

УДК 628.16

DOI 10.53403/9785951505170_2021_26_2_208

Сравнение методов умягчения и ингибирования осадкообразования перед обратным осмосом в системах сверхчистой воды

И. Н. Агаркова*, Г. Г. Буцын*

Рассмотрена проблема использования ингибитора осадкообразования при очистке воды. Проведено сравнительное исследование методов Na-катионирования и ингибирования осадкообразования на основе опыта эксплуатации систем сверхчистой воды. Использование метода ингибирования осадкообразования позволит снизить эксплуатационные затраты предприятия.

Введение

Непрерывный прогресс в производстве полупроводников приводит к изменениям конфигурации систем сверхчистой воды. Современные системы все больше используют мембранные технологии – ультрафильтрацию, нанофильтрацию, обратный осмос. Обратный осмос является главной стадией обессоливания воды при получении сверхчистой воды. Для нормальной работы обратного осмоса требуется тщательная предварительная подготовка питательной воды.

В настоящей статье проводится сравнение методов предварительной подготовки воды перед обратным осмосом на примере двух работающих в НИИИС систем сверхчистой воды, имеющих одинаковую производительность, снабжение которых осуществляется из одного городского водопровода. В первой системе исходная вода последовательно пропускается через многослойный, угольный фильтры, фильтр умягчения (Na-катионитный фильтр) и поступает на вход одноступенчатой установки обратного осмоса (рис. 1, а). Во второй системе исходная вода последовательно подается в установку ультрафильтрации и угольный фильтр. Затем в воду перед первой ступенью двухступенчатого обратного осмоса дозируется ингибитор осадкообразования (антискалант). Концентрат второй ступени поступает на вход первой ступени обратного осмоса (рис. 1, б).

* Филиал РФЯЦ-ВНИИЭФ «НИИИС им. Ю. Е. Седакова», г. Н. Новгород.

© Чистые помещения и технологические среды. 2018. Вып. 68, № 4. С. 33–38.

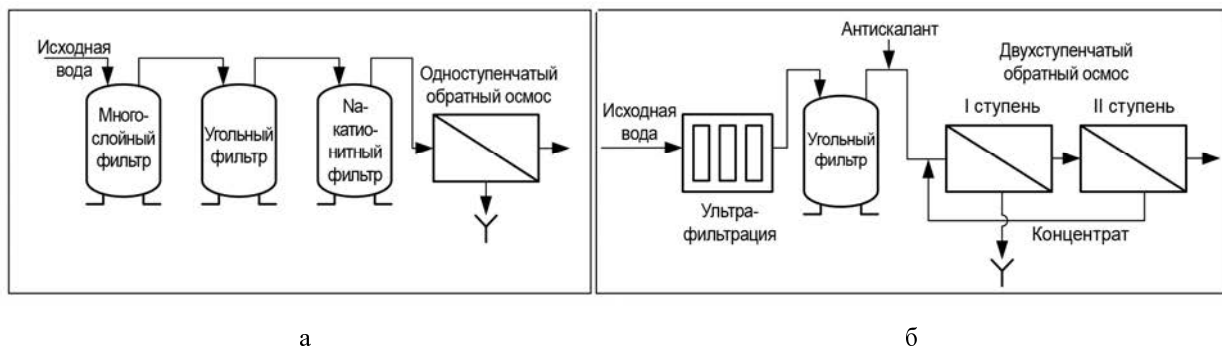


Рис. 1. Схемы подготовки воды: а – с Na-катионированием; б – с дозированием антискаланта

Исходная вода содержит ряд примесей, в т. ч. соли жесткости, которые могут привести к образованию труднорастворимых кристаллических осадков на поверхности обратноосмотических мембран. Поэтому для их удаления в схемах используется Na-катионирование или ингибирование осадкообразования.

Цели работы – выявление преимуществ и недостатков методов Na-катионирования и ингибирования осадкообразования на основе опыта эксплуатации систем сверхчистой воды; выбор оптимального метода.

Результаты работы могут быть полезны при выборе системы очистки воды или модернизации имеющейся.

Сравнение проводится по стоимости методов, эффективности очистки, производительности обратного осмоса и количеству образующихся со стоками загрязняющих веществ.

Стоимость. Na-катионирование является наиболее эффективным способом удаления солей жесткости из воды. Но этот способ связан с существенными эксплуатационными расходами на приобретение поваренной соли, используемой для регенерации Na-катионитного фильтра. При ингибировании расходуется небольшое количество реагента. Затраты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Годовые затраты на приобретение реагентов при Na-катионировании и ингибировании осадкообразования

Метод	Реагент	Удельный расход реагента	Годовые затраты, тыс. руб.
Na-катионирование	Поваренная соль NaCl	100 г/ г-экв	145,0
Ингибирование осадкообразования	Антискалант Clarofos 381	3 мг/л	90,0

Применяемый антискалант Clarofos 381 относится к фосфорсодержащим комплексонам – фосфонатам.

Важным условием эффективного использования фосфонатов в качестве ингибитора является снижение коллоидного индекса обрабатываемой воды до SDI < 1,2 [1]. Столь низкий показатель SDI на стадии подготовки достигается лишь ультрафильтрационной очисткой воды. Поэтому системы очистки воды, в которых применяется ингибирование осадкообразования, как

правило, komponуются установками ультрафильтрации. Установка ультрафильтрации обеспечивает надежное удаление коллоидного железа из исходной воды.

Удаление железа в другой рассматриваемой системе (с использованием Na-катионирования) обеспечивает многослойный фильтр.

Эксплуатационные затраты на обслуживание ультрафильтрации и многослойного фильтра различны:

- при эксплуатации ультрафильтрации потребляются реагенты и требуются значительные затраты [2];
- в рабочем цикле многослойного фильтра химические реагенты не используются (табл. 2).

Таблица 2

Годовые затраты на обслуживание ультрафильтрации и многослойного фильтра

Наименование	Реагент	Годовые затраты, тыс. руб.
Многослойный фильтр	–	–
Установка ультрафильтрации	H ₂ SO ₄ , NaOCl	300,0

При суммировании данных табл. 1 и 2 по расходам на реагенты видно, что ингибирование осадкообразования является более затратным методом (табл. 3).

Таблица 3

Суммарные затраты

Наименование	Реагент	Годовые затраты, тыс. руб.
Многослойный фильтр Na-катионирование	– NaCl	145,0
Ультрафильтрация Ингибирование	H ₂ SO ₄ , NaOCl Антискалант Clarofos 381	390,0

Эффективность очистки. Помимо эксплуатационных затрат важной характеристикой при сравнении методов подготовки воды является эффективность очистки воды в обратном осмосе.

Нами проводились исследования эффективности удаления железа и кремниевой кислоты в установках обратного осмоса двух рассматриваемых систем (табл. 4, 5).

Как видно из табл. 4, в обоих случаях остаточная концентрация SiO₃²⁻ достаточно низкая, меньше 0,8 мг/л. Однако, эффективность удаления кремниевой кислоты в схеме с использованием ингибирования ниже, чем в случае использования Na-катионирования: 93,1 и 97,0 % соответственно.

Нужно отметить, что концентрация SiO₃²⁻ на входе первой ступени двухступенчатого обратного осмоса (в схеме с ингибированием) всегда примерно в 1,5 раза ниже, чем на входе в обратный осмос в схеме с Na-катионированием, хотя, как отмечалось выше, обе системы сверхчистой воды питаются из одного городского водопровода.

Таблица 4

Эффективность удаления кремниевой кислоты

Предподготовка	Концентрация SiO_3^{2-} на входе/выходе одноступенчатого обратного осмоса, мг/л	Эффективность удаления, %	Предподготовка	Концентрация SiO_3^{2-} на входе/выходе первой ступени двухступенчатого обратного осмоса, мг/л	Эффективность удаления, %
На-катионирование	15,0/0,71	95,3	Ингибирование осадкообразования	10,46/0,57	94,6
	11,93/0,22	98,2		7,15/0,33	95,4
	13,1/0,41	96,9		7,52/0,38	95,0
	2,58/0,06	97,7		1,34/0,12	91,0
	2,75/0,04	98,5		1,69/0,06	96,4
	4,64/0,16	96,6		3,16/0,29	90,8
	8,34/0,32	96,2		5,77/0,48	91,7
	10,54/0,4	96,2		7,42/0,64	91,4
	11,94/0,33	97,2		8,06/0,67	91,7
		97,0			93,1

Более низкая концентрация SiO_3^{2-} в данном случае достигается конфигурацией двухступенчатого обратного осмоса, когда концентрат второй ступени подается на вход второй ступени (см. рис. 1, б).

Концентрат второй ступени, являясь более чистым по сравнению с исходной водой, приводит к разбавлению концентраций примесей.

Таблица 5

Эффективность удаления железа

Предподготовка	Концентрация Fe^{3+} на входе/выходе одноступенчатого обратного осмоса, мкг/л	Эффективность удаления, %	Предподготовка	Концентрация Fe^{3+} на входе/выходе первой ступени двухступенчатого обратного осмоса, мкг/л	Эффективность удаления, %
На-катионирование	140/0,004	99,997	Ингибирование осадкообразования	60/0,194	99,677
	110/0,002	99,998		110/0,107	99,903
	80/0,005	99,993		70/0,14	99,800
	70/0,003	99,995		60/0,15	99,750
	90/0,004	99,996		140/0,33	99,764
	130/0,003	99,998		70/0,325	99,536
	180/0,002	99,999		70/0,4	99,429
	20/0,002	99,990		10/0,295	97,050
	4/0,001	99,975		10/0,29	97,1
		99,993			99,112

Как можно заключить из табл. 5, эффективность удаления железа в рассматриваемых схемах очень высокая – >99 %. Но абсолютная остаточная концентрация железа на выходе первой ступени двухступенчатого обратного осмоса (при ингибировании) в 50–100 раз выше, чем в схеме подготовки с Na-катионированием. Как видно, при использовании антискаланта обратный осмос демонстрирует более низкую эффективность очистки.

Производительность. В ходе эксплуатации сравнивалась производительность установок обратного осмоса. Если в схеме с Na-катионированием производительность установки обратного осмоса на протяжении всего срока эксплуатации оставалась приблизительно одинаковой, то при дозировании антискаланта производительность первой ступени двухступенчатого обратного осмоса снизилась за три года на 30 % (рис. 2). Причиной снижения производительности, по всей вероятности, является образование плотного осадка на поверхности мембран, который полностью не удаляется при регламентных химических промывках.

Образование осадка может наблюдаться в случае недостатка ингибитора, например, при смене партии ингибитора – партии могут отличаться по содержанию активного вещества [1].

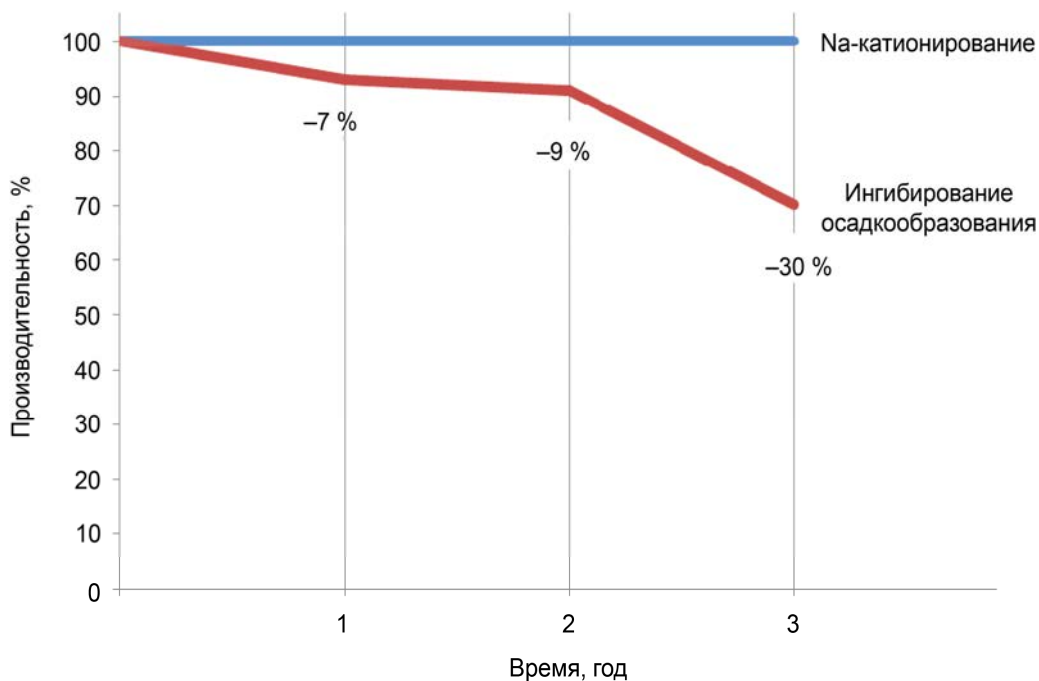


Рис. 2. Производительность установок обратного осмоса при Na-катионировании и ингибировании осадкообразования

Кроме того, имеют место колебания концентраций осадкообразующих веществ в исходной воде. Требуется корректировка дозы ингибитора, его недостаток или избыток приводят к ускоренному осадкообразованию и загрязнению мембран [3, 4]. Как правило, доза ингибитора подбирается фирмой-производителем и остается неизменной в ходе эксплуатации.

На сегодняшний день не существует методики, которая позволяла бы оперативно корректировать дозу ингибитора в условиях производства. Разработка такой методики является сложной технологической задачей. Тем не менее, в этом направлении ведутся работы: предлагается микро-

скопическая методика оценки эффективности ингибиторов [5], разрабатываются компьютерные программы для подбора типа и дозы ингибитора [3].

Авторы статьи полагают, что появление простого и удобного метода регулирования дозы значительно бы повысило привлекательность применения ингибиторов.

Количество загрязняющих веществ, образующихся со стоками, – еще один критерий, принятый во внимание при сравнении методов. В обоих случаях образуются сточные воды: при Na-катионировании – солевые сточные воды; при ингибировании осадкообразования – кислотно-щелочные (от установки ультрафильтрации).

Как известно, удаление 1 кг-экв ионов жесткости при Na-катионировании сопровождается сбросом 4–5 кг-экв солей в составе отработанного регенерационного раствора. Солесодержание регенерационного раствора достигает до 20 г/л, и это в 100 раз больше, чем солесодержание кислотно-щелочных сточных вод. Для его обработки на очистных сооружениях предприятия применяется дорогостоящий термический метод.

Таким образом, Na-катионирование имеет весьма существенный недостаток: образование сильноминерализованных стоков и связанная с этим повышенная энергоемкость, обусловленная необходимостью упаривания регенерационного раствора.

Выводы

1. Метод ингибирования осадкообразования (совокупно с ультрафильтрацией) требует в 2 раза больше эксплуатационных затрат по сравнению с Na-катионированием.
2. В случае применения ингибитора обратный осмос демонстрирует меньшую эффективность очистки и заметное снижение производительности в ходе эксплуатации.
3. Использование метода Na-катионирования влечет за собой образование значительного, до 7 раз больше, количества отходов.

Заключение

В настоящей работе на основе опыта эксплуатации двух систем сверхчистой воды было проведено сравнение двух методов предварительной очистки воды перед обратным осмосом: Na-катионирование и ингибирование осадкообразования.

Оба метода имеют свои преимущества и недостатки.

Наиболее эффективный способ предотвращения образования осадков солей жесткости на мембранах – питание обратного осмоса умягченной водой. Однако, этот метод связан с образованием большого количества сильноминерализованных сточных вод, и, как следствие, с высокими энергозатратами на их обработку в очистных сооружениях.

Применение ингибитора также не является универсальным методом. Наблюдаются снижение производительности обратного осмоса и, в результате, сокращение срока службы мембран.

Несмотря на имеющиеся недостатки, использование ингибирования является более предпочтительным в плане экономической целесообразности.

Список литературы

1. Черкасов С. В. Обратный осмос. Теория и практика применения ингибиторов // [wwtec.ru / index.php?id=235](http://wwtec.ru/index.php?id=235).
2. Агаркова И. Н., Буцын Г. Г., Агарков И. М. Сравнительная оценка использования ультрафильтрации и многослойного фильтра на стадии предподготовки в системах сверхчистой воды // Чистые помещения и технологические среды. 2017. № 1. С. 32–35.
3. Войтик М., Ломая Т. Применение ингибиторов в системах водоподготовки на основе обратноосмотических установок // www.mediana-filter, 2010.
4. Федоренко В. И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса // Мембраны. Сер. Критические технологии. 2003. № 2 (18). С. 23–30.
5. Жога А. В., Пудова Н. Е., Какуркин Н. П. Разработка методики оценки эффективности антискалантов // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. XXVII, № 7. С. 84–90.

Comparison of Softening and Sedimentation Inhibition Methods before Reverse Osmosis in Ultrapure Water Systems

I. N. Agarkova, G. G. Butzin

The problem of antiscalant use for water treatment is observed. On the basis of operating experience of UPW systems comparative research of cation exchange and scaling inhibition is carried out. The use of scaling inhibition can reduce costs.