. – June 2006. – P. 22-25.
2. *Jornitz M.* Analysis and monitoring: membrane flow comparison / *M. Jornitz, T. Meltzer* // *Filtration + Separation*. – 2006. – June/August 2006. – P. 38-39.
3. *Янковский Н. А.* Создание замкнутой системы водообеспечения промышленного предприятия / *Н. А. Янковский, В. А. Степанов, Б. В. Кравченко*. – Донецк: ООО «Лебедь», 2004. – 284 с.
4. *Высоцкий С. П.* Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике / *С. П. Высоцкий*. - К.: Техника, 1989.-176 с.
5. *Высоцкий С. П.* Анализ параметров работы мембранного оборудования разных производителей / *С. П. Высоцкий, М. В. Коновальчик* // *Вісті автомобільно-дорожнього інституту*. – 2007. – №2(5). – С. 175-183.