

Министерство образования и науки Российской Федерации

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Москва 2013

Орлов Н.С.

Промышленное применение мембранных процессов: учебное пособие./ Н.С. Орлов. – М. РХТУ им. Менделеева, 2013. – 111с.

Рассмотрены основы построения комплексных систем очистки. Даны основные параметры оценки качества воды и основные методы достижения заданного качества. Рассмотрены примеры схем получения воды заданного качества.

Предназначается для студентов, аспирантов и инженеров-технологов широкого круга специальностей, интересы которых связаны с мембранной технологией.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Адрес
Университета: 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

1. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД.

1.1. Алгоритм синтеза комплексных систем очистки.

2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ.

2.1. Ионный состав воды.

2.2. Растворенные газы.

2.3. Оформление результатов анализа воды.

3. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ВОДЫ, ПОСТУПАЮЩЕЙ НА СТАДИЮ ОБРАТНОГО ОСМОСА.

4. ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ОСАЖДЕНИИ И ВСПЛЫТИИ.

5. КОАГУЛЯЦИЯ И ОСВЕТЛЕНИЕ ВОДЫ ОТ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ.

5.1. Определение расхода реагентов.

5.2. Флокуляция.

5.3. Устройство и принцип работы осветлителя.

5.4. Условия эксплуатации осветлителей.

6. ОЧИСТКА ВОДЫ НА МЕХАНИЧЕСКИХ ФИЛЬТРАХ.

6.1. Устройство и принцип действия механических фильтров.

6.2. Данные для расчета механических фильтров.

6.3. Устройство и принцип действия непрерывнодействующего фильтра с регенерацией зернистого слоя.

7. НАМЫВНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНЕРТНЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ.

8. ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ, ДЕХЛОРИРОВАНИЕ ВОДЫ И ОЧИСТКА ЕЕ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ.

9. КОРРЕКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ВОДЫ.

10. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ.

10.1. Химическая очистка мембран.

10.2. Технологический расчет мембранного каскада.

10.3. Структура ступени мембранного каскада.

- 10.4. Техничко-экономическая оптимизация баромембранных процессов.
- 11. ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА
 - 11.1. Химизм ионного обмена.
 - 11.2. Декарбонизация воды.
 - 11.3. Очистка воды на анионитах.
 - 11.4. Особенности массообмена в смешанном слое ионита
 - 11.5. Сорбция кремневой кислоты.
- 12. ПОДГОТОВКА ОСОБО ЧИСТОЙ ВОДЫ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.
- 13. ЧИСТЫЕ ПОМЕЩЕНИЯ.
 - 13.1. Классификация чистых помещений.
 - 13.2. Отделка чистых помещений. Конструктивные решения.
 - 13.3. Применение чистых помещений.
- 14. СТЕРИЛИЗУЮЩАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ.
- 15. МЕТОДЫ ВНЕВОЧЕЧНОГО ОЧИЩЕНИЯ КРОВИ.
 - 15.1. Принципиальные схемы процессов внепочечного очищения крови.
 - 15.2. Мембраны для гемодиализа.
 - 15.3. Типы диализаторов.
- 16. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД.
 - 16.1. Очистка сточных вод текстильной промышленности.
 - 16.2. Регенерация растворов технических моющих средств (ТМС).

ВВЕДЕНИЕ

Хозяйственная деятельность человека требует вовлечения большого количества природных ресурсов. При этом с каждым годом возрастает интенсивность воздействия на природу.

В начале 80-х годов ежегодно из недр природы извлекалось около 100 млрд. тонн различных руд, горючих веществ и стройматериалов, на полях рассеивалось более 500 млн. тонн минеральных удобрений и ядохимикатов, в атмосферу выбрасывалось: более 200 млн. тонн CO_2 , 53 млн. тонн NO_2 и NO , около 150 млн. тонн SO_2 и др. химических соединений.

При функционировании предприятий в окружающую среду выбрасывают 32 млрд. м³ неочищенных сточных вод, 250 млн. тонн пыли, 70 млн. тонн опасных для здоровья людей ядовитых газов.

В тепловой энергетике более 60 % теплоты, полученной при сжигании органического топлива, теряется в окружающую среду.

Это привело к нарушению природных экосистем и возникновению кризисных ситуаций в отдельных звеньях окружающей среды.

Анализируя причины кризисных ситуаций, Барри Коммонер отмечает: "главным аспектом кризиса окружающей среды является ошибочность технологии".

Корни ошибок связаны с недостаточностью системы критериев, на основе которых осуществляется выбор решений. Технические решения должны обеспечивать устойчивость той природной системы, на основании которой они функционируют.

Этот подход соответствует необходимости экологизации всего знания и природопользования.

В 60-е годы Коммонер в афористической форме сформулировал четыре основных закона экологии:

- 1) "Все связано со всем";
- 2) "Все должно куда-то деваться";
- 3) "Ничего не дается даром";
- 4) "Природа знает лучше".

В настоящее время мембранные процессы широко применяются в различных отраслях народного хозяйства.

Специфичность конкретных технологических задач обуславливает структуру технологических схем, включающие наряду с мембранными методами традиционные методы разделения. Структура технологических схем зависит, как от состава исходного раствора, так и от требований, предъявляющих к очищенному раствору.

При этом очередность размещения в схеме очистки того или иного процесса определяется составом примесей в обрабатываемом на данной стадии растворе и физико-химическими аспектами, лежащими в основе данного метода разделения.

Так, например, негативный опыт применения мембранных процессов без соответствующей предварительной очистки показал, что мембраны быстро теряют удельную производительность и селективность. Для продолжительной и эффективной эксплуатации мембранных процессов необходимо уделить существенное внимание предварительной очистке, затраты на которую нередко значительно превышают затраты на стадию мембранного разделения. Следует иметь в виду, что без качественной очистки мембранные процессы эксплуатироваться не могут.

Несмотря на многообразие схем очистки растворов в различных отраслях народного хозяйства представляется возможным в той или иной степени их классифицировать:

1. Технология очистки и глубокого обессоливания воды, включает:

1.1. Получение питьевой воды путем опреснения морских и солоноватых вод;

1.2. Получение особо чистой воды для электронной и радиопромышленности;

1.3. Апирогенной воды для биотехнологии, медицины и пищевой промышленности;

1.4. Водоподготовка для энергетических объектов.

2. Технология очистки промышленных сточных вод:

2.1. Очистка сточных вод красильно-отделочных производств текстильной промышленности и красильных участков предприятий автомобильной и др. отраслей промышленности;

2.2. Очистка сточных вод банно-прачечных производств;

2.3. Очистка сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности;

2.4. Очистка сточных вод химической промышленности, гальванических производств.

3. Технология очистки суспензий и эмульсий:

3.1. Очистка и регенерация отработанных растворов технических моющих средств (Т.М.С.);

3.2. Регенерация растворов технических масел.

4. Концентрирование, очистка и фракционирование растворов биологически активных веществ.

5. Стерилизация растворов медицинских и микробиологических препаратов, пищевых продуктов, вин и фруктовых соков:

5.1. Очистка растворов кровезаменителей;

5.2. Стерилизация инъекционных растворов.

В последние годы, при решении технологических и экологических задач народного хозяйства находят все более широкое применение мембранные процессы (МП): обратный осмос (ОО), ультра и микрофильтрация (УФ, МФ), диализ и ряд других.

Несмотря на широкий спектр применения мембранных процессов, наибольшее внимание уделяется проблеме очистки воды.

В мировой и отечественной практике наиболее крупными потребителями обессоленной воды являются энергетика и химическая промышленность.

При подготовке обессоленной воды основными проблемами являются: защита окружающей среды от образующихся засоленных стоков и снижение затрат на обессоливание.

На ряде предприятий химической промышленности (производство минеральных удобрений) в поверхностные водоемы сбрасывается с отходами такое количество щелочей и кислот, которое достаточно для получения 10-15 тыс. м³/час обессоленной воды.

Для нейтрализации выбрасываемых кислот используются известь и кальцинированная сода.

В целом ущерб, наносимый народному хозяйству обусловлен не только выбросом ценных реактивов, но и нарушением плодородия сельскохозяйственных угодий из-за использования загрязненной воды для полива, увеличением затрат

предприятий, использующих эту воду, на водоподготовку, потерями в области здравоохранения при использовании данной воды в качестве питьевой, потерями в области рыбного хозяйства и многими другими.

Поэтому вопросам очистки сточных вод уделяется большое внимание во всех отраслях народного хозяйства.

Для очистки природных и сточных вод наибольшее распространение получили следующие методы:

- механические – фильтрование, отстаивание, флотация, центрифугирование;
- физико-химические – сорбция, ионный обмен, мембранные процессы (обратный осмос, ультра- и микрофильтрация, диализ и электродиализ, а также коагуляция, выпаривание, сжигание и др.);
- химические – нейтрализация, окисление, восстановление;
- биохимические – естественные поля фильтрации и орошения;
- искусственные – аэротенки, биотенки, биофильтры.

Построение (синтез) соответствующей технологической схемы очистки водных растворов включает следующие этапы:

1. Анализ состава примесей в растворах на всех этапах очистки;
2. Технологический расчет каждого из конкретных процессов разделения;
3. Аппаратурное оформление каждой стадии разделения;
4. Гидравлический расчет, как в отдельности, так и в совокупности аппаратов и трубопроводов, входящих в состав технологической схемы очистки;
5. Выбор химических реагентов для регенерации поглотителей и мембран;
6. Составление технологического регламента (циклограммы, характеризующие продолжительность работы и регенерации отдельных стадий технологической линии).

1. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД.

Цель излагаемого в данной главе материала заключается в решении следующих задач:

- формирования методологии, обобщающей комплекс мероприятий, необходимых и достаточных для разработки и применения комплексных систем очистки (КСО) жидких технологических сред на основе баромембранных процессов;

- разработки и использования программного обеспечения расчета и проектирования комплексных систем очистки;

- организации производства водоочистительных комплексов для медицинской, пищевой и других отраслей промышленности.

Для иллюстрации методологии разработки КСО необходимы развернутый алгоритм реализации предлагаемого научно-технического решения, и компьютерная программа позволяющие как разработчику, так и потребителю оперативно оценить возможности предлагаемого научно-технического решения, а также затраты на его реализацию и эксплуатацию.

При разработке КСО наряду с обеспечением высокого качества очистки необходимо решать вопросы достижения высоких степеней концентрирования вредных примесей с целью их дальнейшей утилизации. Решение этих проблем достигается за счет сопряжения различных процессов. Целенаправленный синтез КСО возможен лишь на основе углубленного анализа не только отдельных процессов, но и их совокупности, т.е. системного анализа.

Решаемая с позиций теории информации, как наиболее формализованного способа организации, задача синтеза ХТС заключается в устранении как минимум двух типов неопределенностей:

- топологии, или структуры связей;

- конечных состояний потоков, которые произойдут в результате всех преобразований при целенаправленной организации совокупности технологических процессов.

Принятые в качестве общего направления решения задачи синтеза КСО положения информационно-термодинамического принципа анализа ХТС легли в основу приведенного на рис.1.1. алгоритма.

Касаясь основных особенностей КСО на основе баромембранных процессов, по сравнению с традиционными ХТС необходимо отметить:

- во-первых, отсутствие энергоемких фазовых переходов первого рода, т.к. процессы разделения ЖТС осуществляются при температурах, близких к температуре окружающей среды;

- во-вторых, широкий спектр компонентов ЖТС от истинно растворимых веществ до суспендированных и эмульгированных частиц.

Анализ первой особенности свидетельствует о том, что основные энергозатраты обусловлены перемещением под избыточным давлением главного технологического потока разделяемой ЖТС.

К числу вспомогательных технологических потоков в КСО следует отнести теплоноситель, сжатый воздух, а также реагенты и моющие растворы.

Первые два вспомогательные потоки представлены лишь в ряде КСО, а соотношение последних с главным технологическим потоком пренебрежимо мало. Незначительные массовые или объемные доли загрязнений, т.к. жидкие технологические среды в подавляющем большинстве случаев представляют собой разбавленные растворы, вносят определенную специфику в расчет энергопотребления на отдельных стадиях КСО.

Если в таких процессах, как отстаивание, флотация, известкование и коагуляция, вклад загрязнений в энергопотребление, обусловленное перемещением разделяемых сред, пренебрежимо мал, то в процессах фильтрования и мембранного разделения этот вклад весьма существен.

Образующаяся на поверхности зернистых слоев компактная "лепешка" загрязнений, слой осадка или геля на поверхности микро- и ультрафильтрационных мембран, а также концентрационная поляризация в процессах ультрафильтрации и обратного осмоса есть не что иное, как экспериментально наблюдаемое явление фазового перехода второго рода, заключающееся в изменении симметрии раствора.

Это явление обуславливает сравнительно высокие гидравлические сопротивления потокам пермеата, через «зернистые» слои, мембраны и другие фильтрованные материалы и, соответственно, возрастание энергопотребления. В свою очередь и методы нейтрализации концентрационной поляризации или слоя осадка также сопровождаются возрастанием энергопотребления.

Однако информация о физико-химических свойствах загрязнений, классифицируемых как суспендированные частицы, весьма ограничена. Поэтому при расчете энергозатрат содержанием их в разделяемых смесях целесообразно пренебречь, либо руководствоваться информацией эмпирического характера, полученной в результате обобщения опыта эксплуатации промышленных систем очистки.

Таким образом, широкий спектр компонентов ЖТС и отсутствие достоверной информации о свойствах ряда компонентов, обуславливает при осуществлении процедуры синтеза КСО необходимость привлечения экспериментальных данных.

При разработке алгоритма программы синтеза КСО был использован комплексный подход, основанный на принципах информационно-термодинамического анализа и обобщения практического опыта эксплуатации традиционных процессов разделения.

1.1. Алгоритм синтеза комплексных систем очистки.

Анализируя критерии, лежащие в основе разработки ХТС большой единичной мощности, необходимо отметить, что такие критерии как:

- экономическая эффективность (скорость окупаемости вложенных средств);
 - надежность (функционирование систем без поломок и аварий);
 - техническая результативность (степень достижения заданных требований),
- обеспечивающие требования «технологической ниши» уже недостаточны.

Очевидно, что на сегодняшний день необходимость разработки комплексных систем очистки и регенерации жидких технологических сред есть следствие компромиссного решения, направленного на удовлетворение требований как «технологической ниши» (ТН), так и «экологической ниши» (ЭН).

Комплексные системы очистки обозначенные блоком 1, рис. 1.1. посредством технологической среды (блок 4) «включены» во всех практических случаях в ТН и ЭН, обозначенные блоками 2 и 3 соответственно.

Принцип построения полностью замкнутых на «технологическую нишу» т.е. безотходных систем очистки является идеализированным подходом, по сути – виртуальной реальностью. Аналогичные системы не встречаются даже в природе.

Несмотря на высокую степень сопряжения биохимических процессов, лежащих в основе жизнедеятельности растений и организмов, тем не менее, утилизация отходов их жизнедеятельности через большое число трофических цепей обеспечивается окружающей средой. Аналогичное «техническое» решение проблемы регенерации всех ценных компонентов содержащихся в отходах производства на сегодняшний день экономически неподъемно.

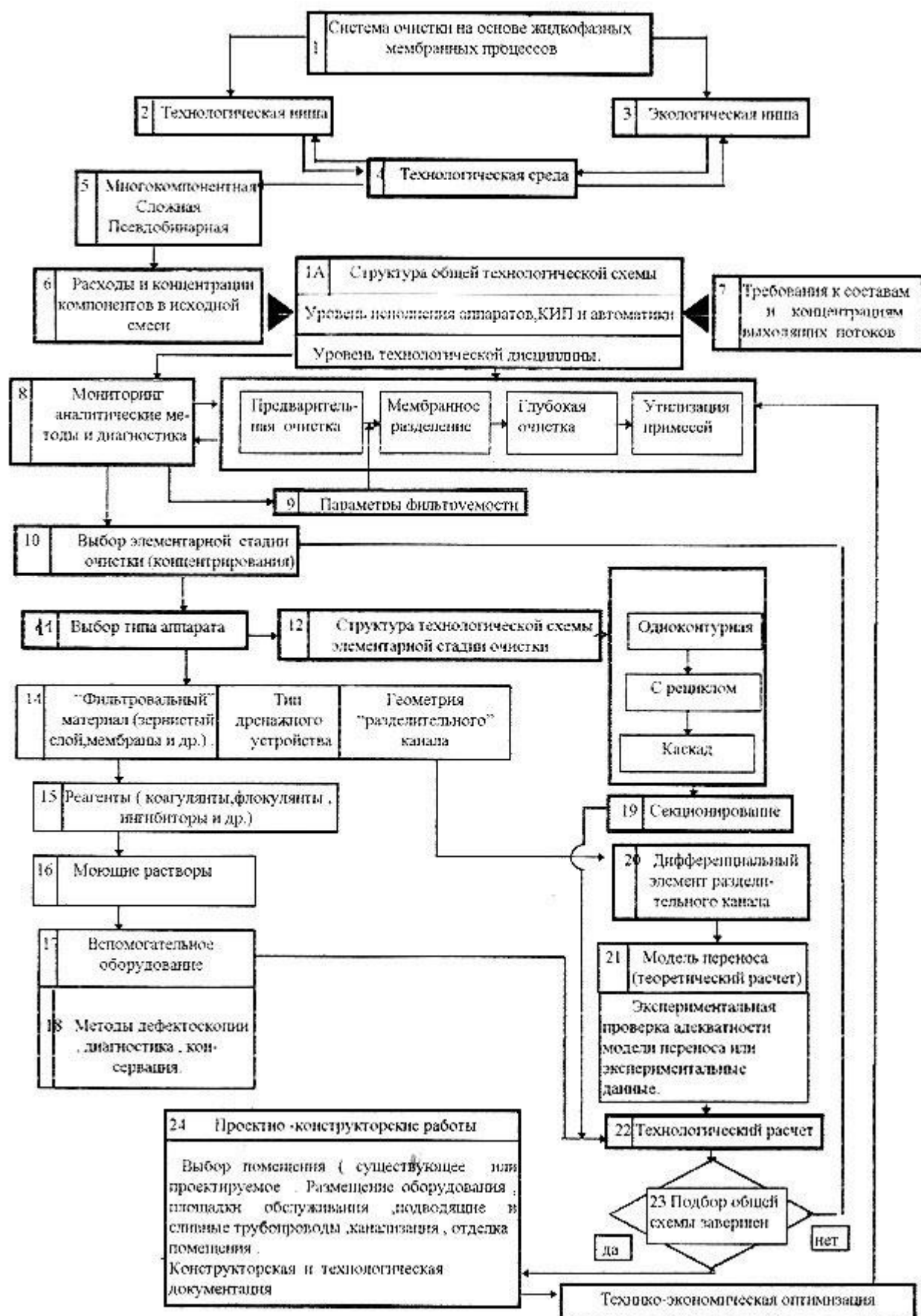


Рис. 1.1. Блок-схема алгоритма синтеза КСО

Синтез технологической схемы, проиллюстрированный блоками 6–23, базируются на следующих положениях:

- структуру КСО в целом обуславливают внешние связи, т.е. питающий, очищенный и утилизируемый потоки и концентрации содержащихся в них примесей в соответствии с требованиями со стороны ТН и ЭН, в которые «включена» КСО;

- внутренние связи, т.е. потоки внутри КСО через концентрации содержащихся в них компонентов определяют последовательность размещения каждой элементарной стадии очистки ЭСО (концентрирования) и ее структуру;

- на каждом этапе очистки сложная смесь рассматривается как псевдобинарная, при этом в соответствии с приоритетом очередности извлечения выбирается ключевой компонент;

- очередность ЭСО и условия их сопряжения, зависят от эффективности по отношению к ключевому компоненту в оптимальном для данной стадии диапазоне его рабочих концентраций.

Обязательное соблюдение рассмотренных положений, является следствием критерия надежности. В соответствии с данным критерием, в программе жестко определена процедура выбора ключевого компонента по обобщенному показателю в последовательности:

- грубодисперсные примеси;
- нефтепродукты;
- взвешенные;
- железо общее;
- окислители;
- органические компоненты;
- тяжелые металлы;
- основные неорганические компоненты;
- микроорганизмы и микрочастицы,

а также “устойчивость” каждой элементарной стадии очистки (концентрирования) по отношению к каждому из этих обобщенных показателей и их совокупности.

Например, для обеспечения продолжительного (в течение 4 – 5 лет) ресурса мембран, необходима очень качественная предварительная очистка ЖТС, эффективность которой контролируется рядом показателей обобщенных на рис. 1.1. блоком 9.

Поэтому стоимость оборудования стадии предварительной очистки соизмерима, а в ряде случаев может существенно превышать стоимость оборудования стадии мембранного разделения.

Лишь при обеспечении качественной предварительной очистки ЖТС, «щадящих» режимов эксплуатации, использовании вспомогательных реагентов и неукоснительного соблюдения регламента (см. блоки 15 – 18, рис. 1.1.) достигается требование надежности КСО на основе баромембранных процессов.

Несмотря на высокую эффективность мембранных процессов, они также имеют ограничения. Например, даже при организации двухступенчатого по пермеату процесса обратного осмоса удельное электрическое сопротивление пермеата не превышает 3 – 4 МОм*см.

Поэтому при получении особо чистых ЖТС, например, особо чистой воды для микроэлектроники, необходимо наряду с обратным осмосом применять ионный обмен в традиционном понимании или электроионирование.

В свою очередь использование обратного осмоса в сочетании с ионным обменом сопровождается рядом существенных преимуществ:

- продолжительность периода фильтроцикла ионообменных смол возрастает в 40 – 50 раз;

- в результате многократно сокращается потребность в реагентах (кислотах и щелочах) и, соответственно, снижается вредное воздействие на окружающую среду;

- исключается «отравление» ионообменных смол и блокирование поверхности гранул гидроокисью железа и другими ингибиторами, в результате значительно возрастает ресурс ионитов;

- за счет эффективного устранения обратным осмосом общей и карбонатной жесткости существенно упрощается стадия ионного обмена, т.к. исключаются слабые иониты и декарбонизация, которые традиционно используются в сочетании с сильными ионитами с целью увеличения ресурса эксплуатации последних и сокращения расхода реагентов.

Касаясь вопроса утилизации вредных примесей, необходимо отметить, что для обеспечения высоких степеней концентрирования, необходима организация многоступенчатых мембранных процессов и соответствующих рециклов.

После завершения синтеза технологической схемы в целом, осуществляется расчет габаритов оборудования каждой из элементарных стадий очистки и удельных затрат.

В результате уже на этапе расчета габаритов оборудования каждой из элементарных стадий очистки оцениваются общие и удельные для данной стадии затраты.

Последнее важно при технико-экономическом сопоставлении разных вариантов систем очистки, обеспечивающих решение требуемой задачи.

Приведенные выше отдельные положения алгоритма синтеза КСО более детально иллюстрируются конкретными примерами, рассмотренными в последующих разделах.

2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ.

Особо чистую, апиrogenную и обессоленную воду получают из природной воды. Водозабор осуществляется из поверхностных водоемов (озер, рек, прудов) или из артезианских скважин. В последние годы начинают использовать оборотную воду предприятий и малозагрязненные сточные воды.

В зависимости от размеров частиц, содержащихся в воде, загрязнения подразделяют на три вида:

1. Истинно растворенные примеси, которые находятся в воде в виде отдельных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO , NO_2 и др.) или молекул, а также их комплексов с размером частиц менее 10^{-9} м. К истинно растворенным примесям относятся также газы (O_2 , CO_2 , H_2S , N_2 и др. газы);

2. Коллоидные частицы (органические или минеральные). К органическим коллоидным растворам относятся гуминовые вещества, к минеральным – кремниевые кислоты и соединения железа;

3. Грубодисперсные примеси с размером частиц более 10 мкм. Как правило, это частицы песка, глины, растительные остатки. Содержание последних в природных водах зависит от времени года и от типа водоема. Так, например, максимальное их содержание наблюдается для равнинных рек в период паводка, а для горных рек не только в период паводка, но и в период обильных дождей. В

последнем случае может иметь место изменение содержания примесей даже в течение суток;

4. Микроэлементы, ионы Ca^{2+} , Al^{3+} и др., концентрация которых не превышает 1 мг/л.

Для оценки качества воды используют следующие показатели:

Взвешенные вещества (взвешенные, мутность, мг/л) – показатель, характеризующий наличие в воде суспендированных частиц песка, глины, ила, планктона и др.

Содержание взвешенных веществ определяются непосредственно в отобранной пробе (без предварительного фильтрования) весовым методом.

Исследуемую пробу воды фильтруют через предварительно взвешенный и высушенный беззольный фильтр. По окончании фильтрования фильтр со слоем осадка высушивают при температуре 105 °С.

Разность между массой фильтра со слоем осадка и чистого фильтра отнесенная к объему профильтрованной воды (в мг/л) является показателем взвешенных веществ.

Данный метод продолжителен во времени и трудоемок, поэтому часто используют косвенные экспресс-методы, определяющие прозрачность воды по "кресту" или "шифту" в соответствии с ГОСТом 3351-46.

Сухой остаток (мг/л) – характеризует содержание в воде растворенных минеральных и органических примесей; определяют путем выпаривания заданного объема предварительно отфильтрованной пробы воды и последующего просушивания остатка при $t=110-120$ °С.

Поскольку содержащиеся в воде $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ при данной температуре разлагаются с выделением H_2O и CO_2 с образованием осадка $CaCO_3$ и $MgCO_3$, необходимо иметь в виду, что сухой остаток меньше минерального остатка.

Минеральный остаток (общее солесодержание мг/л) – характеризует сумму концентраций анионов и катионов, содержащихся в пробе воды, определенных при проведении полного химического анализа.

Прокаленный остаток (мг/л) – характеризует содержание в воде минеральных веществ после прокаливания сухого остатка при температуре 800 °С. При этом сгорают органические вещества и частично разлагаются карбонаты.

Окисляемость ($\text{мг } \text{O}_2 / \text{л}$) – показатель, применяемый для характеристики суммарного содержания в воде органических веществ. В качестве окислителя обычно применяют перманганат калия (KMnO_4), при этом используют термин "перманганатная окисляемость", выражая ее в пересчете на кислород ($\text{мг } \text{O}_2 / \text{л}$).

Общая жесткость (Ж_0 , мг-экв/л или мкг-экв/л) – характеризует суммарную концентрацию в пробе воды катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Общую жесткость подразделяют на карбонатную ($\text{Ж}_к$) и некарбонатную ($\text{Ж}_{нк}$):

$$\text{Ж}_0 = \text{Ж}_к + \text{Ж}_{нк} \quad (2.1.)$$

Карбонатная жесткость ($\text{Ж}_к$, мг-экв/л или мкг-экв/л) – характеризует наличие в пробе бикарбонатов и карбонатов кальция и магния.

Некарбонатная жесткость ($\text{Ж}_{нк}$, мг-экв/л или мкг-экв/л) – характеризует присутствие в воде любых других солей (кроме бикарбонатов и карбонатов) кальция и магния.

Общая щелочность воды (Щ_0 , мг-экв/л) – характеризует суммарную концентрацию растворенных гидроксидов и анионов слабых кислот HCO_3^- и CO_3^{2-} за вычетом концентрации ионов водорода. Общую щелочность определяют титрованием пробы воды кислотой в присутствии индикаторов: фенолфталеина и метилоранжа.

Для проб воды, содержащих гидратную форму щелочности (OH^-), карбонатную (CO_3^{2-}) или бикарбонатную (HCO_3^-) при вычислении отдельных слагаемых общей щелочности целесообразно использовать таблицу 2.1, фиксируя результаты титрования пробы с фенолфталеином – $\text{Щ}_{\text{фф}}$ и метилоранжем – $\text{Щ}_{\text{мо}}$.

Таблица 2.1. Определение формы щелочности.

Соотношение $\text{Щ}_{\text{фф}}/\text{Щ}_{\text{мо}}$	Гидратная щелочность, $\text{Щ}_г$	Карбонатная щелочность, $\text{Щ}_к$	Бикарбонатная щелочность, $\text{Щ}_{\text{бк}}$
$\text{Щ}_{\text{фф}} = \text{Щ}_{\text{мо}}$	$\text{Щ}_{\text{фф}}; \text{Щ}_{\text{мо}}$	нет	нет
$\text{Щ}_{\text{фф}} > 0.5\text{Щ}_{\text{мо}}$	$2\text{Щ}_{\text{мо}} - \text{Щ}_{\text{фф}}$	$2(\text{Щ}_{\text{мо}} - \text{Щ}_{\text{фф}})$	--
$\text{Щ}_{\text{фф}} = 0.5\text{Щ}_{\text{мо}}$	нет	$\text{Щ}_{\text{мо}}; 2\text{Щ}_{\text{фф}}$	--
$\text{Щ}_{\text{фф}} < 0.5\text{Щ}_{\text{мо}}$	--	$2\text{Щ}_{\text{фф}}$	$\text{Щ}_{\text{мо}} - \text{Щ}_{\text{фф}}$
$\text{Щ}_{\text{фф}} = 0;$ $\text{Щ}_{\text{мо}} > 0$	--	нет	$\text{Щ}_{\text{мо}}$

Природные воды как правило характеризуются бикарбонатной формой щелочностью близкой к величине общей щелочности (Що Щбк).

Карбонатную жесткость можно определить по щелочности и общей жесткости например:

Щелочность воды	Карбонатная жесткость
$\text{Щ} < \text{Ж}_0$	$\text{Ж}_\text{к} = \text{Щ}$
$\text{Щ} = \text{Ж}_0$	$\text{Ж}_\text{к} = \text{Ж}_0$
$\text{Щ} > \text{Ж}_0$	$\text{Ж}_\text{к} = \text{Ж}_0, \text{Щ} - \text{Ж}_0 = [\text{NaHCO}_3]$

Коли-индекс (1/л) – показатель, характеризующий количество бактерий группы кишечной палочки в одном литре воды.

Коли-титр (мл) – показатель, показывающий какой объем воды в миллилитрах приходится на одну бактерию группы кишечной палочки.

2.1. Ионный состав воды.

Вследствие электронейтральности, суммарная концентрация содержащихся в воде катионов равна суммарной концентрации анионов, т.е. $C_\text{к} = C_\text{а}$, где $C_\text{к}$, $C_\text{а}$ - концентрации катионов и анионов в пробе воды (в мг-экв/л).

Это условие целесообразно использовать в качестве критерия оценки достоверности количественного анализа пробы воды.

Природные воды как правило содержат ионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ; и в меньшей степени: NH_4^+ , Fe^{2+} , NO_2^- , NO_3^- , HS^- и др.

Двухвалентное железо встречается в артезианской воде в виде бикарбонатов. В поверхностных водах в большей степени присутствуют соединения трехвалентного железа, преимущественно в коллоидном состоянии.

Если в природных водах встречаются соединения азота в виде ионов аммония (NH_4^+), нитритов (NO_2^-) и нитратов (NO_3^-) - это свидетельствует о загрязнении источников водоснабжения хозяйственно-бытовыми стоками.

Химически чистая вода является слабым электролитом. Ее реакцию оценивают водородным показателем pH (активная реакция), в соответствии со следующей схемой:

Реакция среды	Значения pH
кислая	1-3
слабокислая	4- 6
нейтральная	7
слабощелочная	8-10
щелочная	11-14

Питьевая вода в соответствии с (ГОСТ 2874-82) имеет pH=6,5 – 9,0.

2.2. Растворенные газы.

В природных водах присутствуют O_2 , CO_2 , H_2S , N_2 и др. растворенные газы.

Кислород, как правило, поступает в воду из воздуха, поэтому в поверхностных источниках его содержание в воде, в соответствии с законом Генри, близко к значению растворимости при данных температуре и давлении.

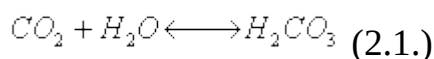
В таблице 2.2. приведены значения коэффициентов Генри (E) для водных растворов некоторых газов при температуре 20 °C.

Таблица 2.2. Коэффициенты Генри для водных растворов некоторых газов.

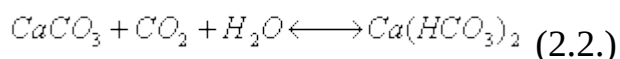
газ	N_2	C_2H_2	Br_2	CO_2	O_2	CH_4	CO	H_2S	Cl_2	H_2	воздух
E* мм рт. ст.	61,1	0,92	0,045	1,08	30,4	28,5	40,7	0,367	0,402	51,9	50,4

В связи с тем, что содержание CO_2 в воздухе составляет примерно 0,04 %, основным источником поступления его в воду являются биохимические процессы разложения органических веществ в природе.

При растворении в воде CO_2 реагирует с ней, образуя H_2CO_3 .



Если в воде содержится $CaCO_3$, то при растворении CO_2 протекает следующая реакция:



с равновесным смещением влево.

Такая реакция протекает при контакте воды с известковыми породами или бетонными сооружениями вследствие растворения карбоната кальция $CaCO_3$. Если вода насыщена $CaCO_3$ до предела, то реакция растворения (2.2.) не протекает.

2.3. Оформление результатов анализа воды.

Для большинства случаев при анализе воды оформляют карту анализа, включающую следующие данные:

1. Наименование источника водоснабжения (поверхностный водоем, артезианская скважина, оборотная система, стадия очистки и др.);
2. Место и дата отбора пробы;
3. Дата проведения анализа;
4. Взвешенные вещества, мг/л;
5. Окисляемость, мг O_2 /л;
6. pH;
7. Щелочность, мг-экв/л;
8. Сухой остаток при $t = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, мг/л;
9. Жесткость общая и карбонатная, мг-экв/л;
10. Катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} и др., мг/л;
11. Полуторные оксиды Fe_2O_3 , Al_2O_3 , мг/л;
12. Анионы HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , HS^- , мг/л;
13. Содержание кремниевой кислоты в пересчете на SiO_2 ;
14. Микрокомпоненты.

Частота проведения анализов источника водоснабжения зависит от воды источника.

При использовании артезианских вод достаточно одного двух анализов в квартал, если подтверждается постоянство состава воды.

Для поверхностных и подрусловых вод необходимы ежемесячные анализы, а в период паводков еженедельные.

Для анализа состава примесей в горных реках частота отбора проб определяется погодными условиями и в ряде случаев необходим ежедневный анализ, т.к. из-за дождей резко возрастает содержание взвешенных веществ в воде.

Проверка достоверности анализа.

Перед использованием полученных данных анализов для проектирования следует проверить правильность отдельных показателей качества воды.

Проверка может быть проведена:

1. по общей жесткости воды при помощи соотношения:

$$Ж_0 = 0.05Ca^{2+} + 0.084Mg^{2+}, (2.2.)$$

2. по карбонатной жесткости воды: $Ж_к = 0.0164HCO_3^-$, (2.3.)

3. по уравнению электронейтральности: $\sum C_{an_i} = \sum C_{cat_i}$, (2.4.)

где $Ж_0$ – общая жесткость, мг-экв/л;

$Ж_к$ – карбонатная жесткость, мг-экв/л;

$Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-$ – концентрации ионов по данным анализа, мг/л;

C_{an_i}, C_{cat_i} – концентрации i-го аниона и i-го катиона соответственно, мг-экв/л.

Расхождения между левыми и правыми частями уравнений не должны превышать 5 %.

3. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ВОДЫ, ПОСТУПАЮЩЕЙ НА СТАДИЮ ОБРАТНОГО ОСМОСА.

В соответствии с практикой эксплуатации систем для очистки воды, загрязнения классифицируются на две группы:

- растворенные (ионогенные и неионогенные вещества);
- суспендированные (мертвые и живые) частицы.

Размер частиц можно классифицировать в соответствии с рисунком 3.1:

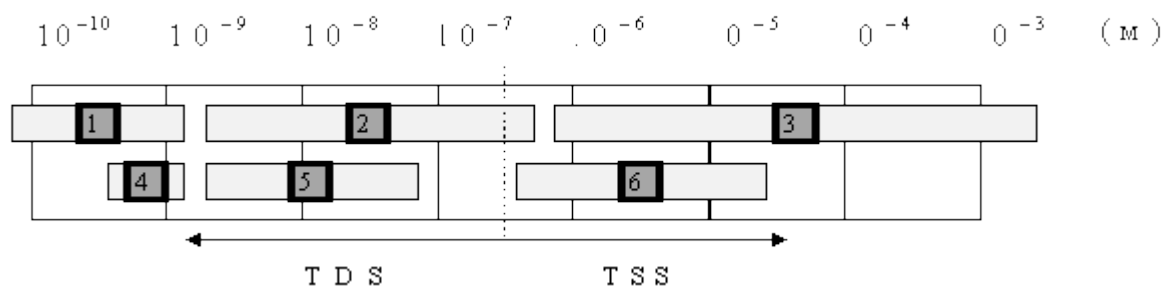


Рисунок 3.1. Классификация загрязнений, содержащихся в воде, по размерам частиц

1. ионы;
2. коллоиды;
3. взвеси;
4. сольваты;
5. вирусы;
6. бактерии;

TDS (Total Dissolved Solids) – концентрация растворенных веществ, (мг/л);

TSS (Total Suspended Solids) – количество взвешенных веществ (мг/л).

Наиболее распространенными являются частицы с размерами 0,1-20 мкм. Частицы размером более 5 мкм удаляются из растворов за счет рассмотренных далее методов предварительной очистки.

Для классификации суммарного содержания загрязнений в водной суспензии взвешенных и коллоидных веществ используют такие показатели, как:

- содержание общего органического углерода;
- прозрачность;
- содержание взвешенных веществ;
- окисляемость (общая и перманганатная).

Вместе с тем, ни один из этих показателей не позволяет проанализировать влияние взвешенных частиц на удельную производительность ОО- и УФ мембран. Из практики эксплуатации известно, что при одинаковых показателях загрязнений воды существенно различалась интенсивность загрязнения мембран. Поэтому

основу метода оценки степени осветления воды перед подачей ее на стадию мембранного разделения составляют параметры фильтрации.

Методы определения параметров фильтрации основаны на регистрации снижения скорости фильтрации за счет образования осадка на поверхности микрофильтров с размерами пор 0,45 мкм при давлениях 0,07 или 0,21 МПа.

К параметрам фильтрации относят:

- Filterbility Index – индекс фильтруемости;
- Silting Index - (SI) – индекс заливания ;
- Plugging Index (PI) – индекс закупоривания;
- Fouling Indx (FI) – индекс загрязненности;
- Silting Densitg Index (SDI) – индекс плотности осадка;
- Коллоидный индекс (KI);
- Индекс закупоривания (VI).

Такое обилие параметров свидетельствует, прежде всего, о недостаточной изученности процессаосадкообразования из-за широкого спектра загрязнений содержащихся в воде.

В качестве примера рассмотрим методику определения индекса закупоривания PI:

$$PI = 100 \cdot \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_2}\right), \quad (3.1.)$$

где τ_1 и τ_2 – продолжительность фильтрации 500(100) мл воды при $\Delta P = 2,1 \cdot 10^5$ Па в начальный момент и спустя 15(5) мин после начала первого измерения.

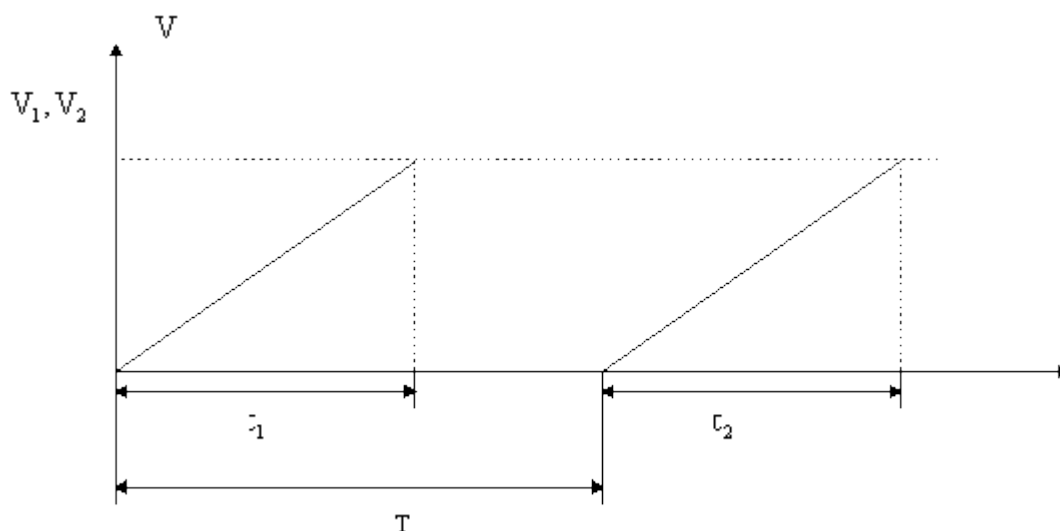


Рисунок 3.2. *Схема измерения времени фильтрования*

В качестве характеристики суммарного содержания взвешенных и коллоидных веществ в настоящее время наиболее распространен коллоидный индекс (КИ), являющийся модификацией PI.

$$KI = \frac{PI}{T}, \quad (3.2.)$$

где T - промежуток времени между началами первого и второго фильтрований (15 мин при $V_{\#}=500$ мл и 5 мин при $V_{\#}=100$ мл).

При измерениях необходимо соблюдать: ($V_1 = V_2$), $P = 0,21 \text{ мПа} \pm 5 \%$), $d \text{ пор} \approx 0,45 \text{ мкм}$, $F = 1350 \text{ мм}$ ($d = 41,5 \text{ мм}$), $t = \text{const}$.

Чтобы сравнивать значения КИ для различных сред следует соблюдать постоянство V и T в экспериментах.

В зависимости от типа мембранного аппарата требуется предварительная очистка воды до определенного параметра фильтрования.

Например, для аппаратов с полыми волокнами фирма “Пермушин” США рекомендуется $PI = 50-60 \%$, а для аппаратов с трубчатыми мембранами $PI = 45-50 \%$.

По данным фирмы и “Хагер и Эльзасер”, КИ водного раствора, подаваемого в обратноосмотические модули с мембранами из триацетатцеллюлозы не должен превышать 4, с полиамидными мембранами - 3, для рулонного модуля с ацетилцеллюлозными мембранами - 5.

Обратноосмотические модули удовлетворительно работают при $KI = 4-5$ и стабильно при $KI = 3$.

Степень загрязнения обратноосмотических мембран коллоидным веществом в зависимости от KI подразделяют на:

1. $KI \leq 3$ – незначительная;
2. $3 < KI \leq 6$ – средняя;
3. $6 < KI$ – сильная.

Основным недостатком параметров PI и KI является их малая зависимость от степени загрязнения при больших значениях мутности. Вместе с тем, из-за своей простоты, методы нашли широкое применение.

Рассмотренные параметры фильтрации PI и KI являются эмпирическими показателями. Поэтому, в качестве развития кинетических методов анализа и некоторого теоретического обоснования, характеризующего связь параметров с механизмом фильтрации, был предложен “модифицированный индекс загрязненности” (Modified Fouling Index) – MFI .

Параметр MFI связан линейной зависимостью с концентрацией взвешенных и коллоидных частиц. Чтобы понять суть этого параметра обратимся к известному уравнению фильтрации.

$$w = \frac{dV}{d\tau \cdot F} = \frac{\Delta P}{\mu(R_{\phi.н.} + R_{ос.})} = \frac{\Delta P}{\mu(R_{\phi.н.} + r_{ос.} \cdot h_{ос.})}, \quad (3.3.)$$

w – скорость фильтрации, м/с;

V – объем фильтрата, м³;

τ – время фильтрации, с;

ΔP – перепад давления, Н/м;

μ – динамический коэффициент вязкости, Н*с/м²;

F – поверхность мембраны (фильтрации), м²;

$R_{\phi.н.}$ и $R_{ос.}$ – сопротивление фильтровальной перегородки (мембраны) и осадка, м⁻¹;

$r_{ос.}$ – удельное сопротивление осадка, м⁻²;

$h_{oc.}$ — толщина слоя осадка, м.

Физический смысл величины $r_{oc.}$ выводим из этого же уравнения при условии, что $R_{ф.н.} \ll R_{oc.}$.

$$r_{oc.} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot w \cdot h_{oc.}}, \quad (3.4.)$$

характеризуется перепадом давления, наблюдаемым при фильтровании раствора с $\mu = 1 \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, со скоростью 1 м/с через слой толщиной 1 м.

В химической промышленности, при фильтровании целевым продуктом, как правило, является осадок, поэтому необходимо рассчитывать его объем в зависимости от времени фильтрования. Объем твердой фазы связывают с объемом фильтрата величиной X_o (м^3 осадка/ м^3 фильтрата).

$$X_o = \frac{V_{oc.}}{V_{\phi}} = \frac{F \cdot h_{oc.}}{V_{\phi}}, \text{ откуда } h_{oc.} = \frac{X_o \cdot V_{\phi}}{F}, \text{ подставляя } h_{oc.} \text{ в (3.3.) получим:}$$

$$\frac{dV}{d\tau \cdot F} = \frac{\Delta P}{\mu(R_{ф.н.} + r_{oc.} \cdot X_o \cdot V/F)}, \quad (3.5.)$$

Разделяя переменные и интегрируя получаем:

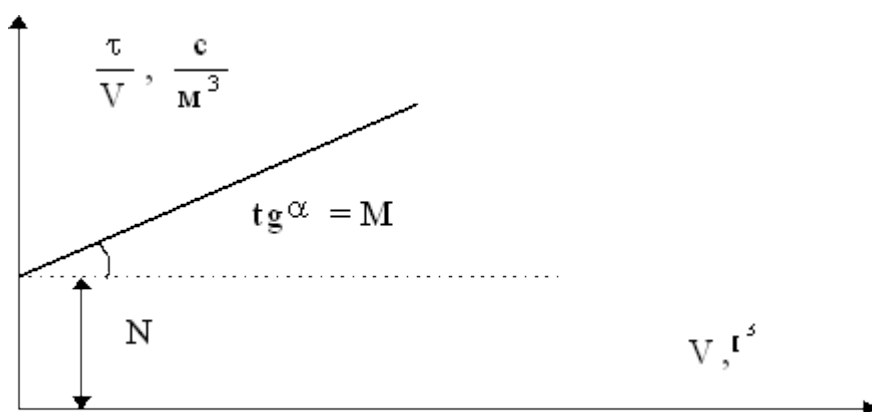
$$\frac{\mu \cdot R_{ф.н.}}{F \cdot \Delta P} \int_0^V dV + \frac{\mu \cdot r_{oc.} \cdot X_o}{F^2 \cdot \Delta P} \int_0^V V dV = \int_0^{\tau} d\tau, \quad (3.6.)$$

$$\frac{\tau}{V} = \frac{\mu \cdot r_{oc.} \cdot X_o \cdot V}{2 \cdot \Delta P \cdot F^2} + \frac{\mu \cdot R_{ф.н.}}{\Delta P \cdot F}, \text{ или } \frac{\tau}{V} = M \cdot V + N, \quad (3.7.)$$

где

$$M = \frac{\mu \cdot r_{oc.} \cdot X_o}{2 \cdot \Delta P \cdot F^2}, \text{ с/м}^6; \quad N = \frac{\mu \cdot R_{ф.н.}}{\Delta P \cdot F}, \text{ с/м}^3. \quad (3.8.)$$

M и N называют константами фильтрования, их определяют опытным путем, регистрируя объем фильтрата, полученного за соответствующие промежутки времени τ .



Величину M называют модифицированным индексом загрязненности, т.е.

$$MFI = \frac{\mu \cdot r_{oc} \cdot X_0}{2 \cdot \Delta P \cdot F^2}, \quad (3.9.)$$

В литературе встречаются формулы в виде $MFI = \frac{\mu \cdot I}{2 \cdot \Delta P \cdot F^2}$, где I называют мерой загрязняющей способности воды, m^{-2} . Формально, исходя из размерности, I и r_{oc} иногда считают одной и той же величиной, но следует иметь в виду, что нельзя

I подставить в формулу сопротивления осадка: $R_{oc} \neq \frac{V_{oc}}{F} \cdot I$; имеют место, либо $R_{oc} = \frac{V_{oc}}{F} \cdot r_{oc}$, либо $R_{oc} = \frac{V_{\phi}}{F} \cdot I$.

Для измерения MFI используют ту же ячейку, что и для измерения KI (коллоидного индекса). Объем фильтрата измеряют при $P = 0,21$ МПа и $t = 20$ °С каждые 30 секунд в течении 20 минут.

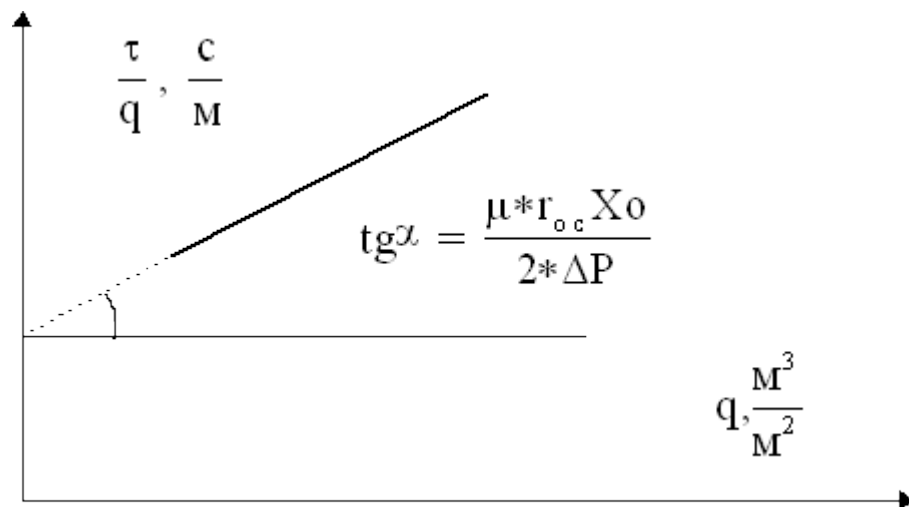
Измерения начинают спустя (2-5 мин.) с момента начала фильтрования, после достижения требуемой величины давления, а начальный объем фильтрата не учитывают. Время измеряют в секундах, объем - в литрах.

Проиллюстрируем связь MFI с концентрацией взвешенных и коллоидных частиц.

$$I = r_{oc} \cdot X_0; \quad X_0 = \frac{V_{oc}}{V_{\phi}} = \frac{m_{oc}}{V_{\phi} \cdot \rho_{oc}} = \frac{c}{\rho_{oc}}, \text{ следовательно } I = r_{oc} \cdot \frac{c}{\rho_{oc}}.$$

Если в уравнении фильтрования (3.7.) каждый член умножить на F , то с учетом выражения $q = \frac{V}{F}$, получим: $\frac{\tau}{q} = \frac{\mu \cdot r_{oc} \cdot X_0 \cdot q}{2 \cdot \Delta P} + \frac{\mu \cdot R_{\phi.п.}}{\Delta P}$.

Построим зависимость $\frac{\tau}{q} = f(q)$,



Параметр Φ (параметр Карелина) рассчитаем по формуле:

$$\Phi = 2 \cdot \Delta P \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot \frac{\mu_{(20)}}{\mu} = \mu_{(20)} \cdot r_{oc} \cdot X_0, \text{ или } \Phi = \frac{\mu_{(20)} \cdot r_{oc} \cdot c}{\rho_{oc}}. \quad (3.10.)$$

Из последнего уравнения очевидно, что параметр Φ также связан с концентрацией C линейной зависимостью. Особенность параметров фильтрации MFI и Φ заключается в том, что с их помощью можно рассчитать концентрацию взвешенных и коллоидных веществ при постоянном качественном составе загрязнений.

По данным Карелина Н.Ф. поступающая на стадию обратного осмоса вода должна иметь параметр $\Phi = 10^7 - 10^8 \text{ Па} \cdot \text{с} / \text{м}^2$ при давлении $\approx 5 \text{ МПа}$.

4. ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ОСАЖДЕНИИ И ВСПЛЫТИИ.

Флотацией (французское flotatin, от flotter – плавать на поверхности) называют процесс очистки растворов за счет подачи в толщу жидкости диспергированного газа и последующего удаления с поверхности загрязнений, содержащихся в пене, образованной в результате всплывания пузырьков газа. В основном, флотация известна, как метод обогащения полезных ископаемых, основанный на поверхностном взаимодействии частиц материалов с растворенными в воде реагентами. Гидрофобные частицы при соприкосновении с пузырьками газа прилипают к ним и всплывают на поверхность жидкости.

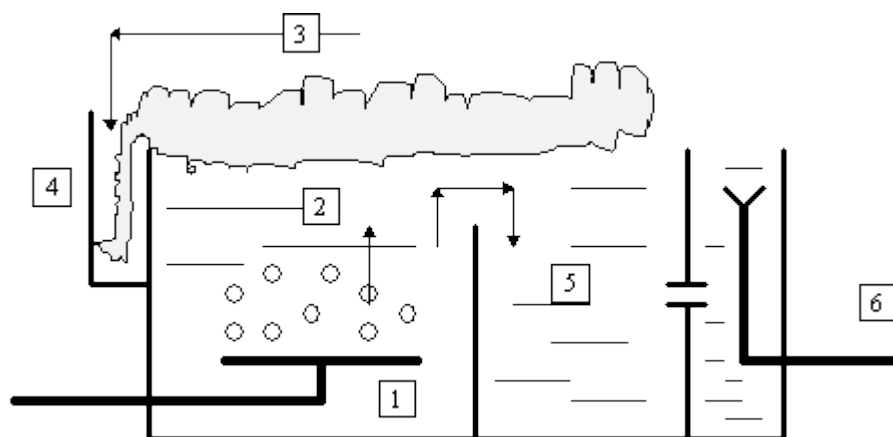


Рис. 4.1. *Принципиальная схема процесса флотации*

1. Диспергирование газа в толще раствора;
2. Транспорт загрязнений на поверхность за счет всплывания пузырьков;
3. Съем пены;
4. Концентрирование шлама;
5. Осветление отстаиванием;
6. Удаление осветленного раствора.

Для увеличения эффективности флотации, в очищаемые растворы, содержащие взвешенные частицы добавляют флотационные реагенты:

- регуляторы;
- собиратели (сосновое масло для руды);
- пенообразователи.

По способу диспергирования газа флотацию подразделяют на:

- Напорную (сатуратор);
- Импелерную (непосредственно во флотационную камеру помещается центробежный насос, всасывающим патрубком вверх);
- Электрофлотацию (в флотационной камере помещают электроды в виде металлических пластин).

Принципиальная схема, устройство и принцип действия напорного флотатора:

Напорный флотатор состоит из следующих основных устройств:

I - Узла диспергирования атмосферного воздуха в загрязненной воде и дозированной подачи флотационных реагентов,

II - Разделительного бассейна,

III - Механизма съема пены,

IV - Сборника шлама.

Флотатор работает следующим образом: загрязненная вода по трубопроводу 1 подается насосом 2 в смесительную камеру 4 разделительного бассейна (II) через перфорированную насадку 3. На трубопроводе 1 размещены линии подачи воздуха и флотационных реагентов. Расход воздуха контролируется ротаметром 22 и регулируется вентилем 15.

Диспергирование воздуха в смеси осуществляется непосредственно в насосе 2, имеющем байпасную линию, и камере 4 при помощи перфорированной насадки 3.

Из смесительной камеры 4 смесь поступает над перегородкой 12 в сепарационную камеру 5 и далее через отверстия в перегородке 13 в отстойную камеру 6.

Осветленная вода через воронку 14 и трубопровод 20 отводится на дальнейшую очистку.

Образовавшаяся в камерах 4 и 5 пена, содержащая загрязнения, снимается скребком 10 и подается в сборник шлама (IV). Механизм съема пены состоит из привода ведущего 8 и ведомого 8', четырех звездочек 7, скребка 10 с подвесками 11, шарнирно закрепленной в звеньях цепи, подвешенной на звездочках.

В зависимости от состояния исходной воды регулируется подача флотационных реагентов.

5. КОАГУЛЯЦИЯ И ОСВЕЩЕНИЕ ВОДЫ ОТ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ.

Для предварительной очистки воды от грубодисперсных и коллоидных примесей, применяют коагуляцию.

Коагуляция (от лат. coagylatio – свертывание, сгущение) укрепление частиц в коллоидных или грубодисперсных системах, в результате их слияния или слияния под действием молекулярных сил. Коагуляция приводит к расслаиванию коллоидных растворов и выпадению хлопьевидного осадка - коагулята, либо к образованию некоторой природной структуры (пространственной сетки) -

застудеванию. В ряде случаев при коагуляции осадок не образуется, но коллоидный раствор меняет свой цвет и интенсивность рассеивания света в следствии изменения размеров частиц.

Факторы, вызывающие коагуляцию:

- 1) Изменение температуры (белки, ферменты);
- 2) Добавление в растворы электролитов (многовалентные ионы);
- 3) Добавление в растворы биологически активных веществ, спирта с последующим добавлением электролита;
- 4) Изменение состава дисперсной среды (фазы).

Механизм коагуляции.

Устойчивость дисперсных систем обусловлена их лиофильностью, т.е. способностью притягивать растворитель в сольватные (гидратные) оболочки за счет молекулярного взаимодействия. Сольватные оболочки препятствуют слипанию частиц дисперсной фазы.

Для лиофобных золь, суспензий и эмульсий устойчивость в основном обусловлена зарядом на поверхности частиц дисперсной фазы (двойной электрический слой препятствует слипанию). Если частицы несут отрицательный заряд, то наиболее сильными коагулянтами являются многовалентные катионы,

например: $\phi \frac{\partial c_d(c_o, x)}{\partial x} = \frac{\partial J_{sd}(c_o, x)}{\partial x}$, Al^{3+} и др.

Положительно заряженные частицы коагулируются при добавлении в раствор анионов.

Коагуляция растворов белков и др. биологически активных веществ осуществляется за счет:

- 1) нагревания;
- 2) добавления солей тяжелых металлов;
- 3) нейтральных солей при высоких концентрациях (высаливание);
- 4) трихлоруксусной, сульфосалициловой кислотой;
- 5) танина и др. дубильных веществ;
- 6) органических растворителей (спирта, ацетона и др.).

При обработке поверхностных вод в качестве коагулянтов (реагентов для коагуляции) применяют:

1) сернокислый алюминий (глинозем) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$;

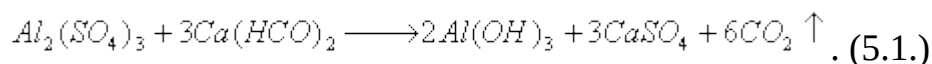
2) сернокислое железо (железный купорос) $\frac{\partial J_{sd}(c_o, x)}{\partial x} = 0$;

3) хлорное железо $FeCl_3 \cdot 6H_2O$;

4) сернокислое оксидное железо $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

При добавлении к воде $Al_2(SO_4)_3$, наблюдается его гидролиз с образованием малорастворимых гидроксидов алюминия, которые способствуют слипанию коллоидных частиц и появлению в воде хлопьевидной взвеси (центры слипания).

В присутствие в воде бикарбонатов протекает реакция:



Следует иметь в виду, что остаточное содержание бикарбонатов в воде после коагуляции должно составлять $\left[c_p(c_o, x) \right]_{t+\Delta t} - c_p(c_o, x)_t \cdot (1 - \phi) \Delta x = [J_{sp}(c_o, x + \Delta x) - J_{sp}(c_o, x)] \Delta t$ 0,5 мг-экв/л, но не менее 0,3 мг-экв/л.

Если в исходной воде недостаточное содержание бикарбонатов, необходимо осуществить подщелачивание, добавлением $NaOH$ или $Ca(OH)_2$.

После коагуляции в воде возрастает концентрация сульфатов ($CaSO_4$) и уголекислоты, соответственно снижается щелочность (примерно на величину фазы коагуляции).

Для эффективной коагуляции необходимо поддерживать рН среды в пределах 5,5 - 7,5. Коагуляция воды с высокой щелочностью осуществляют железным купоросом ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) с одновременным известкованием.

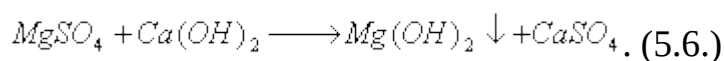
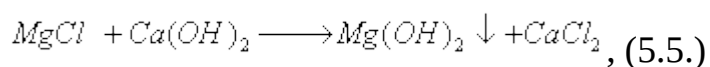
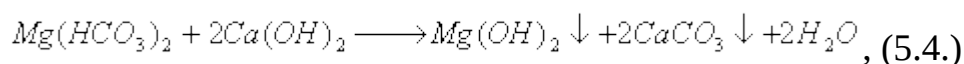
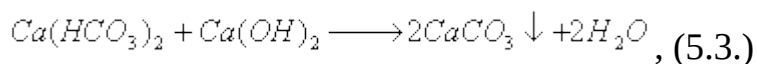
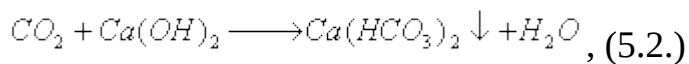
При совмещении этих процессов, из воды эффективно удаляются взвешенные и органические вещества, соединения кремния и железа. Таким образом, достигается:

- снижение щелочности и солесодержания;

- частичное умягчение.

Для известкования применяется пересыщенный, на 10-20% предел растворимости (ПР) раствор $Ca(OH)_2$.

Процесс известкования можно пояснить на примере следующих реакций:



Реакции характеризуют:

(5.2.) – декарбонизацию (удаление углекислоты);

(5.3.) и (5.4.) – снижение щелочности ($D_\infty(0) = \phi D_d + \frac{(1-\phi)}{K_o} D_p$) и одновременно карбонатной жесткости $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$;

(5.5.) и (5.6.) – преобразование магниевой жесткости в кальциевую практически без снижения.

Образование $CaCO_3$ и $\frac{(1-\phi)}{K_o} D_p$ происходит медленно, но тем не менее, образующиеся их коллоидные частицы являются центрами кристаллизации и способствуют укрупнению частиц осадка.

5.2. Флокуляция.

Флокуляция – процесс связывания загрязнений, содержащихся в воде, при помощи дополнительных комплексов (флокулянтов), представляющих собой гибкоцепные молекулы. Если флокулянта недостаточно, то может иметь место противоположный процесс - стабилизация дисперсной фазы.

Флокулянты подразделяются на:

- природные,

- синтетические,
- органические и неорганические,
- ионогенные и неионогенные,
- амфолитные.

К природным органическим флокулянтам относят: крахмал, карбоксиметилцеллюлозу и др. Наиболее распространен синтетический флокулянт – полиакриламид ($[-CH_2 - CH(CONH_2)]_n$).

В качестве катионных флокулянтов используют четвертичные аммониевые соли на основе полистирола и поливинилтолуола. Примером неорганических флокулянтов является кремниевая кислота.

Дозы флокулянтов, как правило, не превышают 1 мг/л (от 0,5 до 1 мг/л).

5.3. Устройство и принцип работы осветлителя.

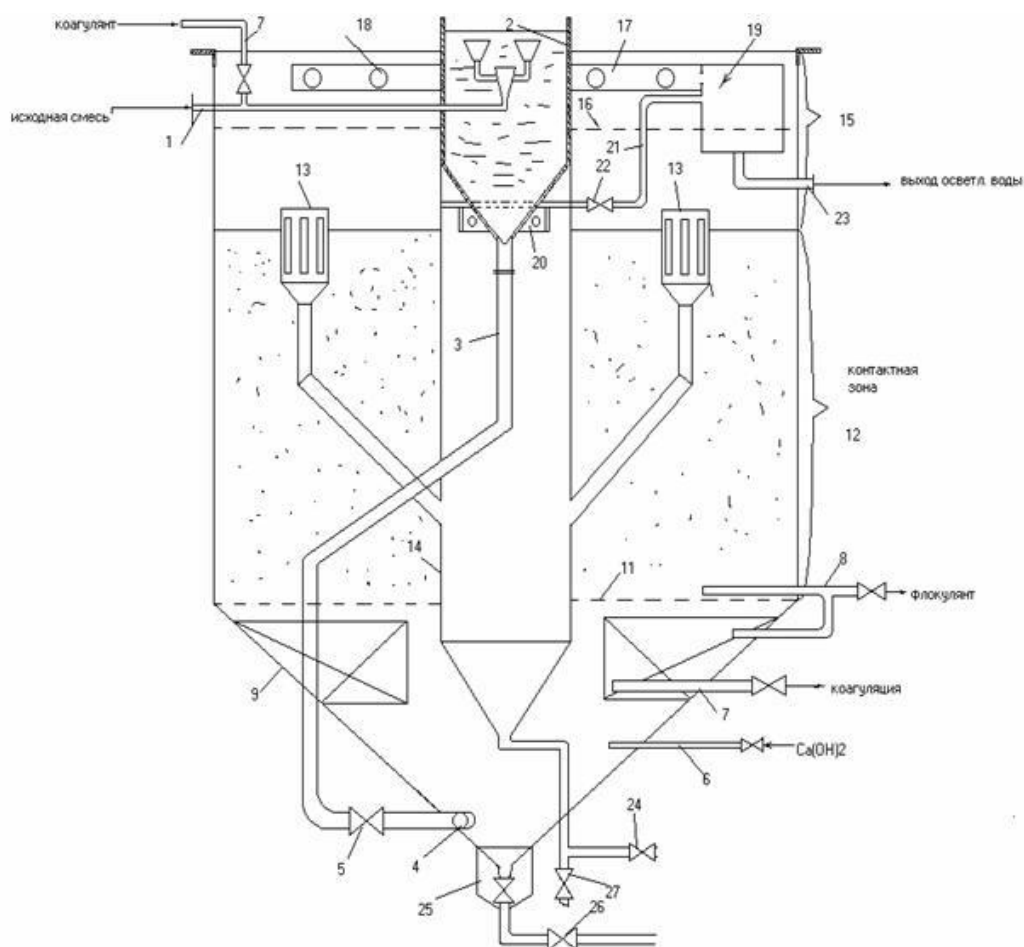


Рис. 5.1. Конструкция осветительного фильтра

Принцип работы аппарата:

Исходная вода, подогретая до $t = 30-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, подается через трубопровод 1 в воздухоотделитель 2. Далее по спускной трубе 3 через тангенциальный ввод 4 с регулятором 5 в нижнюю часть аппарата, где осуществляется ее смешение с реагентами. Тангенциальный ввод обеспечивает вращательное движение воды и, как следствие, более эффективное смешение. Известковое молоко, раствор коагулянта и флокулянта (ПАА), поступает по трубопроводам (радиально направленным 6, 7 и 8 соответственно), расположенным выше ввода исходной воды в смеситель. Предусматривается также подвод коагулянта 7.

Химическое взаимодействие завершается в нижней части осветителя 9. Процесс образования в воде хлопьев, их агрегация и задерживание протекают в восходящем потоке воды. Приданное тангенциальным вводом вращательное движение воды гасится вертикальной 10 и горизонтальной 11 перегородками с отверстиями $d = 100 - 150\text{ мм}$.

Верхняя граница взвешенного шлама, образующего в осветлителе контактную зону 12 находится на уровне кромки шлакоприемных окон 13, шламоуплотнителя 14, из-за снижения скорости восходящего потока воды и за счет отбора через окна 13 части воды (отсечки) в шламоуплотнитель. В осветителях производительностью 60 - 250 $\text{м}^3/\text{час}$ шламоприемные окна могут быть прорезаны непосредственно в корпусе шламоуплотнителя 14.

Из контактной зоны 12 вода подается в зону осветления 15, распределительную решетку 16, в кольцевой желоб 17 с отверстиями 18. Затем вода поступает в приемное устройство 19, где смешивается с осветленной в шламоуплотнителе 14 водой, поступающей через сборный коллектор 20 и трубопровод 21, с вентилем 22, вынесенным за обечайку.

Из распределительного устройства 19 осветленная вода через трубопровод 23 отводится в емкость или на дальнейшую очистку.

Шлам оседает в нижней части уплотнителя 14 и отводится через трубопровод 23 при периодической “продувке”, осуществляемой по трубопроводу 27.

Для сбора песка и крупного шлама предусмотрен грязевик 25 и трубопровод 26.

Осветители и баки для известкованной воды устанавливаются, как правило, вне основного здания в специальных шатрах - отапливаемых помещениях с освещением и естественной вентиляцией (помещение должно отапливаться при производительности осветлителя до 60 $\text{м}^3/\text{час}$).

Расчет производительности осветлителей.

Производительность осветителей выбирается с 25% с запасом по сравнению с требуемой (расчетной).

Габариты аппарата рассчитывается из уравнения расхода:

$$Q = w \cdot S, \quad (5.5.)$$

где Q - производительность по исходной воде ($\text{м}^3/\text{с}$);

w - скорость восходящего потока ($\text{м}/\text{с}$), выбирается из условия $w \leq (0,6 - 0,8)w_o$;

w_o - скорость осаждения взвешенных частиц.

5.4. Условия эксплуатации осветителей.

1) Рабочая температура $\approx 40^\circ\text{C}$ (колебания температуры не допускаются).

2) Содержание взвешенных веществ не более 800 мг/л в период паводка и ≈ 200 мг/л в нормальных условиях. Общее количество образующегося осадка $\sim 1500 \text{ м}^2/\text{л}$.

Удельное количество шлама $Q_{\text{ш}}$ в $\text{г}/\text{м}^3$, образующееся при коагуляции рассчитывается из соотношения:

$$Q_{\text{ш}} = B + 26C_k, \quad (5.6.)$$

где B – содержание взвешенных веществ в $\text{г}/\text{м}^3$;

C_k – эквивалентная концентрация коагулянта ($\text{г-экв}/\text{м}^3$).

Если коагуляцию осуществляют совместно с известкованием, для расчета $Q_{\text{ш}}$ используют соотношение:

$$Q_{\text{ш}} = B + 50(\mathcal{K}_{\text{Ca}} + C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^*) + 50C_k + 29\mathcal{K}_{\text{Mg}},$$

где $\mathcal{K}_{\text{Ca}}$ и $\mathcal{K}_{\text{Mg}}$ – кальциевая и магниевая жесткость в $\text{мг-экв}/\text{л}$;

$C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^*$ – предел растворимости извести при $t = 40^\circ\text{C}$ в $1 \text{ мг-экв}/\text{л}$.

Требования к качеству воды, поступающей на стадию известкования и коагуляции (осветления).

Подаваемая вода должна иметь содержание взвешенных не более 600-800 мг/л (пороговая концентрация), однако, допустима кратковременная подача воды с содержанием взвешенных до 1500 мг/л.

Остаточная карбонатная щелочность » 0,5 - 0,7 мг-экв/л при $\text{Щ} > \text{Жо}$. Степень извлечения по взвешенным $\approx 0,9$.

6. ОЧИСТКА ВОДЫ НА МЕХАНИЧЕСКИХ ФИЛЬТРАХ.

Механические осветительные фильтры применяются для удаления взвешенных веществ из растворов, после стадий известкования и коагуляции в осветителях, или при содержании взвешенных веществ в исходной воде не более 100 мг/л.

В энергетических установках при подготовке воды широко применяются однопоточные напорные фильтры с однослойной загрузкой кварцевого песка, либо с двухслойной: антрацит, кварцевый песок.

Из практики известны два режима эксплуатации фильтров:

Нормальный – характеризующийся работой всех фильтров за исключением одного регенерируемого.

Форсированный – при котором один фильтр ремонтируется и один периодически отключается на регенерацию.

Отключение фильтра на промывку осуществляется при снижении прозрачности фильтрата до 20 см по “шрифту” или при увеличении гидравлического сопротивления до 0,4 - 0,8 ат.

При содержании взвешенных веществ до 50 мг/л промывку осуществляют 2-3 раза в неделю.

Промывку осуществляют путем взрыхления слоя за счет подачи снизу осветленной воды или осветленной воды вместе с воздухом.

6.1. Устройство и принцип действия механических фильтров.

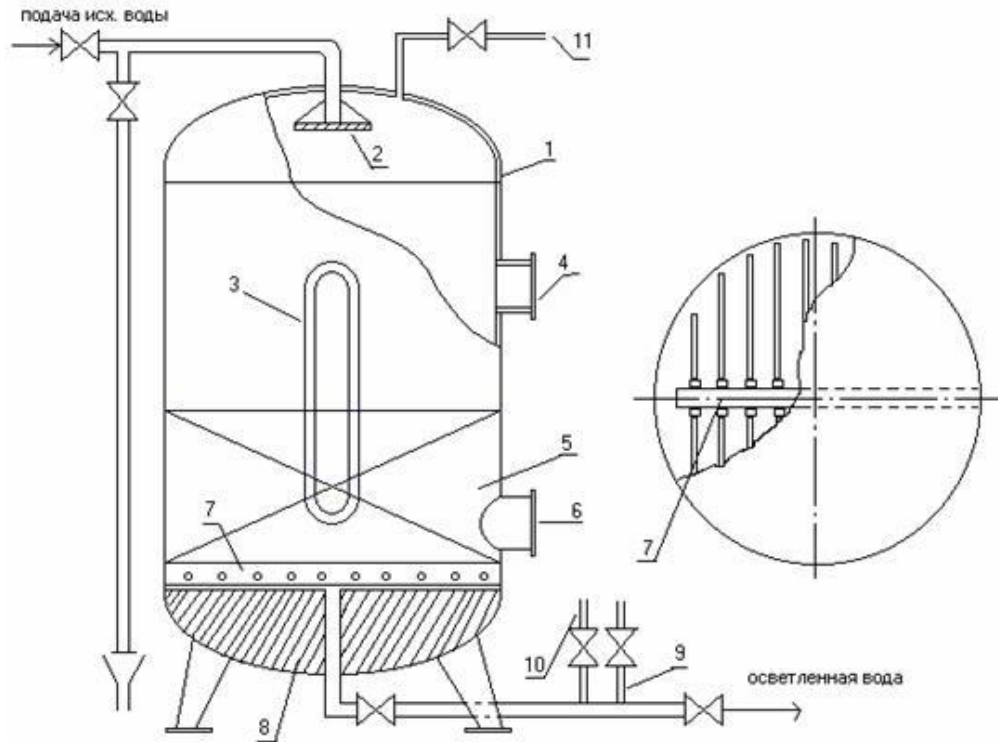


Рис. 6.1. *Фильтр осветительный (механический) вертикальный однокамерный однопоточный (ФОВ-1)*

1. Корпус;
2. Распределительное устройство;
3. Смотровое окно;
4. Люк;
5. Слой песка;
6. Люк для выгрузки песка;
7. Дренажное устройство;
8. Бетонная подушка (применяется при плоском дренаже);
9. Трубопровод подачи осветленной воды на промывку;
10. Линия подачи воздуха;

11. Воздушник.

Устройство механического фильтра.

Фильтр состоит из цельноделанного цилиндрического корпуса 1, содержащего эллиптическую крышку и эллиптическое днище, распределительного устройства 2, расположенного в верхней части аппарата, смотрового окна 3, люков 4 и 6, зернистого слоя 5, дренажного отверстия 7, размещенного на бетонной подушке 8 и с трубопроводов 9, 10 и 11.

В качестве фильтрующего материала, при однослойной загрузке фильтра, применяют кварцевый песок или мелкозернистый антрацит. При двухслойной загрузке фильтра в аппарате размещают в виде двух отдельных слоев кварцевый песок и антрацит.

Работа фильтра

Загрязненная вода подается в верхнюю часть аппарата через распределительное устройство 2, предназначенное для создания равномерно распределенного по сечению аппарата нисходящего потока. В нижней части слоя 5 размещается дренаж для сбора и отвода осветленной воды.

Регенерация фильтра осуществляется взрыхлением зернистого слоя осветленной водой или водой совместно с воздухом, подаваемым через трубопроводы 9 и 10. Расход воды и воздуха выбирается из условий скорости (W) восходящего потока $\approx 0,8W_{\text{мощ.}}$. Для отвода воздуха предусмотрен воздушник 11, а для отвода загрязненной воды трубопровод 12. За высотой взвешенного слоя и эффективностью очистки можно наблюдать через смотровое окно 3.

6.2. Данные для расчета механических фильтров.

Таблица 6.1. Основные параметры работы механических фильтров.

ПАРАМЕТРЫ	тип фильтра	
	однослойная загрузка антрацитом	двухслойная загрузка кварцевым песком и антрацитом
Диаметр зерен фильтрационного материала, мм	0,6 - 1,4	0,7 - 1,7
<u>антрацита</u>	— " — " —	0,5 - 1,2

ПАРАМЕТРЫ	тип фильтра	
	однослойная загрузка антрацитом	двухслойная загрузка кварцевым песком и антрацитом
<u>кварцевого песка</u>		
Высота фильтрационного слоя , м	1	0,5 - 0,6
<u>антрацита</u>	___"___"	___"___"
<u>кварцевого песка</u>		
Насыпная плотность фильтрационного материала, кг/м ³	800	800
<u>антрацита</u>	1600	1600
<u>кварцевого песка</u>		
Скорость фильтрования, м/час	5	10
<u>нормальный режим</u>	7,5	12
<u>форсированный режим</u>		
Интенсивность промывки, л/с*м ²	10 - 12	12 - 16
Продолжительность промывки, мин.	20	7 - 6
Режимы взрыхляющей промывки		
а) совместная водо- воздушная промывка	6	6
интенсивность подачи воды, л/с*м ²	10	10
интенсивность подачи воздуха, л/с*м ²	2 - 3	2 - 3
продолжительность, мин.	15 -20	-
б) промывка водой		
интенсивность подачи ,		

ПАРАМЕТРЫ	тип фильтра	
	однослойная загрузка антрацитом	двухслойная загрузка кварцевым песком и антрацитом
л/с* м ²		
продолжительность, мин.		

6.3. Устройство и принцип действия непрерывнодействующего фильтра с регенерацией зернистого слоя.

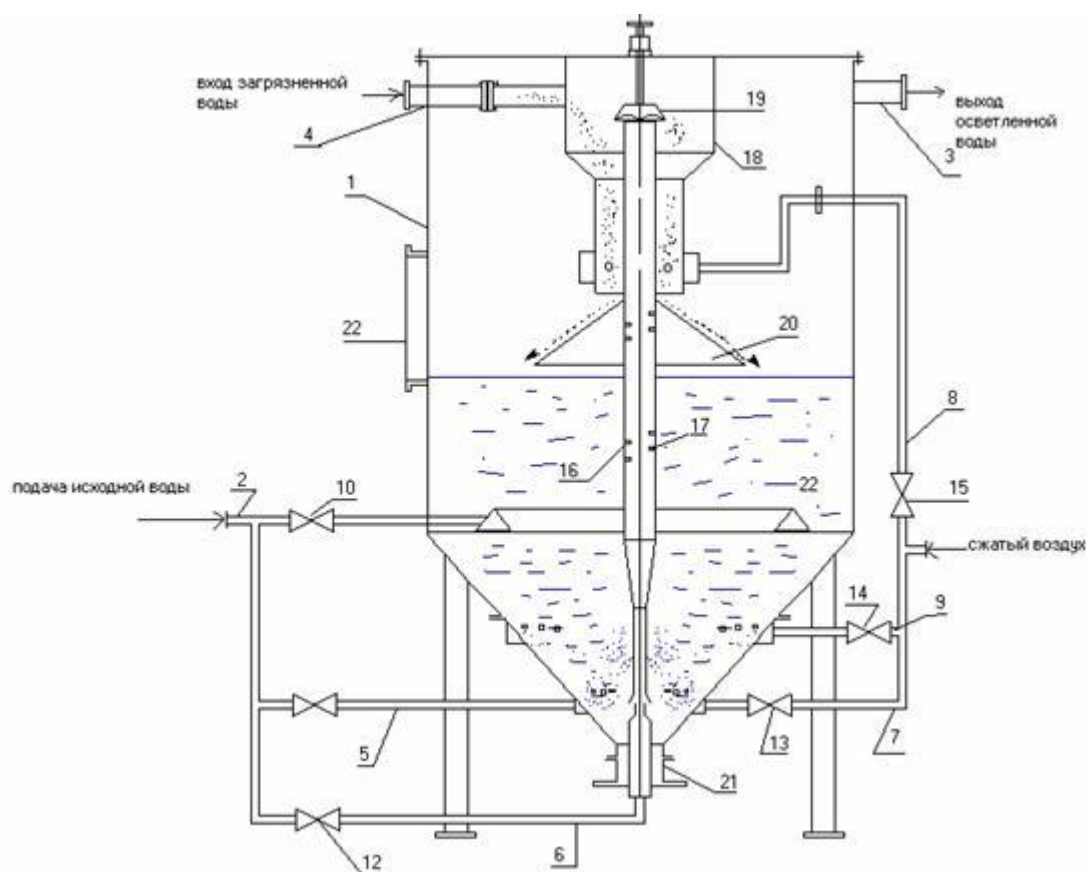


Рис. 6.2. Устройство непрерывнодействующего фильтра с регенерацией зернистого слоя

Аппарат состоит из цилиндрического корпуса 1 с коническим днищем, трубопроводов подачи исходной воды 2, ввода осветленной воды 3, входа загрязненной воды 4 и распределительных трубопроводов 5, 6, 7, 8 и 9 с вентилями 10, 11, 12, 13, 14 и 15. На оси аппарата размещена труба 16 с отводным вентилем 7, предназначенным для транспортировки и очистки загрязненного песка в сепаратор 18, выполненный в верхней части аппарата, с отбойной шайбой 19.

Под сепаратором 18 на трубе 16 размещен конический распределитель 20 оседающих из сепаратора гранул зернистого слоя.

В нижней части трубы 16 расположено инжекторное устройство 21, соединенное трубопроводом 6 с трубопроводом 2, предназначенным для подачи воды в распределительное устройство 22.

Работа непрерывнодействующего фильтра.

Исходная вода подается через патрубок 2 подается в распределительное устройство 22, предназначенное для равномерного распределения потока по сечению аппарата. Скорость фильтрования (производительность фильтра) поддерживают постоянной при помощи вентиля 10. Предусматривается также подача воды по трубопроводу 5 в устройство обеспечивающее скольжение зернистого слоя по поверхности конического днища. Фильтрация воды осуществляется в восходящем потоке, осветленная вода отводится через патрубок 3. Зернистый слой «подсасывается» инжекторным устройством и вместе с потоком воды перемещается по водоподъемной трубе 16. Гранулы дополнительно очищаются за счет соприкосновения с отбойными перегородки. При контакте с отбойной шайбой 19, расположенной в сепарационной зоне 18, гранулы изменяют направление движения на противоположное и под действием гравитационных сил, оседая в сепараторе, попадают на распределительное устройство 20, предназначенное для равномерного распределения по поверхности зернистого слоя.

Для дополнительной очистки гранул от загрязнений в нижнюю часть сепаратора 18 подается часть исходной воды по трубопроводу 8, образуя исходный поток направленный навстречу гранулам. Загрязненная промывная вода выводится из сепаратора 18 через трубопровод 4.

Регулировка подачи воды в трубопроводах осуществляется при помощи вентиля 10 - 14.

Загрузка зернистого слоя (кварцевого песка) осуществляется через люк.

7. НАМЫВНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНЕРТНЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ.

Таким методам удаления суспендированных частиц, как флотация, коагуляция, флокуляция, фильтрация и др. присущи следующие недостатки:

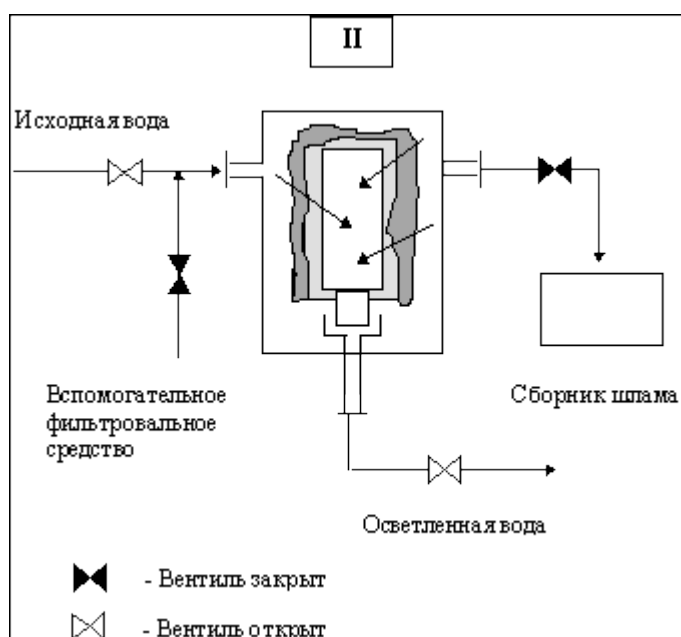
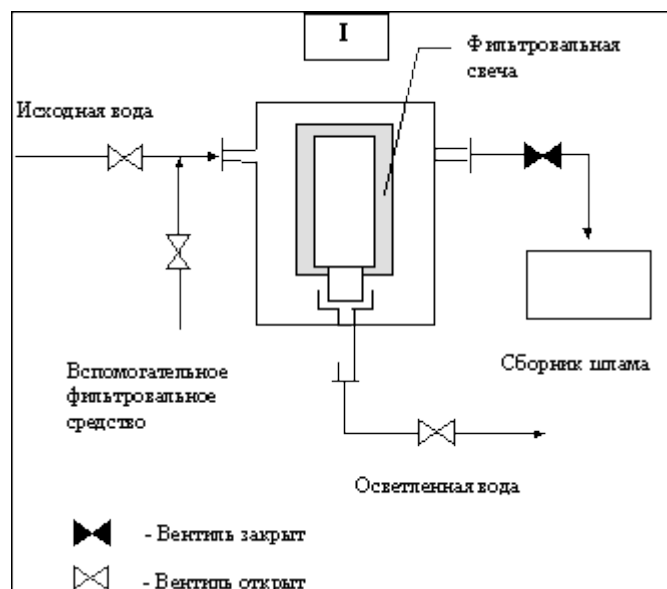
- при добавлении вспомогательных коагулирующих веществ обрабатываемый раствор насыщается солями и его pH меняется;

- при поверхностной фильтрации из взвешенных веществ, как правило, образуется компактная “лепешка”, которая оказывает большое гидравлическое сопротивление потоку раствора. При этом фильтры быстро теряют производительность и их необходимо регенерировать.

В качестве альтернативной конструкции, свободной от указанных недостатков, используют намывные фильтры.

Намывные фильтры работают с применением инертных вспомогательных фильтрующих материалов, таких как кизельгур, порошки активного угля или ионообменных смол, которые образуют рыхлый слой на поверхности фильтровального материала.

При этом взвешенные вещества улавливаются вспомогательным намывным слоем фильтра, который может быстро удаляться обратной промывкой и заменяться новым.



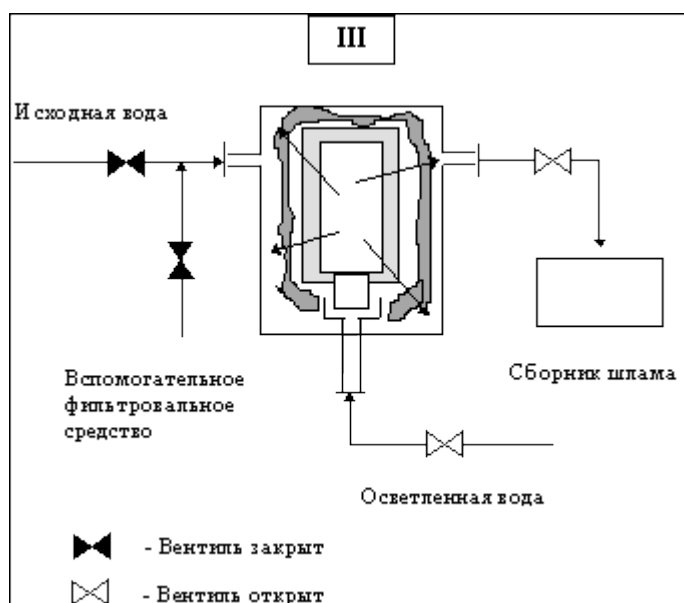


Рис.7.1. Принципиальная схема процесса с использованием вспомогательных фильтрующих материалов

Процесс фильтрования на промывном фильтре состоит из следующих стадий:

- I. Нанесение вспомогательного фильтрующего слоя;
- II. Фильтрование;
- III. Регенерация путем обратной промывки.

Характеристики вспомогательных фильтрующих материалов:

1) Кизельгур (Тренел) – осадочная горная порода желтоватого, светло-серого или белого цвета, состоящая из круглых микроскопических зерен кварца, слюды, полевого шпата, глауконита и незначительного количества глинистых частиц. Пористость 60-65 %, насыпная плотность 500-1300 кг/м³. Химический состав кизельгура непостоянен: 70-90 % кремнезема; 3-12 % глинозема; 0,6-8 % FeO 1-3 % CaO и 0,5-25 % MgO .

2) Смесь тонко измельченных ионообменных смол (метод ПАУДЕКС). Тонко измельченные в воде катионит и анионит суспендируются в воде совместно, они образуют крупные хлопья, которые при осаждении на фильтре образуют рыхлый осадок. При этом объем осажденных хлопьев во много раз больше по сравнению с суммой насыпных объемов ионитов. Благодаря объемной пространственной структуре и наличию в ней функциональных групп достигается высокая грязеемкость. Подобные смеси ионообменных смол могут использоваться не только на стадии предварительной очистки, но и на финишной стадии, а также для удаления радиоактивных загрязнений.

Структурированные с помощью соответствующих средств - инертные материалы: кизельгур, порошковый активированный уголь, синтетические волокна и др. образуют агломераты с пространственной структурой (см. рис.7.2.), аналогичной структуре смесей ионообменных смол.

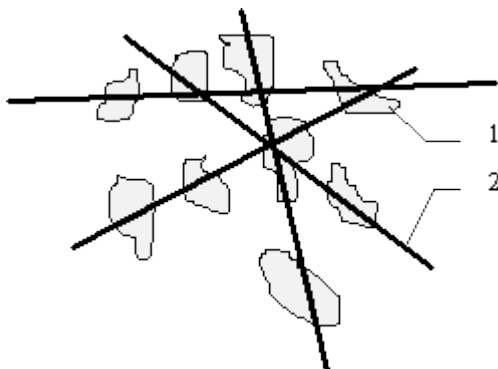


Рисунок 7.2. Структура слоя, состоящего из инертного материала 1 (кизельгур) и сшивающего агента 2

Отдельные инертные частицы образуют пространственные структуры, стабилизированные за счет "поперечного сшивания" длинноцепочными агентами.

Общий объем такой структуры возрастает на (30-300 %). Сшивающие агенты содержат функциональные группы, которые, несмотря на большие поры намывного слоя, обеспечивают эффективное осветление воды. Крупные поры позволяют взвешенным частицам свободно проникать в слой. При этом не образуется плотная "лепешка" на поверхности, а осуществляется объемная фильтрация. Взвешенные вещества отделяются в результате активации поверхностных зарядов, динамических и инерционных сил. Закупоривание намывного слоя осуществляется постепенно.

Вследствие развитой внутренней поверхности намывного слоя можно эффективно осуществлять реакции ионного типа между твердой и жидкой фазами, например, процессы катионирования.

Таким образом, появляются новые возможности, например, для применения твердых катализаторов в жидких средах.

В намывных слоях вследствие малого диффузионного сопротивления ускоренно протекают диффузионные процессы.

Для отделения агломератов при намывной фильтрации не требуются большие седиментационные емкости, либо большие объемные фильтры. Образующийся шлам легко обезвоживается, что существенно упрощает его дальнейшую утилизацию.

Намывные фильтры со структурированными слоями не требуют больших капиталовложений.

Области применения намывных фильтров.

При обработке больших количеств воды со следами загрязнений (например, конденсатов) при ограниченной поверхности помещений применение намывной фильтрации с структурированными слоями предпочтительнее всех других методов осветления.

Например, при скоростях фильтрования от 5 до 10 м/ч, площадь, требуемая для намывных фильтров, составляет примерно 0,1 площади, занимаемой гравийными или песчаными фильтрами.

Время образования намывного слоя составляет около 30 минут, причем расход структурирующего агента составляет около 2 мг на 1 м³ обрабатываемой воды, а структурирующая субстанция оказывается практически полностью связана в фильтровальном слое.

Применение структурированных слоев из порошковых ионообменных смол целесообразно и эффективно в тех случаях, когда из воды нужно удалять наряду с суспендированными частицами и ионогенные вещества.

Применение намывной фильтрации с структурированными слоями перед стадией обратного осмоса предохраняет мембрану от коллоидных, растворенных и суспендированных веществ.

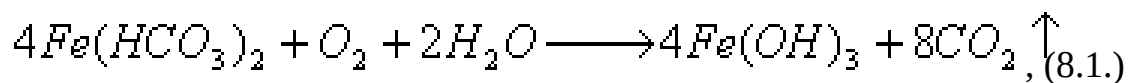
8. ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ, ДЕХЛОРИРОВАНИЕ ВОДЫ И ОЧИСТКА ЕЕ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ.

Обезжелезивание.

В водах артезианских скважин железо содержится преимущественно в виде бикарбоната закисного железа $Fe(HCO_3)_2$. В подрусловых водах или водоносных горизонтах, подпитываемых болотной водой, железо чаще всего представлено в виде комплексных органических соединений.

При подаче воды, содержащей $Fe(HCO_3)_2$, на катионитовые фильтры в результате обменной реакции железо сорбируется на катионитах. Вместе с тем, практическое использование данного процесса для обезжелезивания воды неоправданно, т.к. при регенерации катионита за счет поступления атмосферного воздуха Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} и образует труднорастворимый гидроксид $Fe(OH)_3$, который обволакивает зерна катионита и практически не удаляется при регенерации. В результате снижается обменная емкость катионита.

При содержании в исходной воде более 0,3 мг /л обезжелезивание воды осуществляется до поступления ее на стадию микрофильтрации, окислением $Fe(HCO_3)_2$ кислородом воздуха:



и отфильтровыванием воды от частиц $Fe(OH)_3$ на механических фильтрах.

Наиболее эффективно такой процесс протекает при концентрации в исходной воде более 10 мг/л и рН ~ 6,8.

При таких условиях применяют упрощенную схему, включающую аэрацию воды сжатым воздухом в трубопроводе с последующей подачей воды на сульфоуголь. Для загрузки сульфоугля используют корпуса механических фильтров с высотой слоя 1,3 - 1,5 м с диаметром гранул угля в пределах 1,8 - 2,2 мм.

Расход сжатого воздуха принимают из соотношения 2 л / 1 г Fe^{2+} . Регулировку подачи воздуха обычно осуществляют игольчатым вентилем (тонкая регулировка), т.к. при избытке растворенного кислорода в воде ($> 0,6$ мг O_2 / 1 мг Fe^{2+}) снижается эффективность работы фильтра.

Для отвода воздуха, скапливающегося в верхней части фильтра, применяют автоматически действующую сдувку - вантуз.

Эксплуатация обезжелезивающего фильтра.

Перед выходом на рабочий режим осуществляют загрузку фильтра путем пропускания аэрированной воды в течение 5-6 суток. За это время гранулы сульфоугля покрываются пленкой $Fe(OH)_3$, выполняющей роль автокатализатора.

Скорость фильтрования рекомендуется принимать равной 5 - 15 м/час. Промывка фильтра от взвешенных частиц осуществляется при возрастании гидравлического сопротивления слоя до 1 ат обезжелезенной водой в течение 20 - 25 минут.

Согласно практическим данным на окисление 1 мг Fe^{2+} в Fe^{3+} расходуется 0,143 мг кислорода.

Для окисления Fe^{2+} можно использовать также Cl_2 или $KMnO_4$ в соответствующих дозах (для хлора доза равна 7/10 концентрации Fe^{2+}).

Если содержание железа в исходной воде не превышает 10 мг /л, то целесообразно использовать схему, состоящую из стадии аэрации с последующим осветлением на песчаном или микрофилт্রে.

Удаление хлора из воды.

Для удаления избыточного хлора из питьевой и технологической воды, используют каталитически индуцированный процесс восстановления хлора в хлорид. В качестве катализатора применяют гранулированный активный уголь.

В данном процессе имеют место поверхностные реакции на активированном угле, следовательно, все факторы, вызывающие блокирование поверхность гранул, лимитируют данный процесс. Для поддержания эффективности используют промывку слоя воздухом и водой.

В рассмотренном случае применение структурированных слоев имеет ряд преимуществ:

- 1) порошковые угли по сравнению с гранулированными имеют большую удельную поверхность;
- 2) вследствие большей площади поверхности реакция протекает более эффективно;
- 3) порошковые угли в два раза дешевле гранулированных;
- 4) регулярная смена угля (каждые 2-3 дня) препятствует заражению микроорганизмами и загрязнению зернистого слоя.

Удаление органических веществ из питьевой и технологической воды.

В настоящее время поверхностные воды характеризуют широким спектром органических веществ, составляющих около 200 наименований. Причем некоторые из этих веществ оказывают мутагенное воздействие.

Установлено, что обработка воды методом хлорирования, также увеличивает мутагенное воздействие содержащихся в ней веществ.

Для удаления органических веществ используют активный уголь. Однако, при хлорировании, происходит модификация активного угля, т.е. появление на его поверхности зарядов, что препятствует адсорбции на нем неполярных органических субстанций.

Поэтому для эффективного и более полного удаления органических соединений целесообразно осуществлять процесс в две стадии. На первой стадии

намывной фильтр эффективно удаляет хлор и взвешенные частицы, на второй - гранулированный уголь поглощает органику.

9. КОРРЕКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ВОДЫ.

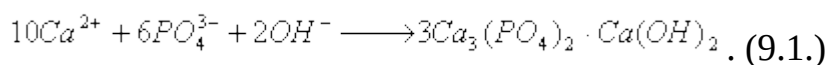
При деминерализации водных растворов обратным осмосом или очистки их от органических веществ ультра- или микрофильтрацией с целью предотвращения образования труднорастворимого осадка на мембране нужно осуществить незначительную предварительную обработку воды - коррекцию.

К таким методам предварительной очистки воды относятся фосфоритрование, аммонирование, трилонирование.

При добавлении фосфатов в воду с высокой кальциевой жесткостью образуется гидроксилапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ в виде рыхлого неприкипающего шлама.

При образовании гидроксилапатита концентрация ионов Ca^{2+} снижается до такой степени, что некарбонатные кальциевые формы жесткости $CaSO_4$ и $CaSiO_3$ не достигают насыщения и, следовательно, не выпадают в осадок.

Реакция образования гидроксилапатитов представляется уравнением:



При этом в воде должны присутствовать ионы PO_4^{3-} и OH^- , а среда должна быть щелочной. В зависимости от щелочности воды в качестве реагентов используют: Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 .

Дозу фосфатов A_1 на единицу объема воды определяют по приближенной формуле:

$$A_1 = V \cdot \frac{I}{10 \cdot c_{\Phi}}, \quad (9.1.)$$

где V - объем воды, m^3 ;

I - требуемый избыток фосфата в растворе ($5 < I^{3; < /i}$

c_{Φ} - содержание PO_4^{3-} в применяемом техническом фосфате, %.

Таблица 9.1. Содержание в техническом фосфате.

Технический фосфат	PO_4^{3-} , %
Тринатрийфосфат	25
Динатрийфосфат	26,5
Мононатрийфосфат	61
Гексаметафосфат	93
Триполифосфат	77,5

Трилонирование.

Трилонирование предотвращает образование любых видов накипи и труднорастворимых осадков. Метод более эффективный по сравнению с фосфатированием, но более дорогостоящий.

Основной реагент - трилон-Б (двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)).

Образует растворимые комплексные соединения с Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} и другими металлами, образующими осадки или накипи.

Расход трилона-Б на 1 мг-экв жесткости по практическим данным составляет 168 мг, на мг Fe^{2+} - 6 мг, на 1 мг Cu^{2+} - 2,67 мг.

10. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ.

Насущной задачей ряда отраслей промышленности является обеспечение высокого качества получаемых изделий. В последние годы широко применяются баромембранные процессы - обратный осмос (ОО), ультрафильтрация (УФ) и микрофильтрация (МФ). Главной особенностью этих методов является наличие полупроницаемой мембраны, обладающей преимущественной проницаемостью по определённым компонентам разделяемой смеси.

К настоящему времени баромембранные процессы широко используются в системах водоподготовки, при концентрировании и фракционировании растворов, для опреснения соленых вод, для очистки различных промышленных жидких отходов, а также для концентрирования растворов пищевых продуктов и во многих других областях.

Движущей силой баромембранных процессов является перепад давлений. Под влиянием движущей силы, т.е. приложенного давления, растворитель и молекулы некоторых растворенных веществ проникают через мембрану, тогда как другие

молекулы или частицы в различной мере задерживаются мембраной (точнее не проходят через нее).

Стадия микрофльтрации.

Микрофльтрация – это баромембранный процесс разделения, в котором мембраны не пропускают частицы и растворенные макромолекулы размером свыше 0,1 мкм. МФ присущ ситовой или экранный механизм разделения, соотношение размеров частиц и размера пор (практический, без учета гидратации) являются величинами одного порядка. Размеры пор в микрофльтрации варьируются от 10 до 0,05 мкм. В данном процессе вся толщина мембраны дает вклад в сопротивление транспорту, особенно при использовании симметричных пористых мембран. Микрофльтрация всегда протекает с образованием осадка на мембране.

Стадия ультрафльтрации.

Относительно ультрафльтрации до недавнего времени существовало мнение, что лишь соотношение размеров молекулы растворенного вещества и пор в мембране определяет, селективна (избирательна) или неселективна мембрана по отношению к данному веществу. Но при УФ на ситовой механизм накладывается явление гидратации. Для УФ мембран сопротивление локализуется в верхнем слое, а нижний слой выполняет лишь функцию подложки. Поры здесь меньшего размера, по сравнению с МФ, гидратация более выражена, на поверхности мембраны имеется заряд.

Стадия обратного осмоса.

Обратный осмос заключается в фильтровании растворов под давлением, превышающим осмотическое, через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель и задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ. В основе описываемого метода лежит явление осмоса — самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор (рис. 10.1.-а). Давление, при котором наступает равновесие (рис. 10.1.-б), называется осмотическим. Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое (рис. 10.1.-в), то перенос растворителя будет происходить в обратном направлении, что нашло отражение в названии процесса «обратный осмос».

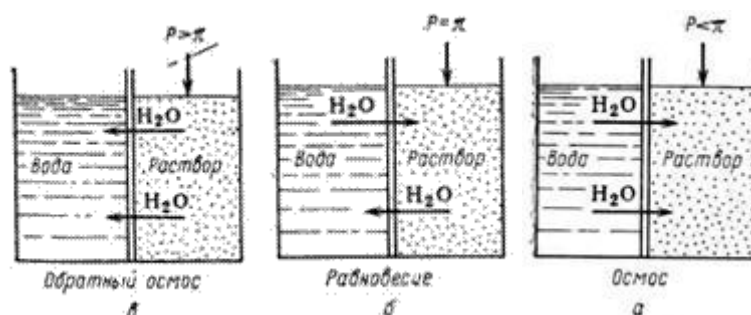


Рис. 10.1. Схема осуществления процесса обратного осмоса

Из данной схемы следует, что движущей силой обратного осмоса является разница между приложенным гидростатическим давлением и осмотическим давлением раствора. Движущей силой процесса является разность давлений:

$$\Delta P = P - (\pi_3 - \pi_2), \quad (10.1.)$$

где P – избыточное давление над исходным раствором;

π_3 и π_2 – осмотическое давление соответственно исходного раствора у поверхности мембраны и раствора, прошедшего через мембрану (пермеата).

Осмотические давления растворов могут достигать десятков мегапаскалей. Рабочее давление в обратноосмотических установках должно быть значительно больше, поскольку их производительность определяется движущей силой процесса – разностью между рабочим давлением и осмотическим.

Несмотря на сравнительно высокие рабочие давления, обратный осмос оказывается энергетически выгоднее большинства других массообменных процессов и даже многокорпусного выпаривания. Обратноосмотический процесс протекает без фазовых превращений, что также позволяет снизить затраты энергии на разделение до минимальной термодинамической энергии.

Многочисленными исследованиями было установлено, что эффект разделения в обратном осмосе обусловлен не простым механическим просеиванием молекул в зависимости от их размеров через поры в мембране, а может быть объяснён лишь с учетом сложных физико-химических взаимодействий между молекулами растворителя и растворённого вещества с мембраной.

Для обеспечения качественной и стабильной работы обратноосмотических мембран в течении длительного периода эксплуатации необходимо обеспечить высокий уровень предварительной очистки, т.к. образование аморфного осадка – геля на поверхности полупроницаемой мембраны резко ухудшает условия её работы.

Помимо качественной предварительной очистки необходимо своевременно проводить химическую очистку мембран, для удаления загрязнений с поверхности, образующихся в процессе эксплуатации.

10.1. Химическая очистка мембран.

Проведение химической очистки мембран необходимо для удаления загрязнений, приводящих к снижению потока пермеата и влияющих на его качество. Накопление слоя загрязнения на поверхности мембраны может привести

к повреждению мембранного элемента и снижает его срок службы. Проведение химической очистки мембран рекомендуется проводить раз в неделю или, по крайней мере, 2 раза в месяц, в зависимости от качества воды.

Порядок проведения химической очистки мембран:

1. Заполните бак, используемый для промывки, обратноосмотической или умягченной водой. Добавьте химический реактив согласно инструкции по его применению. Не забудьте учесть объем заполнения аппарата (это объем, на который приходится заполнение трубопроводов и шлангов). Для приближенного расчета объема заполнения просуммируйте количество воды, содержащейся в трубопроводе, предфильтрах, 4 литра воды, содержащейся в каждом мембранном элементе. Перед заполнением бака водой, ополосните его.

2. Полученный раствор подавайте на вход в установку, в которой используются мембраны. Если используется насос-дозатор кислоты, отключите его. Потоки концентрата и пермеата должны поступать в промывочный бак, для рециркуляции. Убедитесь в том, что установленные перед мембранными элементами предфильтры, чистые.

3. Проведение химической очистки полиамидных мембран рекомендуется проводить при температуре 38-43 оС. Не допускайте превышение температуры выше 43 оС. Чистящий раствор должен циркулировать в аппарате в течение 10 минут, затем дайте ему «отстояться» 20 минут.

4. Для того чтобы отмыть установку от «чистящего» раствора, подайте исходную воду на вход установки и направьте пермеат и концентрат в дренаж. Промывайте мембраны установки, как минимум 1 час. Если значения рН и проводимости пермеата соответствуют требуемым значениям, считается, что аппарат промыт. Для подтверждения отсутствия химических реактивов в пермеате рекомендуется проведение стандартных химических тестов.

5. Включите установку в рабочий режим.

Дезинфекция.

При постоянной работе установки, необходимость проведения дезинфекции мембран отпадает. Но если аппарат не работает в течение более 4-х часов, то необходимо проведение микробиологического контроля. Проведение «контрольной» дезинфекции рекомендуется для снижения количества бактерий в аппарате. Для большей эффективности, перед началом дезинфекции, рекомендуется провести химическую очистку аппарата и сменить предфильтры. Для проведения дезинфекции используется 0,5% раствор формалина. Проведение дезинфекции аналогично процедуре проведения химической очистки. Откройте на несколько оборотов вентиль концентрата. Для приготовления дезинфицирующего

раствора рассчитайте объем заполнения аппарата, как это указано выше. Дезинфицирующий раствор должен оставаться в аппарате и трубопроводах в течение 30-45 минут. Затем включите аппарат и слейте раствор в дренаж. Промойте аппарат от дезинфектанта. Когда значение pH и удельной электропроводности пермеата достигнут требуемых значений, аппарат считается полностью отмытым от дезинфектанта (используйте специальный набор для проведения тестов). Включите установку в рабочий режим.

Замена рулонных элементов.

Производительность мембраны с течением времени снижается. Обычно, при надлежащей эксплуатации мембранных элементов, их солесодержание (селективность) практически не изменяется в течение 2-х лет. Умягченная вода с pH=7,0-8,0 может привести к незначительному возрастанию концентрации соли в пермеате через 12-18 месяцев. Более высокое значение pH приводит к сокращению этого срока. При обычных условиях эксплуатации, производительность по пермеату незначительно снижается через 1-2 года.

При регулярном проведении промывки и химической очистки мембранных элементов, сроки их эксплуатации увеличиваются. Всегда, перед заменой мембранных элементов проводите их химическую очистку. Если мембранный элемент отправляется на хранение или проведение экспертизы, они должны быть очищены и продезинфицированы перед их удалением из аппарата.

Порядок приготовления растворов для химической очистки мембранных элементов.

Базовый раствор для химической очистки: приготовьте раствор: приготовьте раствор фосфорной кислоты с pH=2,0-2,5 или разведите 1,0% (масс.) раствор ЭДТА в дехлорированной, умягченной воде. Перед использованием раствор необходимо тщательно перемешать и измерить значение pH.

Осторожно: 1%-й раствор ЭДТА имеет значение pH=11,4.

Добавьте лаурилсульфат натрия 0,5% (масс.). максимальное значение pH=11,5. поддерживайте pH раствора в пределах 11,0-11,5 добавляя ЭДТА, если это необходимо. Раствор должен циркулировать в системе в течение 15 минут при незначительном давлении и $t=32$ °C. Выключите установку и дайте раствору отстояться в течение 10 минут. Проверьте значение pH, если необходимо, добавьте ЭДТА для поддержания pH в пределах 11,0-11,5. проведите рециркуляцию раствора еще раз в течение 10 минут, а затем слейте раствор в дренаж.

Примечание: для проведения химической очистки мембран, используйте только умягченную воду.

Очистка от органических веществ.

Основной чистящий раствор: смешайте 0,05% раствор гидроксида натрия и 0,1% раствор лаурилсульфата натрия. Полученный раствор должен иметь рН=11,0-12,0. Если значение рН меньше 11,0, добавьте раствор NaOH.

Примечание: убедитесь, что для приготовления раствора используется только умягченная вода. Значение рН раствора должно быть 12,0.

Очистка от железа.

Смешайте 1,0% (масс.) раствор метабисульфита натрия. Добавьте лимонную кислоту для достижения рН=2,5.

Примечание: Для приготовления раствора используйте умягченную, дехлорированную воду.

Очистка от кремния.

Смешайте раствор, содержащий 2,4% (масс.) фтористого аммония и раствор 2,4% (масс.) лимонной кислоты. Добавляя лимонную кислоту, доведите значение рН до 2,0-2,5.

Примечание: Для приготовления раствора используйте умягченную, дехлорированную воду.

Очистка от биологических загрязнений.

Приготовьте 0,5% (масс.) раствор формальдегида.

Осторожно: полиамидные мембраны должны проработать не менее 8 часов пред тем, как они могут быть подвергнуты воздействию этого раствора.

Примечание: Для приготовления раствора используйте умягченную, дехлорированную воду.

10.3. Структура ступени мембранного каскада.

В традиционных массообменных процессах под теоретической ступенью понимают некоторый участок аппарата, обеспечивающий равновесное соотношение концентраций целевого компонента в выходящих из него взаимодействующих фазах.

В неравновесных баромембранных процессах под ступенью (рис.10.6.) следует понимать некоторую совокупность мембранных аппаратов, обеспечивающих соотношение концентраций целевого компонента в выходящих потоках, обусловленное результатом совместного решения (10.4. и 10.6.), например точка Е рис.10.3.

Следует отметить, что зависимость $y_{P_n} = (1 - R)x_{W_n}$ в неравновесных условиях выполняет роль, аналогичную равновесной линии в традиционных массообменных процессах.

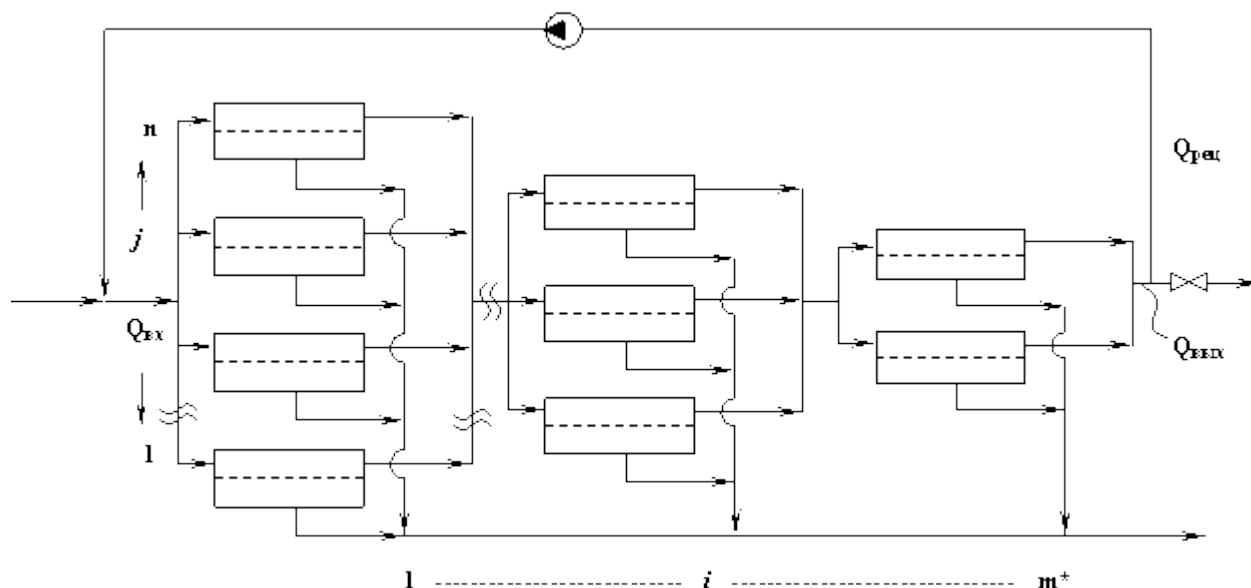


Рис. 10.6. Структура ступени мембранного каскада

$Q_{вх}$, $Q_{вых}$, $Q_{рец}$ – потоки раствора в пределах ступени; F , W , P – потоки на входе и выходе из ступени. $1 \leq i \leq m^*$, $1 \leq j \leq n^*$ – нижние индексы, характеризующие порядковый номер секции в ступени и аппарата в секции, соответственно. Под секцией понимается произвольное число параллельно соединенных мембранных аппаратов.

Если в ступени в целом соотношение $\frac{W}{P} \min$ диктуется технологическими требованиями, то в отдельном мембранном аппарате более высокая эффективность разделения и ресурс мембран достигаются при $\frac{W_j}{P_j} \otimes \max$.

Задачей секционирования ступени, наряду с обеспечением рассмотренных требований, является также поддержание близких гидродинамических условий работы, размещенных в ней мембранных аппаратов.

Эта задача реализуется за счет последовательного сокращения числа аппаратов в секциях, либо за счет организации рецикла, а также в результате комбинации обоих приемов.

Обозначим долю отбора ретанта (постоянную для отдельных мембранных аппаратов и секций) в виде $t = \frac{Q_{\text{взм}}}{Q_{\text{enl}}}$, следовательно, $Q_{\text{взм}} = t Q_{\text{enl}}$ и $Q_{\text{взм}}^* = Q_{\text{enl}} t^m$.

Из условия $w = \text{const}$ очевидно, что $n_i^* = \frac{Q_i}{S_j}$, где S_j - сечение аппарата, следовательно $n_m^* = n_1 t^{(m-1)}$.

Обозначим долю рецикла в ступени $E = \frac{Q_{\text{pec}}}{Q_{\text{ex}}}$, в результате получим соотношения, связывающие внешние и внутренние по отношению к ступени потоки:

$$Q_{\text{взм}}^* = \frac{W}{1-E}, \quad (10.12.)$$

$$Q_{\text{pec}} = \frac{EW}{1-E}, \quad (10.13.)$$

$$Q_{\text{enl}} = F + \frac{EW}{1-E}, \quad (10.14.)$$

Т.к. $Q_{\text{взм}} = Q_{\text{enl}} - P_i$, а $P_i = J_V n_i^* F_{M\Phi}$, долю отбора выразим в виде:

$$t = \frac{Q_{\text{enl}} - J_V n_i^* F_{M\Phi}}{Q_{\text{enl}}} = 1 - \frac{J_V F_{M\Phi}}{w n_i^* S_j}, \quad (10.15.)$$

где $F_{M\Phi}$ - поверхность мембраны в аппарате, S_j - сечение аппарата.

Для основных типов мембранных аппаратов (10.15) приводится к виду:

$$t = 1 - \frac{J_V 4Le}{w d_j}, \quad (10.15.*)$$

где L и $d\phi$ - длина и эквивалентный диаметр напорного канала в аппарате, соответственно, e - поправочный коэффициент (для цилиндрического и прямоугольного каналов с двумя мембранами $e=1$, для прямоугольного канала с одной мембраной $e = 0,5$).

Общее число аппаратов в ступени выразим в виде:

$$N^t = \sum n_i = n_1 + n_1 t + \dots + n_1 t^{(m^*-1)} = n_1 (1 + t + t^2 + \dots + t^{(m^*-1)}) = \frac{n_1}{1-t}, \quad (10.16.)$$

так как ряд $(1 + t + t^2 + \dots)$ является геометрической прогрессией, сумма членов которой при $t < 1$ стремится к $\frac{1}{1-t}$.

Вместе с тем приведенное выражение имеет ограничение, т.к. погрешность его при незначительном числе членов составляет более 5%.

Следует иметь в виду, что число секций m^* необходимо ограничивать исходя из допустимого снижения давления в ступени, например $\frac{P_{вх}}{P_{ex}} \leq 0.7$, обусловленного гидравлическим сопротивлением аппаратов и соединяющих их трубопроводов.

В случае высокого гидравлического сопротивления мембранных аппаратов для расчета числа секций m^* необходимо ввести дополнительное условие:

$$m^* = \frac{P_{ex} - P_{вх}}{\Delta P_{mri}}. \quad (10.17.)$$

10.2. Технологический расчет мембранного каскада.

Многоступенчатые мембранные установки – мембранные каскады необходимы для:

- достижения высоких степеней концентрирования;
- эффективного разделения или получения высокоочищенных растворенных веществ с близкими физико-химическими свойствами;
- обеспечения минимальных потерь растворенных веществ;
- экономии энергоресурсов.

Разработка мембранных каскадов базируется на расчете требуемой поверхности мембран, концентраций и расходов разделенных потоков для установки в целом и распределения этих величин по отдельным ступеням.

Для графической иллюстрации процесса разделения в каскаде необходимо построить «фазовую» диаграмму с координатами в виде составов разделенных мембраной потоков, нанести на ней «равновесную» и рабочую линии, что позволит определить число теоретических ступеней разделения.

Для графической иллюстрации технологического расчета баромембранного каскада целесообразно основываться на известных принципах. Примем следующее допущение.

Мембрана рассматривается как граница раздела фаз, соответственно раствор над мембраной (исходный раствор и ретант) и раствор, проникший через мембрану (пермеат), рассматриваем как две разные фазы. При этом концентрации отдельных компонентов в фазах могут быть равными.

Для построения на "фазовой" диаграмме рабочей линии необходимо рассмотреть материальный баланс отдельной ступени, стилизованно изображенной на рис. 10.2.

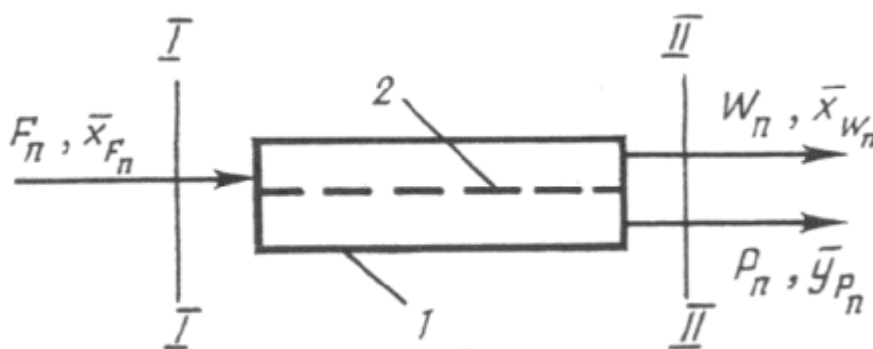


Рис. 10.2. Схема произвольно выбранной отдельной (n-й) ступени баромембранного каскада:

1 – аппарат или совокупность аппаратов; 2 – мембрана; F_n , W_n , P_n – потоки, питающий, ретант и пермеат соответственно; $\bar{x}$, $\bar{y}$ – концентрации приведенных потоков, массовые доли. I-I и II-II – сечения.

Материальный баланс по гидравлическим потокам и целевому компоненту для ступени в целом (по сечениям I-I и II-II) выражается в виде:

$$F_n - P_n - W_n = 0, \quad (10.1)$$

$$F_n \bar{x}_{F_n} - P_n \bar{y}_{P_n} - W_n \bar{x}_{W_n} = 0, \quad (10.2)$$

Из (10.2) выражаем состав пермеата на выходе из ступени

$$\bar{y}_{P_n} = -\frac{W_n}{P_n} \bar{x}_{W_n} + \frac{F_n \bar{x}_{F_n}}{P_n}. \quad (10.3)$$

Выражение (10.3.) является уравнением прямой вида $y = -Ax + B$. Построим эту линию на "фазовой" диаграмме (рис.10.3.).

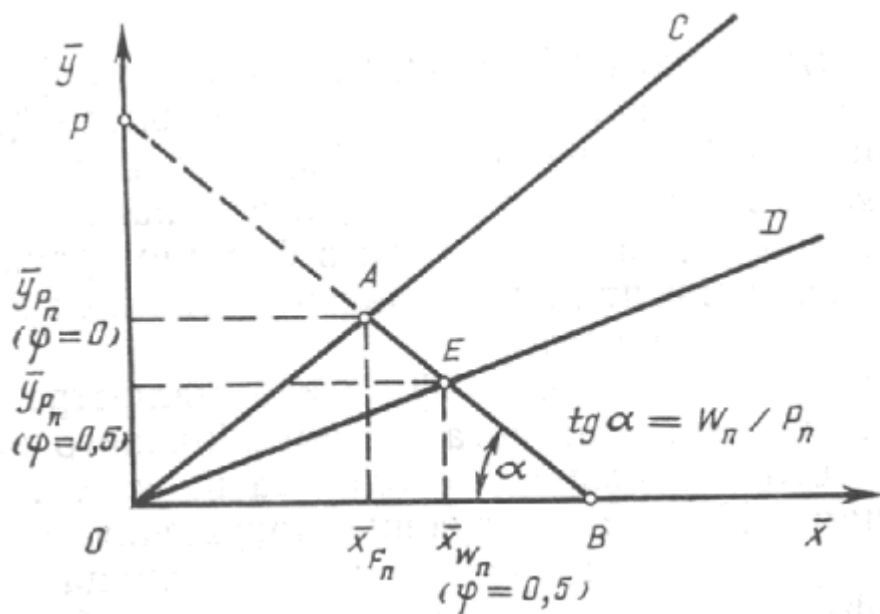


Рис.10.3. Диаграмма баромембранного процесса, осуществляемого в отдельной (n-й) ступени каскада:

ОС – диагональ, АВ – прямая, соответствующая уравнению (10.3.) при $R=0$, ОД – прямая, соответствующая уравнению (10.4.).

Исходя из общепринятого выражения задерживаемой способности, следует, что диагональ ОС соответствует уравнению:

$$\bar{y} = (1 - R)\bar{x} \quad (10.4.)$$

при $R=0$, а ось абсцисс – этому же уравнению при $R=1$.

Если мембрана полностью пропускает растворенное вещество ($R=0$), из (10.3.) следует $\bar{y}_{P_n} = \bar{x}_{F_n} = \bar{x}_{W_n}$, что соответствует точке А на диаграмме (см. рис. 10.3.).

Другим предельным случаем является полная задержка растворенного вещества мембраной ($R=1$), при этом из (10.3.) рассчитывается величина $\bar{x}_{W_n}$ по известным $\bar{y}_{P_n}$, $\bar{x}_{F_n}$ и $W_n/P_n = \tan \alpha$, что соответствует точке В на диаграмме (см. рис. 10.3.). Таким образом, линия АВ является скоплением точек, характеризующих возможные составы выходящих из ступени потоков при $0 \leq R \leq 1$. Следует отметить, что линия РА имеет аналогичный физический смысл при $-1 \leq R \leq 0$.

Если принять конкретную величину задерживающей способности, например, $R = 0,5$, получим линию ОД, соответствующую уравнению $\bar{y} = (1 - R)\bar{x}$. Координаты $\bar{y}_{P_n}$ и $\bar{x}_{W_n}$ точки Е характеризуют составы выходящих из ступени потоков P_n и W_n при заданных величинах x_{F_n} , R_n , W_n/P_n .

Мембранный каскад (рис. 10.4.) по своей структуре аналогичен массообменной колонне со ступенчатым контактом фаз.

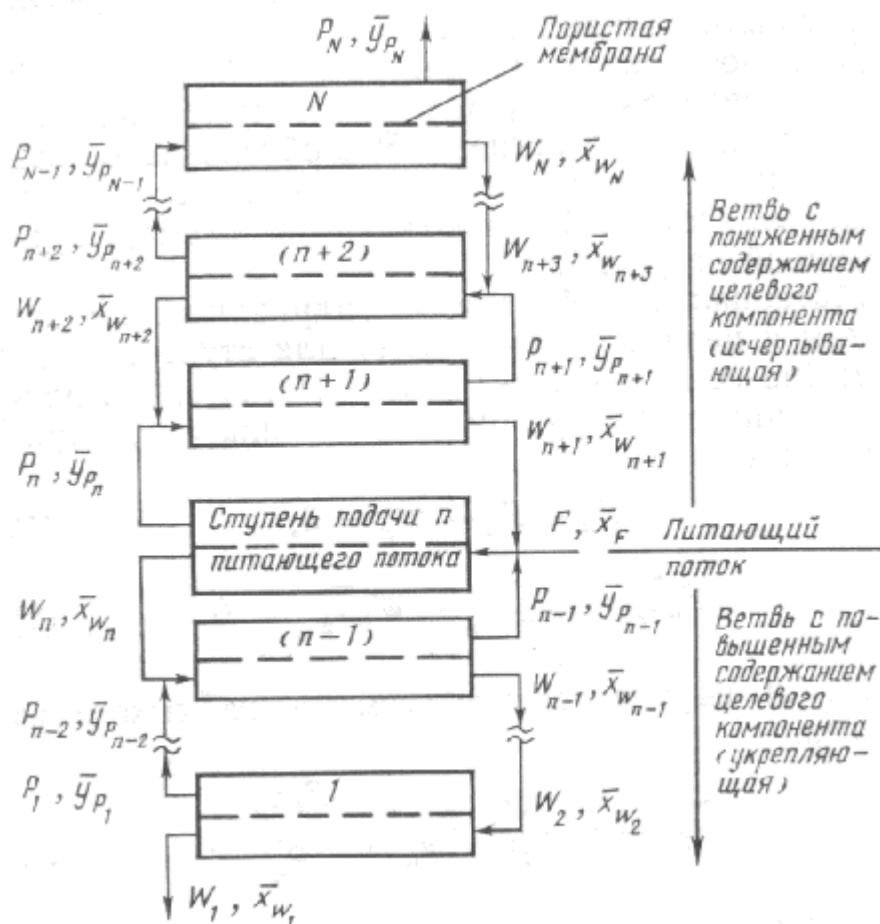


Рис. 10.4. Схема организации потоков и ступеней разделения в мембранном каскаде

В промежуточных ступенях каскада (за исключением верхней и нижней) имеет место рециркуляция потоков, поэтому пермеат P_N верхней ступени N и концентрат W_1 нижней ступени 1 являются выходящими из каскада потоками. N – порядковый номер ступени. Схема мембранного каскада характерна для процесса разделения при условии, что целевым компонентом является вещество, содержащееся в ретанте. Если целевым компонентом является вещество, которое с меньшей эффективностью по сравнению с примесями задерживается мембраной, наименование ветвей каскада изменится на противоположное. Тем не менее, на методе расчета это не отражается.

$$\bar{x}_{W_n} = \bar{x}_{F_n} = \bar{y}_{P_{n-1}} \quad (10.5)$$

Уравнения материального баланса записываются в виде:

- для отдельной ступени:

$$P_{n+1} = P_N + W_{n+2} = W_{n+2} + F - W_1, (10.1.*)$$

$$\bar{y}_{P_{n+1}} = \frac{P_N \bar{y}_{P_N} + W_{n+2} \bar{x}_{W_{n+2}}}{P_{n+1}} = \frac{W_{n+2} \bar{x}_{W_{n+2}} + F \bar{x}_F - W_1 \bar{x}_{W_1}}{P_{n+1}}, (10.3.*)$$

$$\bar{y}_{n+1} = (1-R) \bar{x}_{n+1}, (10.4.*)$$

$$W_{n+1} / P_{n+1} = (1-R)_{1/2}, (10.6.)$$

- для каскада в целом:

$$F = P_N + W_1, (10.7.)$$

$$F \bar{x}_F = P_N \bar{y}_{P_N} + W_1 \bar{x}_{W_1}. (10.8.)$$

Соотношения между концентрациями выходящих из любой ступени разделенных потоков подчиняются уравнению (10.4.*).

Исходными данными для расчета являются $F, \bar{x}_F, \bar{x}_{W_1}, R, (\bar{y}_{P_N} \text{ или } P_N \cdot \bar{y}_{P_N})$ в зависимости от постановки задачи.

Задача расчета – определение расходов P_N, W_1 , концентраций выходящих из каскада потоков, числа N ступеней, поверхности мембран в каждой ступени и в каскаде в целом, а также потоков P_n, W_n, F_n и их концентраций $\bar{y}_{P_n}, \bar{x}_{W_n}, \bar{x}_{F_n}$ в каждой ступени каскада.

Для определения соотношений, позволяющих рассчитать число ступеней каскада, обратимся к графической иллюстрации процесса разделения в идеальном мембранном каскаде (рис. 10.5.).

$$\bar{x}_{W_1} = \bar{x}_{F_n} [1/(1-R)]^{\frac{n_1}{2}}, \quad (10.9.)$$

$$\bar{x}_F = \bar{y}_{F_N} [1/(1-R)]^{\left(\frac{n_2}{2}+1\right)}, \quad (10.10.)$$

где n_1, n_2 - целые числа, причем n_1 включает и ступень п питания, и последнюю ступень 1 концентрирования, а n_2 - ступени, расположенные между ступенью питания п и последней ступенью N на исчерпывающей ветви каскада. При расчете часто оказывается, что n_1 и n_2 - нецелые числа, поэтому каждое из них необходимо округлить в сторону увеличения до ближайшего целого числа, соответственно n_1' и n_2' . В результате общее число ступеней в каскаде выражается в виде $N = n_1' + n_2' + 1$. Подстановка новых значений n_1' и n_2' в (10.9.) и (10.10.) показывает, что, т.е. расчет произведен с запасом, и это, как правило, бывает оправдано.

При изображении на диаграмме а, рис. 10.5. ступени п произвольно зададимся соотношением W_n/P_n . При соблюдении условия (10.5.) точно такое же соотношение W/P наблюдается на ступенях, отличающихся от п-й ступени на

$$\frac{W_n}{P_n} = \frac{W_{n-2}}{P_{n-2}} = \frac{W_{n-4}}{P_{n-4}} = \frac{W_{n+2}}{P_{n+2}},$$

четное число, т.е.

Аналогичная последовательность наблюдается и для промежуточных ступеней, т.е. $\frac{W_{n-1}}{P_{n-1}} = \frac{W_{n-3}}{P_{n-3}} = \frac{W_{n+1}}{P_{n+1}}$, но $\frac{W_n}{P_n} \neq \frac{W_{n-1}}{P_{n-1}}$. С целью более равномерного распределения потоков по ступеням и, следовательно, поверхности мембран

целесообразно обеспечить условия $\frac{W_n}{P_n} = \frac{W_{n-1}}{P_{n-1}} = const$, которые реализуются на основании уравнения:

$$W_n/P_n = (1-R)^{1/2}. \quad (10.11.)$$

В большинстве практических случаев, например, при деминерализации воды обратным осмосом с использованием высокоселективных мембран число ступеней в каскаде резко сокращается и часто сводится к одной.

10.3. Структура ступени мембранного каскада.

В традиционных массообменных процессах под теоретической ступенью понимают некоторый участок аппарата, обеспечивающий равновесное соотношение концентраций целевого компонента в выходящих из него взаимодействующих фазах.

В неравновесных баромембранных процессах под ступенью (рис.10.6.) следует понимать некоторую совокупность мембранных аппаратов, обеспечивающих соотношение концентраций целевого компонента в выходящих потоках, обусловленное результатом совместного решения (10.4. и 10.6.), например точка Е рис.10.3.

Следует отметить, что зависимость $y_{F_n} = (1 - R)x_{W_n}$ в неравновесных условиях выполняет роль, аналогичную равновесной линии в традиционных массообменных процессах.

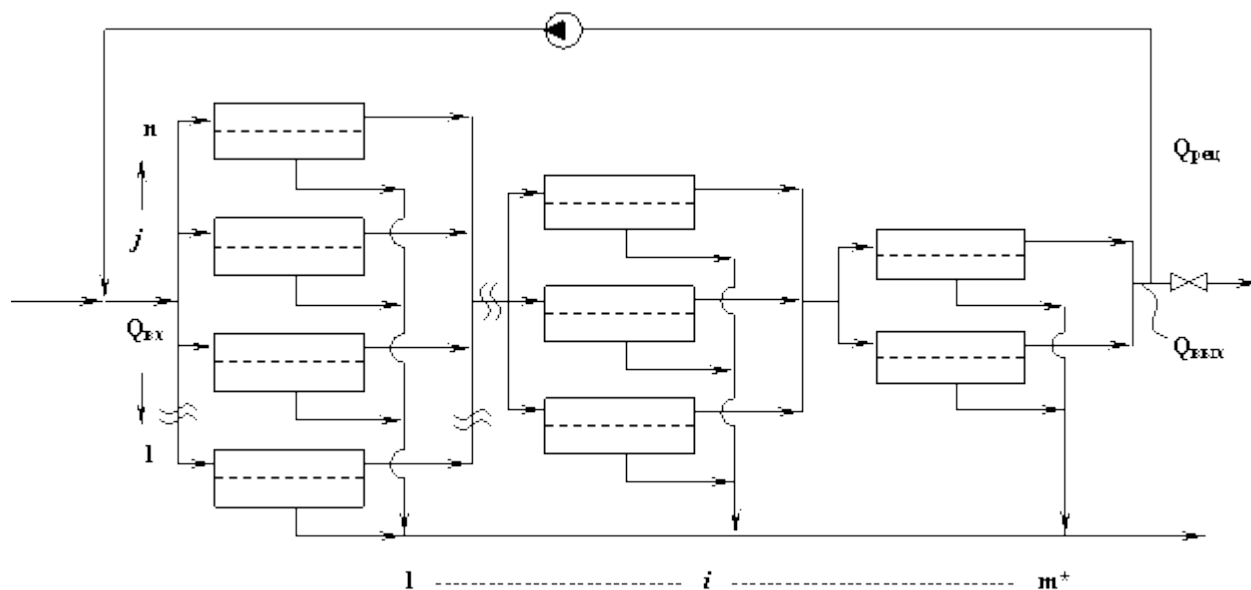


Рис. 10.6. Структура ступени мембранного каскада:

$Q_{вх}$, $Q_{вых}$, $Q_{рец}$ – потоки раствора в пределах ступени; F , W , P – потоки на входе и выходе из ступени. $1 \leq i \leq m^+$, $1 \leq j \leq n^+$ – нижние индексы, характеризующие порядковый номер секции в ступени и аппарата в секции, соответственно. Под секцией понимается произвольное число параллельно соединенных мембранных аппаратов.

Если в ступени в целом соотношение $\frac{W}{P} \min$ диктуется технологическими требованиями, то в отдельном мембранном аппарате более высокая эффективность разделения и ресурс мембран достигаются при $\frac{W_j}{P_j} \max$.

Задачей секционирования ступени, наряду с обеспечением рассмотренных требований, является также поддержание близких гидродинамических условий работы, размещенных в ней мембранных аппаратов.

Эта задача реализуется за счет последовательного сокращения числа аппаратов в секциях, либо за счет организации рецикла, а также в результате комбинации обоих приемов.

Обозначим долю отбора ретанта (постоянную для отдельных мембранных аппаратов и секций) в виде $t = \frac{Q_{\text{взм}}}{Q_{\text{ем}}}$, следовательно, $Q_{\text{взм}} = t Q_{\text{ем}}$ и $Q_{\text{взм}}^* = Q_{\text{ем}} t^{m^*}$.

Из условия $w = \text{const}$ очевидно, что $n_i^* = \frac{Q_i}{S_j}$, где S_j - сечение аппарата, следовательно $n_{m^*}^* = n_1^{t^{(m^*-1)}}$.

Обозначим долю рецикла в ступени $E = \frac{Q_{\text{ре}}}{Q_{\text{ем}}}$, в результате получим соотношения, связывающие внешние и внутренние по отношению к ступени потоки:

$$Q_{\text{взм}}^* = \frac{W}{1-E}, \quad (10.12.)$$

$$Q_{\text{ре}} = \frac{EW}{1-E}, \quad (10.13.)$$

$$Q_{\text{ем}} = F + \frac{EW}{1-E}, \quad (10.14.)$$

Т.к. $Q_{\text{взм}} = Q_{\text{ем}} - F_i$, а $F_i = J_V n_i^* F_{M\Phi}$, долю отбора выразим в виде:

$$t = \frac{Q_{\text{ем}} - J_V n_i^* F_{M\Phi}}{Q_{\text{ем}}} = 1 - \frac{J_V F_{M\Phi}}{w n_i^* S_j}, \quad (10.15.)$$

где $F_{M\Phi}$ - поверхность мембраны в аппарате, S_j - сечение аппарата.

Для основных типов мембранных аппаратов (10.15) приводится к виду:

$$t = 1 - \frac{J_V 4Le}{w d_3}, \quad (10.15.*)$$

где L и d_3 - длина и эквивалентный диаметр напорного канала в аппарате, соответственно, e - поправочный коэффициент (для цилиндрического и

прямоугольного каналов с двумя мембранами $e=1$, для прямоугольного канала с одной мембраной $e = 0,5$).

Общее число аппаратов в ступени выразим в виде:

$$N' = \sum n_i = n_1 + n_1 t + \dots + n_1 t^{(m^*-1)} = n_1 (1 + t + t^2 + \dots + t^{(m^*-1)}) = \frac{n_1}{1-t}, \quad (10.16.)$$

так как ряд $(1 + t + t^2 + \dots)$ является геометрической прогрессией, сумма членов которой при $t < 1$ стремится к $\frac{1}{1-t}$.

Вместе с тем приведенное выражение имеет ограничение, т.к. погрешность его при незначительном числе членов составляет более 5%.

Следует иметь в виду, что число секций m^* необходимо ограничивать исходя из допустимого снижения давления в ступени, например $\frac{P_{вх}}{P_{ex}} \leq 0.7$, обусловленного гидравлическим сопротивлением аппаратов и соединяющих их трубопроводов.

В случае высокого гидравлического сопротивления мембранных аппаратов для расчета числа секций m^* необходимо ввести дополнительное условие:

$$m^* = \frac{P_{ex} - P_{вх}}{\Delta P_{mri}}. \quad (10.17.)$$

11. ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Так как для медицинских целей, микроэлектроники или пищевой промышленности необходимо получать мягкую воду или особо чистую воду, то единственным экономически оправданным методом удаления из воды солей жесткости является применение ионообменных смол.

Ионообменные смолы применяются в водоочистке с 60-х годов XX века, но особенное распространение получили в конце 80-х – в 90-х годах. Ионообменная смола представляет собой скопление достаточно мелких (меньше миллиметра в диаметре) шариков, изготовленных из специальных полимерных материалов, именуемых для простоты "смолой". Внешне такая смола может напомнить мелкую икру рыбы. Ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные органические вещества с функциональными ионогенными группами, практически не растворимые и способные к обратному обмену ионов на эквивалентное количество других ионов, находящихся в растворе. Таким образом, осуществляется ионный обмен - отсюда и обобщающее название этих смол - "ионообменные" или "иониты".

В зависимости от знака заряда обменивающихся ионов (противоионов) иониты подразделяются на:

- Катиониты - обменивающие положительные ионы;
- Аниониты - обменивающие отрицательно заряженные ионы;
- Амфолиты – обменивающие положительно и отрицательно заряженные ионы.

Некоторые типы ионитов обладают способностью вступать в реакции комплексообразования, окисления-восстановления, а также способностью к физической сорбции ряда соединений.

Иониты бывают пористые, зернистые материалы, имеющие гелевую, изопористую или макропористую структуру.

- Гелевые иониты лишены истинной пористости и способны к ионному обмену только в набухшем состоянии.

- Макропористые иониты обладают развитой поверхностью из-за наличия пор и поэтому способны к ионному обмену как в набухшем, так и в ненабухшем состоянии.

Гелевые иониты характеризуются большей обменной емкостью, чем макропористые, но уступают им по осмотической стабильности, химической и термической стойкости.

Аниониты подразделяются на:

- Сильноосновные - способные к обмену анионов любой степени диссоциации в растворах при любых значениях pH;

- Слабоосновные - способные к обмену анионов из растворов кислот при pH 1-6, промежуточной и смешанной активности.

Катиониты подразделяются на:

- Сильнокислотные - обменивающие катионы в растворах при любых значениях pH;

- Слабокислотные - способные к обмену катионов в щелочных средах при pH > 7.

Иониты подразделяются на:

- природные - некоторые пески, глинистые минералы, цеолиты;

- синтетические - которые, в зависимости от метода получения, классифицируются на полимеризационные и поликонденсационные.

Ионный обмен является разновидностью жидкостной адсорбции, поэтому при расчете процесса ионного обмена целесообразно использовать приемы и принципы по адсорбции.

Конструкция автоматического умягчителя представлена на рис. 11.1. Обессоливание воды методом ионного обмена осуществляют путем пропускания воды через слой ионитов в соответствии со схемой (рис. 11.2.).

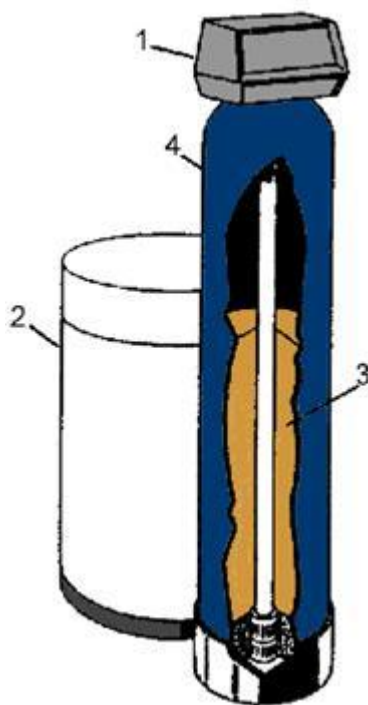


Рис. 11.1. Автоматический умягчитель:

1. управляющий блок;
2. бак для приготовления и хранения регенерирующего раствора;
3. слой засыпки из ионообменной смолы;
4. пластиковый корпус.

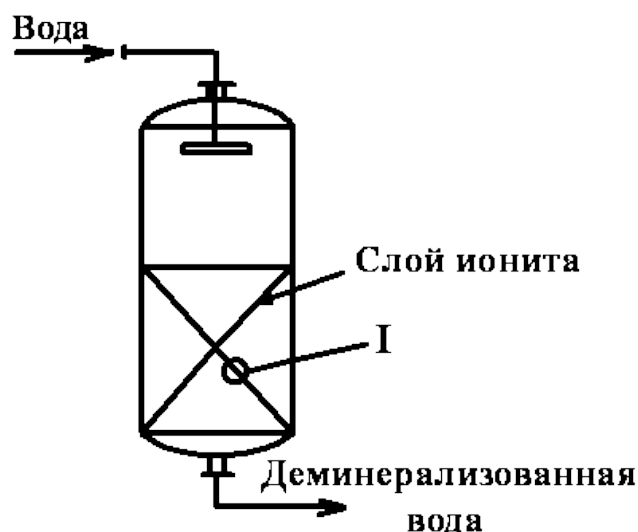


Рисунок 11.2. Принципиальная схема проведения процесса ионного обмена

Процесс ионного обмена на локальном уровне можно разграничить на 5 стадий (рис. 11.3.):

I

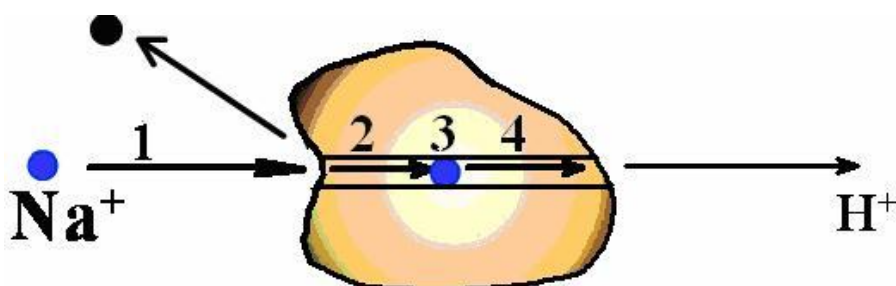


Рисунок 11.3. Элементарные стадии ионного обмена

1. Диффузия иона растворенного компонента из раствора к поверхности гранулы;
2. Диффузия иона 1 (в порах) внутри гранулы;
3. Обмен иона 1 на диссоциированный ион 2 (противоион) ионита;
4. Диффузия иона 2 (в пористой части) к поверхности гранулы;
5. Перенос иона 2 от поверхности гранулы в раствор;

Применяя более общую классификацию, сгруппируем эти стадии следующим образом:

1. Внешняя диффузионная кинетика - стадии 1 и 4;

2. Внутренняя диффузионная кинетика - стадии 2 и 3;

3. Химическая реакция - стадия 3.

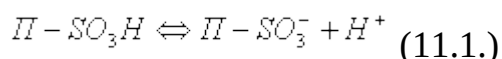
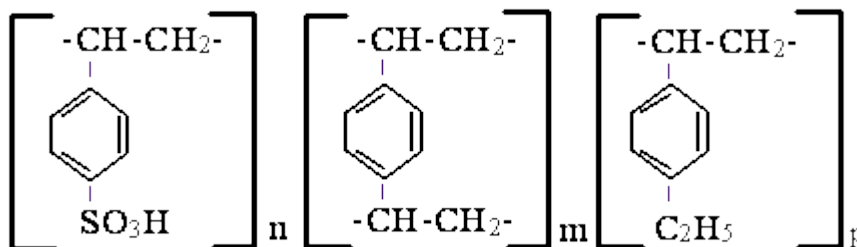
Вопросы внутренней и внешней диффузионной кинетики детально рассмотрены в курсе «процессов и аппаратов» в разделах сушка и адсорбция. Поэтому уделим основное внимание стадии 3.

11.1. Химизм ионного обмена.

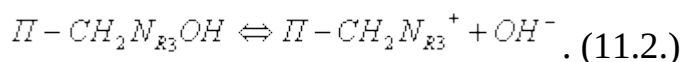
Большинство ионитов - это полиэлектролиты аморфной или кристаллической структуры. Ионогенные группы, закреплены на каркасе-матрице и диссоциируют, образуя полиионы (фиксированные ионы) и подвижные противоионы, компенсирующие заряды полиионов.

Ионит содержит химически связанные с матрицей составляющей гранулу ионы и диссоциированные ионы, являющиеся, по отношению к первым, противоионами. При исследовании свойств ионитов целесообразно руководствоваться теорией электролитической диссоциации.

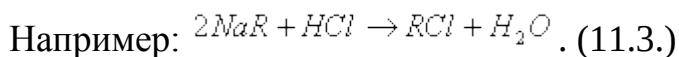
Например, катион КУ-2-8 получают сульфированием гранулированного сополимера стирола и дивинилбензола. При сополимеризации стирола и дивинилбензола получают спиральные молекулы с 3 звеньями на виток:



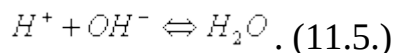
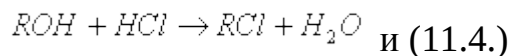
или:



При регенерации катионитов растворами NaCl , H_2SO_4 они образуют соответствующую натриевую NaR , водородную HR и аммонийную формы NH_4R . При контакте с водой, содержащей катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} протекают реакции обмена ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на Na^+ , H^+ .



По аналогии аниониты, отрегенированные щелочью ($NaOH$ и др.), образуют гидроксильную форму ROH и при контакте с раствором кислоты, например, осуществляется реакция обмена анионов:



По химической природе катиониты являются кислотами, а аниониты - основаниями, поэтому в зависимости от вида функционально активных групп, их разграничивают по кислотности или основности на типы:

1. Катиоониты:

- сильнокислотные (КУ-2, КУ-1, Сульфоуголь);
- слабокислотные (КБ-4-П2);
- среднекислотные.

2. Аниониты:

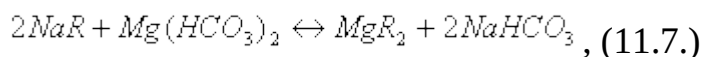
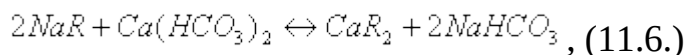
- сильноосновные (АВ-17, ЭДЭ-10П);
- слабоосновные (АН-1, АН-4);
- среднеосновные.

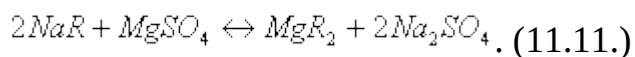
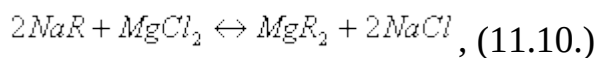
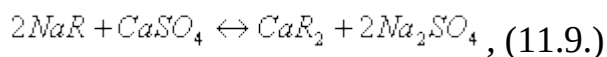
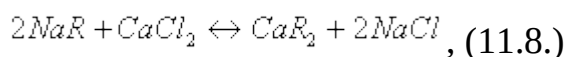
Соответственно, их химические свойства существенно различаются. Например, слабоосновными анионитами задерживаются только ионы сильных кислот, а анионы слабых кислот (HCO_3^-) связываются только сильноосновными анионитами.

Na^+ - катионирование.

Na - катионирование - обессоливание воды путем пропускания ее через Na - форму катионита, предварительно отрегекнерированного раствором $NaCl$.

При этом протекают следующие реакции:





В результате приведенных реакций из раствора извлекаются ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , но поступают ионы Na^+ , а анионный состав при этом не меняется. Таким образом, данный метод применяется для умягчения воды при одноступенчатом Na^+ - катионировании до $Ж_0 = 0,1$ мг-экв/л, а при двухступенчатом до 0,01 мг-экв/л.

Число ступеней Na^+ - катионирования и целесообразности применения данного метода определяется требованиями к качеству очищенной воды.

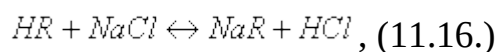
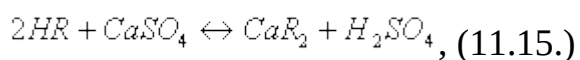
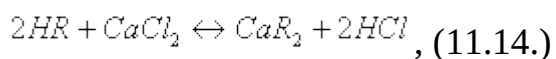
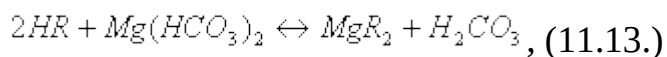
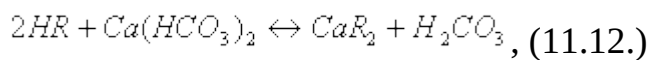
Например, для паровых котлов требуется двухступенчатое Na^+ -катионирования, а для горячего водоснабжения достаточно одной ступени.

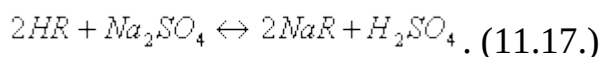
Требования к воде, поступающей на стадию катионирования:

- мутность не более 5-8 мг/л;
- окисляемость < 15 мг O_2 /л;
- жесткость 5-20 мг-экв/л.

H^+ - катионирование.

H^+ - катионирование - обессоливание воды путем пропускания ее через катионит предварительно отрегенированный кислотой. При этом процесс характеризуется следующими реакциями:





При H^+ -катионировании в обессоленной воде содержатся только кислоты, ее кислотность равна суммарной концентрации хлоридов и сульфатов в исходной воде.

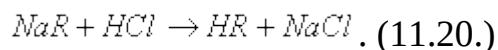
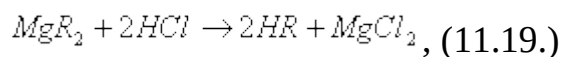
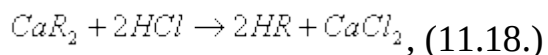
H^+ -катионирования с “голодной” регенерацией катионитов.

В обычных условиях смол регенерация при H^+ -катионировании проводится 2-2,5 кратными по сравнению с теоретически необходимым количеством кислоты. При этом избыток кислоты отводится из аппарата вместе с продуктами регенерации.

Расход кислоты при “голодной” регенерации определяется из стехиометрических соотношений, т.е. 1 г-экв/г-экв. В процессе регенерации все H^+ ионы полностью связывается катионитом.

Следует иметь в виду, что при “голодной” регенерации полностью переводятся в H^+ -форму только верхние слои катионита, нижние содержат катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и др.

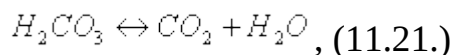
В таких условиях при работе катионообменника в верхних слоях осуществляются вышеприведенные реакции, а в нижних слоях:



То есть осуществляется снижение кислотности воды и восстанавливается ее карбонатная жесткость.

Содержащаяся в воде угольная кислота, поскольку является слабой, в реакциях ионного обмена не участвует из-за присутствия сильных кислот (HCl и H_2SO_4), поэтому фильтрат имеет малую карбонатную жесткость (численно равную щелочности) и содержит угольную кислоту.

При этом к моменту окончания рабочего цикла H^+ ионы полностью удаляются из катионита в виде H_2CO_3 , которая находится в равновесии с дегидротированной формой CO_2 , т.е.



следовательно, после катионирования необходимо провести декарбонизацию (дегазацию воды).

Преимущества H^+ - катионирования с “голодной” регенерацией:

- получение воды с минимальной щелочностью;
- отсутствие кислого фильтрата в рабочем цикле;
- отсутствие кислых стоков при регенерации.

Основными недостатками метода являются:

- соблюдение постоянства состава исходной воды;
- строгое соблюдение регламента, так как возможно колебание щелочности и выход кислого фильтрата.

Для предотвращения указанных недостатков в схемах H^+ - катионирования с “голодной” регенерацией предусматриваются дополнительные буферные фильтры.

11.2. Декарбонизация воды.

После ступени H^+ - катионирования вода имеет рН в пределах 3-4. В приведенных условиях, как следует из рис. 11.4. бикарбонат -ионы HCO_3^- преобразуются в диоксид углерода CO_2 .

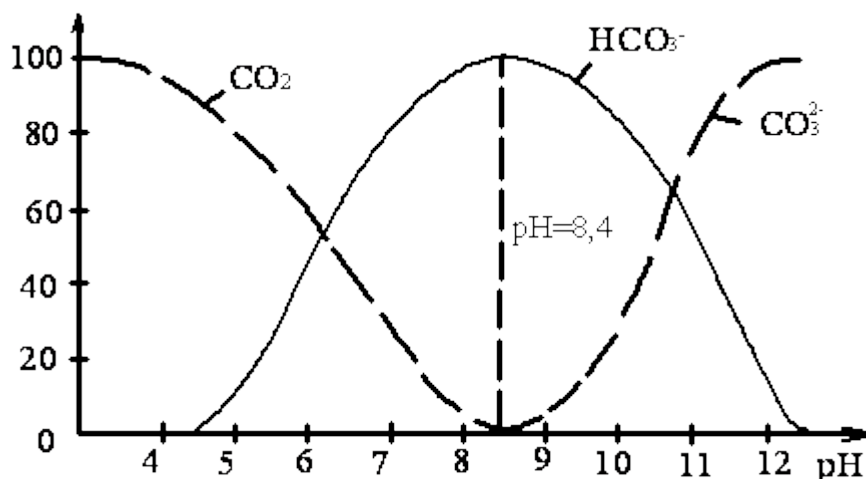


Рисунок 11.4. Влияние рН на мольные концентрации карбонатов в воде

Содержание CO_2 в воде обычно рассчитывают по эмпирической формуле:

$$C_B = 44Щ_{\text{к}} + C_{\text{к}}, \quad (11.1.)$$

где Щ_x - бикарбонатная щелочность воды, мг-экв/л,

C_x - концентрация CO_2 в исходной воде, мг/л.

Если выходящую из ступени H^+ - катионирования, или подкисленную, воду привести в контакт с воздухом, то в соответствии с законом Генри $y^* = \frac{E}{P} \cdot x^*$ равновесная концентрация x^* при $t=20^\circ\text{C}$ соответствует $\sim 1,69$ мг/л.

Аппараты, в которых осуществляется декарбонизация воды в результате ее контакта с воздухом, называются декарбонизаторами (дегазаторами), а по своей конструкции аналогичны абсорбционным или десорбционным насадочным колоннам.

В качестве насадок используются кольца Рашига, а также хордовые и другие виды насадок.

В ряде случаев, когда нужна высокая степень декарбонизации (например, при получении особо чистой воды для электронной промышленности) применяют вакуумную декарбонизацию.

Методы расчета декарбонизаторов рассматривались ранее в курсе «процессов и аппаратов».

Вместе с тем из практики эксплуатации насадочных декарбонизаторов известно, что остаточное содержание CO_2 в воде составляет 10 % - 20 % от начальной концентрации по ряду причин:

- из-за гидравлического сопротивления насадки, давление P в нижней части колонны всегда выше атмосферного на ΔP_f (гидравлическое сопротивление), что в соответствии с законом Генри приводит к увеличению растворимости CO_2 ;

- с целью увеличения поверхности массопередачи необходимо поддерживать в колонне эмульгационный режим, что также связано с резким возрастанием гидравлического сопротивления насадки.

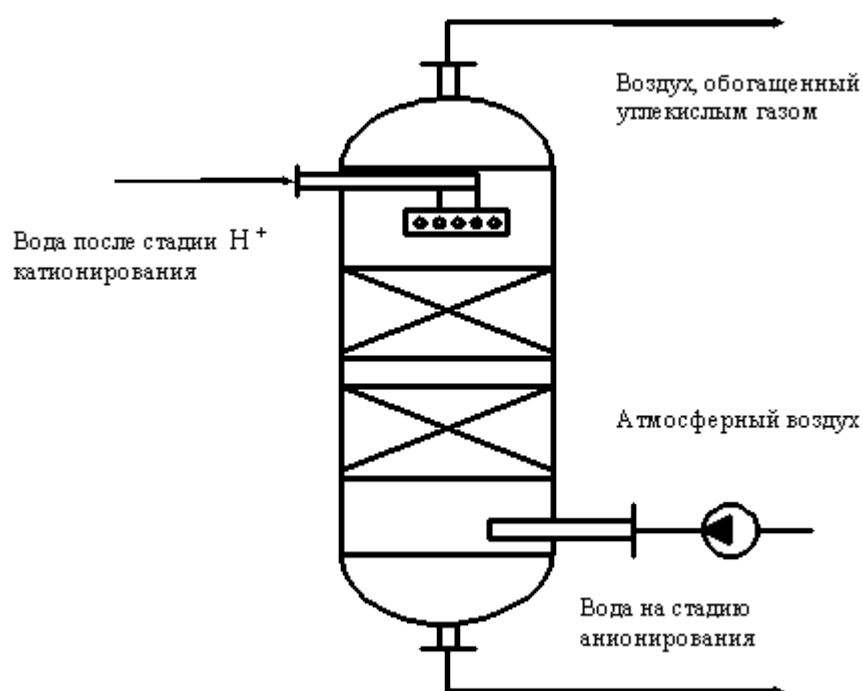


Рис. 11.5. Принципиальная схема проведения процесса

Попытки интенсифицировать процесс декарбонизации воды за счет развития поверхности контакта фаз привели к созданию аппарата эжекторного типа (рис.11.6.).

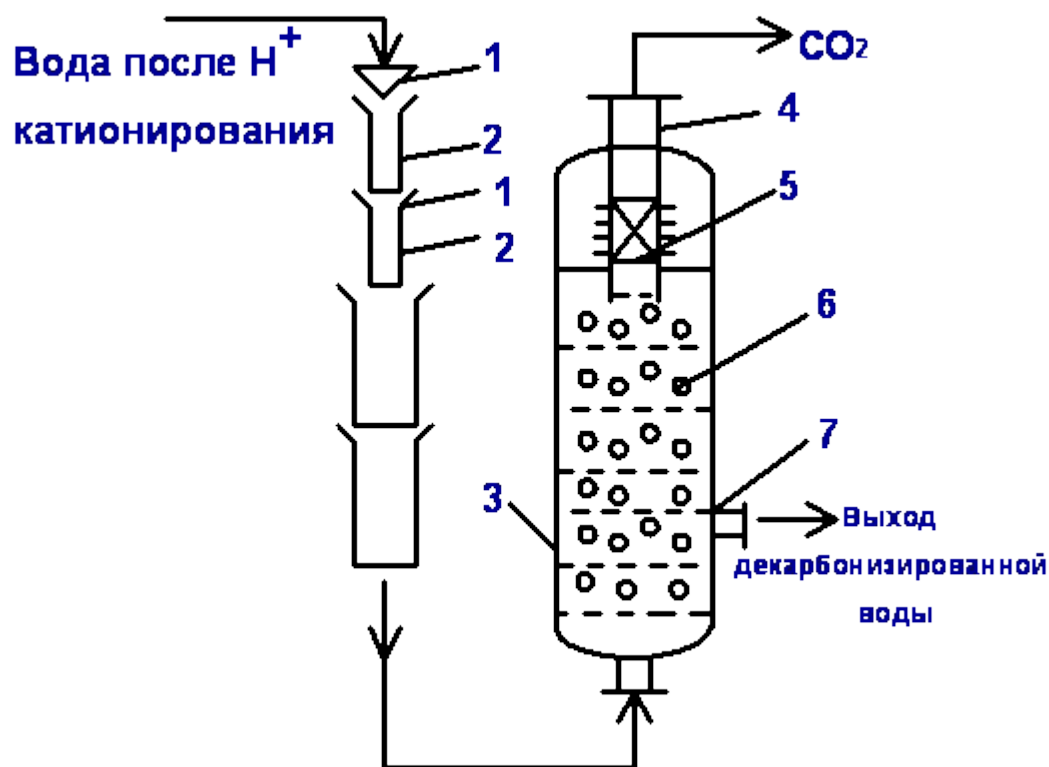


Рисунок 11.6. Схема проведения процесса в аппарате эжекторного типа

После стадии H^+ -катионирования вода поступает в сопло 1 эжектора, при помощи которого всасывается воздух, и диспергируется в камере смешения 2.

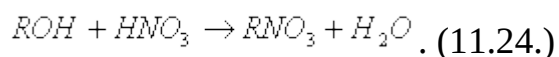
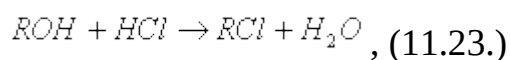
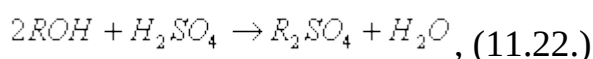
Для создания развитой поверхности массопередачи применяют каскад эжекторов. Затем вода подается в воздухоотделитель 3, имеющий сепаратор 4 с насадкой 5, для отделения выходящего воздуха, обогащенного диоксидом углерода, от брызг.

Декарбонизированная вода отводится через штуцер 7, который экранируется перегородкой 6.

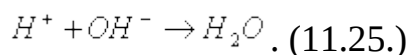
Содержание CO_2 в дегазированной воде в зависимости от температуры и колеблется от 5 % до 20 % от равновесной при температурах 15-20 °С.

11.3. Очистка воды на анионитах.

По стадии H^+ -катионирования вода содержит кислоты HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , поэтому при контакте со слоем анионита, предварительно отрегенированного щелочью, например $NaOH$, протекают следующие реакции:



Эти реакции необратимы, т.к. переходящие из анионита OH^- -ионы взаимодействуют с ионами, содержащимися в H^+ -катионированной воде:



Выбор схемы очистки зависит от состава исходной воды и требований к качеству очищенной воды. Например, поверхностные воды часто очищают в соответствии со следующей схемой.

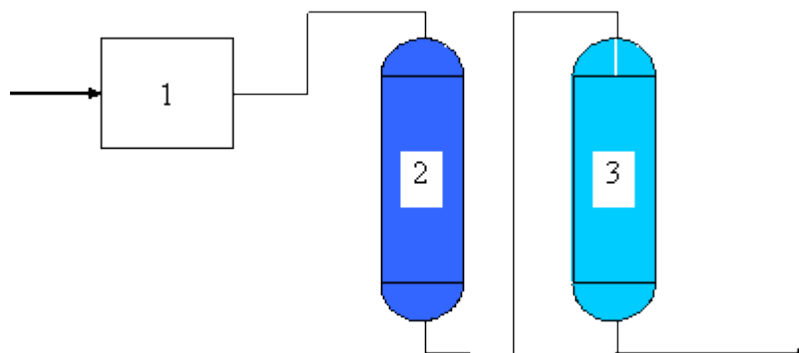


Рисунок 11.7. Принципиальная схема очистки поверхностных вод

1. Известкование и коагуляция;
2. H^+ - катионитовый фильтр;
3. Анионитовый фильтр.

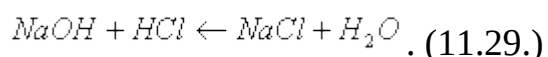
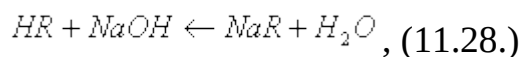
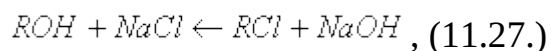
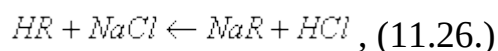
11.4. Особенности массообмена в смешанном слое ионита.

Из-за обратимости реакций ионного обмена не удастся полностью извлечь ионы, содержащиеся в воде.

Поэтому при получении особо чистой воды или апирогенной воды используют приемы, способствующие достижению высокого качества очистки.

Одним из них является смешивание ионитов. При этом в одном в одном аппарате в перемешанном состоянии находятся катиониты в Н-форме и аниониты в ОН-форме.

В результате очень близкого контакта сильноокислого катионита и слабоокислого анионита практически одновременно протекают следующие реакции:



В результате протекания этих равновесных реакций, обеспечивается необратимость процесса с получением практически свободной от растворенных ионов воды.

Эффективность массообмена в смешанном слое будет лимитироваться худшими кинетическими характеристиками одного из ионитов, поэтому следует выбирать сорбенты с близкими кинетическими характеристиками.

Опыт практической эксплуатации свидетельствует, что из вариантов сочетаний ионитов "сильный - слабый", "слабый - слабый", "слабый - сильный", "сильный - сильный" катионит и анионит наибольшей эффект достигается в последнем случае.

Эффективность последнего варианта, т.е. сочетание сильноосновного анионита и сильнокислотного катионита, как правило, это очищенные формы АВ-17 и КУ-2, АВ-17чС и КУ-2-8чС соответственно, подтверждается удалением значительной части кремния, который находится в форме слабой кислоты и соответственно сорбируется только на сильноосновных сорбентах.

Таким образом, физико-химические и технологические отличительные особенности работы фильтров смешанного действия (ФСД) по сравнению с отдельными колоннами заключаются в сдвиге реакций в сторону образования воды, т.е. малодиссоциированного соединения.

Отметим следующие особенности массообмена в смешанном слое:

1. Качество фильтрата не зависит от концентрации солей в исходном растворе, зависит лишь объем полученного фильтрата;

2. Селективность различных ионов сглаживается, т.е. эффективность извлечения ионов из раствора практически одинакова. Последний фактор существенно увеличивает надежность технологических расчетов. Вследствие малой диссоциации воды возрастает скорость обмена, следовательно, можно применять более высокие скорости фильтрования;

3. При смещении ионитов объем слоя превышает суммарный объем при раздельной эксплуатации, что позволяет вести процесс с большей скоростью.

Все отмеченные факторы приводят к тому, что фронт адсорбции становится менее размытым и динамическая общая емкость (ДОЕ) приближается к полной обменной емкости (ПОЕ).

Более того, улучшается отмываемость сильноосновных катионитов от щелочи, оставшейся от регенерации, из-за экранирующего эффекта катионита. Катионит сорбирует оставшуюся щелочь, анионит оставшуюся кислоту.

Практика эксплуатации ФСД показала, что оптимальное соотношение катионита к аниониту составляет 1/(1,5-2).

Регенерация смешанного слоя ионитов.

Регенерация ионитов в смешанном слое может осуществляться непосредственно в фильтре смешанного действия (ФСД), либо вне аппарата.

Регенерация смешанного слоя в аппарате обуславливает его конструктивные особенности и соотношение ионитов (К/А) - 1/(1,5-2). При регенерации вне аппарата соотношение К/А может достигать 1/3.

Рассмотрим последовательность регенерации, осуществляемой непосредственно в аппарате.

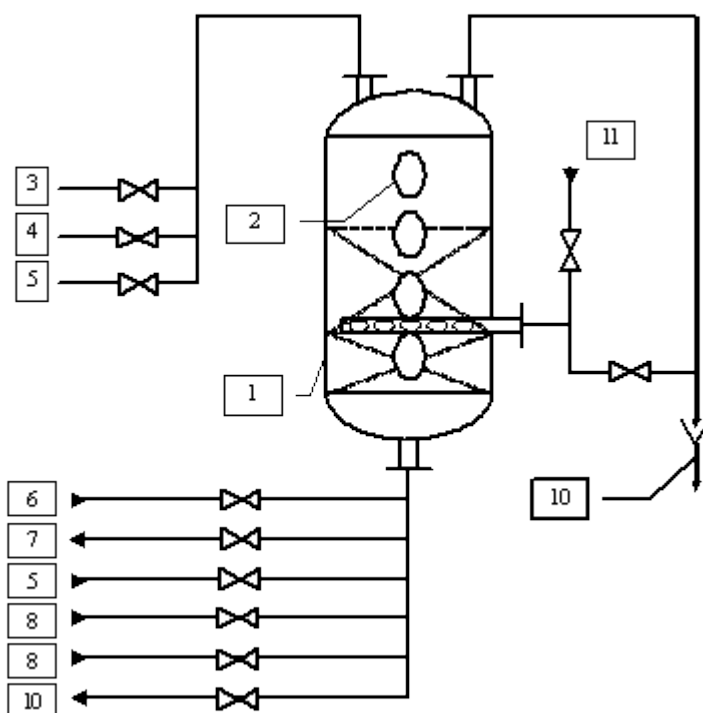


Рисунок 11.8. Схема аппарата ФСД и размещение трубопроводов:

1. Корпус;
2. Смотровые окна;
3. Подача воды на очистку;
4. Подача щелочи;
5. Подача Н-катионированной воды для промывки смол;
6. Вывод деминерализованной воды;
7. Подача кислоты;
8. Подача Н-катионированной воды для экранирования;
9. Подача сжатого воздуха;
10. Слив в канализацию;
11. Подача воды для промыва среднего дренажа.

Перед регенерацией смесь ионитов разделяют путем подачи воды снизу со скоростью, несколько превышающей скорость осаждения. Катионит вследствие

большой плотности ($\Delta\rho_{\text{жл}} \sim 100-200 \text{ кг/м}^3$) перемещается в нижнюю часть аппарата. Сепарацию повторяют 2-3 раза.

Регенерацию разделенных слоев осуществляют: катионита в нижней части фильтра осуществляют путем подачи кислоты снизу вверх, а аниониты в верхней части аппарата щелочью, подаваемой сверху вниз, с выходом обоих реагентов в средней части аппарата. При этом реагенты взаимно нейтрализуют друг друга.

Регенерация с отсечкой.

Проводится аналогичным образом..

Навстречу кислоте по трубопроводу 7 осуществляется подача Н-катионированной воды по трубопроводу 5, и навстречу щелочи (4) осуществляется подача Н-катионированной воды (5). Затем приводится отмывка катионита и анионита (с отсечкой).

Расходы отмывной воды: 5 объемов воды/насыпной объем ионита.

Перед пуском аппарата осуществляют смешение смол сжатым воздухом.

11.5. Сорбция кремневой кислоты.

Кремниевая кислота, относящаяся к слабым минеральным кислотам, соли которых присутствуют в природной воде имеет константу диссоциации $K \sim 10^{-8}$.

Кремниевую кислоту могут сорбировать только сильноосновные аниониты с активными группами типа четвертичных аммониевых оснований.

В анионите АВ-17 и его аналогах АВ-17-8 и АВ-17-8ЧС, лишь часть активных групп относится к данному типу, поэтому ДОЕ по кремниевой кислоте ниже ДОЕ по Cl^- и SO_4^{2-} - ионам.

Например, у смолы АВ-17-8 динамическая емкость по сильноосновным группам составляет $\sim 700 \text{ моль-экв/м}^3$, полная динамическая емкость $\sim 1100 \text{ моль-экв/м}^3$.

Последний фактор имеет существенное значение для расчета эффективности ионного обмена при удалении кремниевой кислоты.

12. ПОДГОТОВКА ОСОБО ЧИСТОЙ ВОДЫ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.

Во второй половине 70-х годов в электронной промышленности особую актуальность приобрела проблема получения особо чистых технологических сред.

В технологии производства больших интегральных схем (БИС) и сверхбольших интегральных схем (СБИС) более 30% из всех операций составляет отмывка поверхностей формируемых структур особо чистой водой.

К рассматриваемому периоду времени средний выход годных изделий (БИС и СБИС) в нашей стране составлял менее 10%, и даже в таких развитых странах как США и Япония не превышал 60%. Обобщение опыта производства (БИС и СБИС) со всей очевидностью свидетельствовало о доминирующей роли степени чистоты используемой в технологическом процессе деионизованной воды.

Марки особо чистой воды.

В процессах производства изделий электронной техники применяется деионизованная вода трех марок разной степени чистоты:

марки В – вода, получаемая из исходной, путем предварительной подготовки и деионизации на установках централизованной очистки воды;

марки Б – вода, получаемая из воды марки В, путем финишной деионизации и очистки от частиц размером более 0,2 мкм;

марки А – вода, высшей степени чистоты, получаемая из воды марки Б, путем финишной деионизации с применением систем стерилизации, микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса.

Требования к деионизованной воде должны соответствовать значением, приведенным в таблице 12.1.:

Таблица 12.1. Требования к деионизованной воде.

Параметры воды	Марка воды		
	В	Б	А
Удельное сопротивление при $t=20\pm 2$ °С, МОм·см, не менее	5	17	18
Содержание органических веществ - перманганатная окисляемость в пересчете на O ₂ , мг/л, не более	1,0	0,6	0,2
Содержание кремниевой кислоты в пересчете на SiO ₃ ²⁻ , мг/л, не более	0,05	0,01	0,01
Содержание железа, мг/л, не более	0,01	0,005	0,002
Содержание меди, мг/л, не более	0,003	0,002	0,002
Содержание микрочастиц, шт./мл	60	20	2
Минимальный размер частиц, мкм	5	1	1
Содержание микроорганизмов,	10	2	1

Технологическая схема процесса.

Технологическая схема подготовки особо чистой воды для микроэлектроники представлена на рис.12.1.

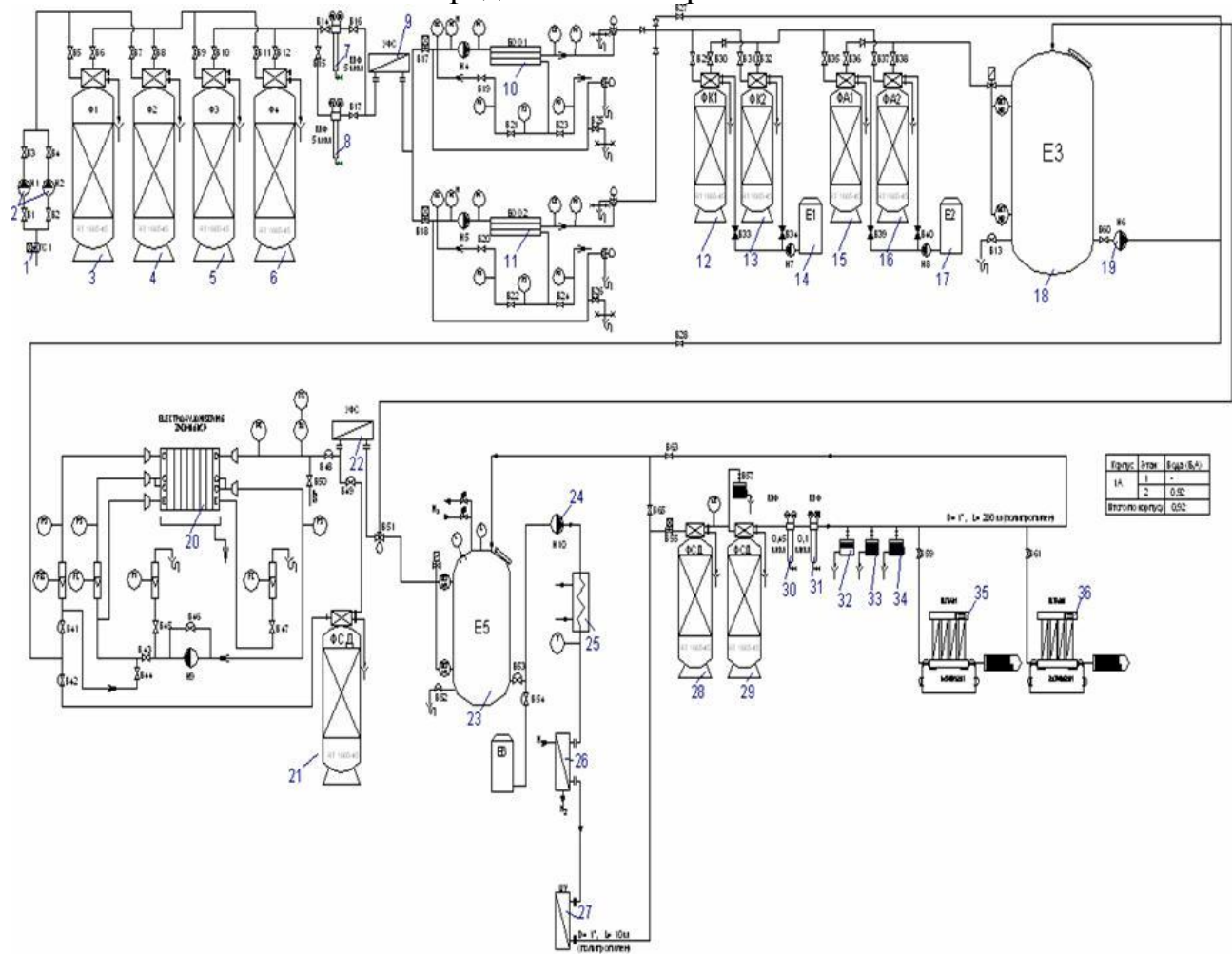


Рис. 12.1. Принципиальная схема процесса автономного участка подготовки деионизованной воды марки А:

Условные обозначения	
	Вентиль
	Соленоидный клапан
	Канализация
	Обратный клапан
	Насос
	Индикатор электропроводности
	Датчик электропроводности
	Индикатор расхода
	Индикатор давления

- 1 - клапан соленоидный;
- 2 - насосная станция из 2 насосов;
- 3, 4 – фильтр обезжелезивающий;
- 5, 6 – фильтр-дехлоратор;
- 7, 8 – микрофильтр мультикартриджный;
- 9 – установка УФ-дезинфекции в комплекте с дозатором реагента;
- 10, 11 – установка обратного осмоса;
- 12,13 – фильтр катионитовый;
- 15, 16 – фильтр анионитовый;
- 14, 17 – система приготовления и подачи реагентов;
- 18 – емкость с воздушным фильтром;
- 19 – насосная станция из 2 насосов;
- 20 – установка электродеионизации;
- 21 – фильтр смешанного действия (ФСД) косметический;
- 22, 27 – установка УФ-дезинфекции;
- 23 – емкость с воздушным фильтром;
- 24 - насосная станция из 2 насосов;
- 25 – теплообменник пластинчатый;
- 26 – мембранный дегазатор;
- 28, 29 – ФСД полировочный;
- 30 – МА с картриджами 0,45 мкм;
- 31 – стерилизующий фильтр с картриджами 0,2 мкм;
- 32 – анализатор общего углерода⁴
- 33 – анализатор микрочастиц;

34 – анализатор кремния;

35, 36 – локальная система финишной очистки воды.

13. ЧИСТЫЕ ПОМЕЩЕНИЯ.

Чистое помещение (ЧП) — помещение, в котором счётная концентрация аэрозольных частиц и число микроорганизмов в воздухе поддерживаются в определённых пределах.

Частица — это твёрдый, жидкий или многофазный объект или микроорганизм с чётко выраженными размерами ($d_{пор} = 0,005 — 100$ мкм), т. е. имеющие чётко определяемый контур. При классификации чистых помещений рассматриваются частицы с $d_{пор} = 0,1 — 5$ мкм.

Счётная концентрация частиц — число частиц в единице объёма воздуха, размер которых равен или превышает определённую величину. Именно счётной концентрацией характеризуются чистые помещения в отличие от обычных помещений, где чистота воздуха оценивается массовой концентрацией загрязнений в воздухе.

Класс чистого помещения характеризуется максимально допустимой счётной концентрацией аэрозольных частиц определённого размера в кубометре воздуха.

Чистое помещение может содержать одну или несколько чистых зон. Чистые зоны могут быть и вне чистого помещения. Чистые зоны могут создаваться в локальных объёмах: ламинарные шкафы, укрытия и пр.

Следует различать два вида ЧП:

- помещения с **однонаправленным** потоком воздуха — поток воздуха с параллельными струями, проходящими в одном направлении с одинаковой в поперечном сечении скоростью;

- помещения с **неоднонаправленным** потоком воздуха.

От характера потока воздуха в значительной степени зависят требуемые затраты, система обеспечения воздухом и конструктивные особенности чистого помещения.

Построение и аттестация чистого помещения.

Три фазы создания и существования чистого помещения:

- построенное — чистое помещение построено и действует, но технологическое оборудование не установлено или не работает, а материалы и персонал отсутствуют;

- оснащенное — чистое помещение построено и действует, технологическое оборудование установлено и действует в соответствии с соглашением между покупателем и поставщиком, а персонал отсутствует;

- эксплуатируемое — чистое помещение функционирует в соответствии с предусмотренными требованиями и присутствует необходимый персонал.

Строительство ЧП ведется с соблюдением протоколов чистоты, включающих в себя технические, организационные и правовые вопросы, оформленные в виде утвержденных инструкций или положений.

Отдельно разрабатываются протоколы чистоты для этапов проектирования, изготовления элементов ЧП, строительства и монтажа.

Под аттестацией (валидацией) понимается документальное подтверждение того, что объект соответствует предъявляемым к нему требованиям.

К основным этапам аттестации можно отнести следующие:

- аттестация проекта (включая концепцию);
- аттестация построенного ЧП;
- аттестация оснащенного ЧП;
- аттестация эксплуатируемого ЧП.

13.1. Классификация чистых помещений.

Требования к чистым помещениям регулируются различными стандартами (международными, национальными, отраслевыми) и правилами GMP (Good Manufacturing Practice) – Качественной производственной практики.

Таблица 13.1. Классификация чистых помещений по стандарту ИСО 14644-1.

Класс чистоты	Предельно допустимое число частиц в куб. м воздуха, размером равным и превышающим (мкм)					
	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	5,0
ИСО 1	10	2				
ИСО2	100	24	10	4		

ИСО3	1000	217	102	35	8	
ИСО 4	10000	2370	1020	352	83	
ИСО 5	100000	23700	10200	3520	832	29
ИСО 6	1000000	237000	102000	35200	8320	293
ИСО7				352000	83200	2930
ИСО 8				3252000	832000	29300
ИСО 9				3520000	8320000	293000

Таблица 13.2. Классификация чистых помещений по национальным стандартам.

ГОСТ Р 50766-95	FS 209E США (настоящее время)	FS 209D США(1963г)	ОСТ 11.14.3302	JIS B 9920 Япония
P 0	-	-	-	-
P 1	-	-	-	1
P 2	-	-	-	2
P 3 (1)	M1,5	1	1	3
P 4 (10)	M2,5	10	10	4
P 5 (100)	M3,5	100	100	5
P 6 (1000)	M4,5	1000	1000	6
P 7 (10000)	M5,5	10000	10000	7
P 8 (100000)	M6,5	100000	100000	8
P 9 (1000000)	-	-	-	-

Таблица 13.3. Типы чистых зон в соответствии с правилами GMP.

Тип зоны	в оснащённом помещении		в «эксплуатируемом» помещении	
	максимально допустимое число частиц в 1 м ³ с размером более (мкм)			
	0,5	5	0,5	5
A	3 500	0	3 500	0
B(a)	3 500	0	350 000	2 000
C(a)	350 000	2 000	3 500 000	20 000
D(a)	3 500 000		3 500 000	20 000
серая зона (зона К)	свыше 3 500 000		свыше 3 500 000	свыше 20 000

Таблица 13.4. Соответствие обозначений классов чистоты согласно ГОСТ Р 50766-95 по микробному загрязнению обозначениям классов по РД 64-125 и по рекомендациям PIC.

Класс чистоты	Предельно допустимая счетная концентрация частиц C_n (частиц/м ³) размером равным и превышающим, мкм			Предельно допустимое число микроорганизмов, шт./м ³	Обозначение класса чистоты помещения по микробному загрязнению по классификациям	
	0,5 мкм и более	1,0 мкм и более	6,0 мкм и более		РД 64-125	PIC
P 0 МК	нд	нд	нд	нд		
P 1 МК	нд	нд	нд	нд		
P 2 МК	4	нд	нд	нд		
P 3 (1) МК	35	8	нд	нд		
P 4 (10) МК	352	83	нд	нд		
P 5 (1000) МК (A)	3517	832	29	менее 1	1	A
P 5 (100) МК (B)	3517	832	29	5	1	B
P 6 (1000) МК	35168	8318	293	50	-	-
P 7 (10000) МК	351676	83176	2925	100	2	C
P 8 (100000) МК	3516757	831764	29251	500	3	D
P 9 (1000000) МК	35167572	8317638	292511	нк	4	

Обозначения:

нк – счетная концентрация частиц данного размера для данного класса не контролируется;

нд – указанных частиц в воздухе ЧП не должно быть.

В соответствии с ОСТ 42-510-98 "Правила организации производства и контроля качества лекарственных средств (GMP)", персонал, работающий в "чистых" помещениях, обязан:

- строго ограничить вход в "чистые" помещения и выход из них в соответствии со специально разработанными инструкциями;
- осуществлять производственный процесс минимально необходимым количеством персонала. Инспекционные и контрольные процедуры, в основном, следует проводить за пределами "чистых" зон;
- ограничить перемещения персонала в помещениях классов чистоты В и С; избегать резких движений в рабочей зоне;
- не располагаться между источником воздушного потока и рабочей зоной во избежание изменения направления потока воздуха;
- не наклоняться над открытым продуктом или открытыми емкостями и не прикасаться к ним;
- не поднимать и не использовать предметы, упавшие на пол во время работы;
- перед входом в "чистое" помещение (в помещении подготовки персонала) снять все украшения и удалить косметику, включая лак для ногтей, принять душ (при необходимости), вымыть руки, обработать руки дезинфицирующими средствами и надеть стерильную технологическую одежду и обувь;
- избегать разговоров на посторонние темы. Все устное общение с людьми, находящимися вне производственных помещений, должно происходить через переговорное устройство;
- сообщать обо всех нарушениях, а также неблагоприятных изменениях санитарно-гигиенического режима или климатических параметров своему руководству.

13.2. Отделка чистых помещений. Конструктивные решения.

Стены.

В помещениях класса Р5 и более чистых применяется металл с остеклением в качестве ограждающих конструкций. Для металлических стеновых конструкций,

выполненных в виде двойных панелей с пенополиуретановым или стекловолоконным наполнением, используется как черная сталь с покрытием, так и алюминий и нержавеющая сталь. Внутри таких панелей возможно размещение арматуры для крепления кабелей и коммуникаций. Панели для ЧП должны удовлетворять гигиеническим требованиям, не сорбировать, не выделять запахи, поэтому завод-изготовитель должен предусмотреть, например, защиту поставляемых листов полиэтиленовой пленкой. Также для защиты стен от ударов тележек вдоль стен монтируют защитные полосы и бруссы.

Окна.

В ЧП места застекления должны герметизироваться, а для обеспечения сплошной поверхности стены в месте стыка стекла с металлом применяются двойные окна. Шторы и жалюзи могут крепиться между стекол – внутрь окна. Подоконникам придается наклон вниз в сторону помещения. Окна конструируются так, чтобы не допускать его открывания.

Двери.

Главное: в ЧП количество дверей должно быть минимальным. В ЧП не применяются двери, при уборке которых могут возникнуть осложнения, связанные с труднодоступностью некоторых деталей, то есть раздвижные двери. Двери оборудуются системой электронных замков, а так же устройствами принудительного закрывания.

Потолок.

Задача потолка в ЧП – защита от загрязнений, герметичное и надежное крепление воздушных диффузоров, спринклеров, светильников, обеспечение удобства обслуживания в условиях ЧП и т.д. Требования – прочность и герметичность.

Полы.

Полы в ЧП должны быть гладкими, противодействовать скольжению, обладать износостойкостью, быть устойчивыми к агрессивным веществам, обладать необходимыми электропроводными свойствами, легко мыться и дезинфицироваться, выдерживать требуемое статическое и динамическое воздействие, не допускать трещин и изломов, а так же не должны сами выделять загрязнения. В ЧП часто используют так называемые фальшполы, удобные для размещения коммуникаций под верхней частью пола и благодаря которым обеспечивается форма однонаправленного потока во всем помещении. Недостаток таких полов – трудность мытья и дезинфекции под съемным полом. Часто также применяют защитные покрытия, смысл которых заключается в том, что при соприкосновении ноги с поверхностью такого покрытия, частица, находящаяся на

подошве, входит в покрытие и остается в нем при отрыве ноги. Таким образом, удастся избежать восходящего вихря воздуха, поднимающегося на высоту до двух метров при ходьбе человека. Такие покрытия в виде ковриков и дорожек размещают в тамбур-шлюзах, перед входом в ЧП и т.д.

Трубопроводы.

Главным при размещении трубопроводов является удобство доступа к ним и их приспособленность к эффективной очистке. При этом места прохода трубопроводов через стены герметизируются, а арматура и клапаны располагаются вне ЧП.

Освещение.

Электрооборудование так же не должно создавать проблем при уборке и не создавать условий для накопления загрязнений, поэтому светильники размещают «заподлицо» с потолком, не нарушая воздушного потока. Обслуживание светильников производится не со стороны ЧП, а сверху, а предохранительные коробки располагают вне ЧП.

Ламинарные шкафы.

Ламинарные шкафы применяются для создания чистых зон малого объема на отдельных рабочих местах. Ламинарные шкафы обеспечивают чистоту воздуха класса Р5 и могут служить для защиты продукта от внешней среды, защиты внешней среды и персонала от продукта и обоюдной защиты окружающей среды и продукта друг от друга.

13.3. Применение чистых помещений.

Таблица 13.5. Примеры применения чистых помещений.

Область применения	Класс чистого помещения ГОСТ Р (ИСО)					
	3	4	5	6	7	8
Промышленность						
Микроэлектроника	+	+	+	вспомогательные зоны		
Приборостроение, вычислительная техника				+	+	+
Оптика и лазеры			+	+	+	+
Космическая промышленность			+	+	+	+
Точная механика, гидравлика и пневматика						+
Прецизионные подшипники						+

Автомобильная промышленность						+
Парфюмерия и косметика						+
Здравоохранение						
Производство лекарственных средств:			+	вспомогательные зоны		
- стерильных						
- нестерильных			+		+	+
Производство изделий медицинского назначения			+		+	+
Больницы:			+	+	+	
- операционные						
- палаты интенсивной терапии			+			+
- другие помещения					+	+
Пищевая промышленность						+

Микроэлектроника.

Обеспечение чистоты в микроэлектронном производстве является сложной многопараметрической задачей, которая охватывает весь технологический комплекс от специальной конструкции здания и технологии его возведения, проектирования и методов запуска специального технологического оборудования до технологии обеспечения чистоты в непосредственном цикле обработки структур СБИС.

Успехи современной микроэлектроники, в первую очередь, связаны с прогрессивным продвижением в область "глубокого субмикрона" при разработке и организации массового выпуска сверхбольших интегральных схем (СБИС).

Медицина.

Многолетние исследования в Скандинавии и Англии показали, что снижение микробной загрязнённости воздуха в зоне операционного стола в 10 раз снижает риск инфекции. Но кроме этого, внутригоспитальная инфекция наносит значительный вред экономике. Согласно проведенным в Нидерландах исследованиям, прямые затраты на лечение 19000 случаев инфекций ран составили в течение года около 56 миллионов ЭКЮ. Известно также, что по Российской Федерации внутрибольничные инфекции развиваются у 8–10% от общего числа госпитализированных больных.

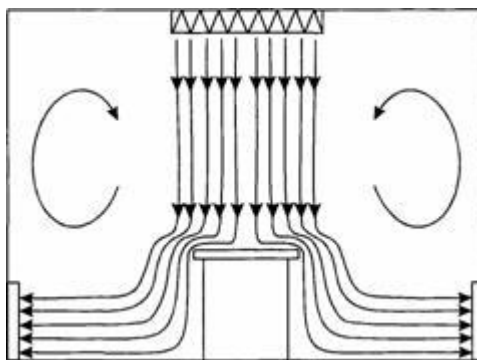


Рис. 13.1. *Принцип работы операционной с однонаправленным потоком воздуха*

Послеоперационные инфекции и микробная загрязненность воздуха прямо связаны с концентрацией частиц в воздухе, которая зависит от числа находящихся в операционной людей, уровня их активности, размещения и количества светильников, используемого оборудования и пр.

Основным источником загрязнений являются люди. В зоне операционного стола опасный размер частиц (в том числе бактерий и грибов) находится в пределах от 1 до 30 мкм со средним размером 10 мкм.

Аэрокосмическая область.

Конечно, главной особенностью ЧП для аэрокосмической области являются гигантские размеры по сравнению с обычными чистыми помещениями. Например, один из залов на космодроме Байконур является самым большим чистым помещением в мире и имеет размеры: 108x36x25,8 метра, а ворота в нем имеют размер 8x10 метров. Такие размеры вносят свои коррективы в работу проектировщиков, которые привыкли рассчитывать воздухообмен по кратности. К чистым помещениям для аэрокосмической отрасли с этим постулатом подходить нельзя. Здесь необходимо ориентироваться на усредненную скорость движения воздуха. Проектируя турбулентные чистые помещения, и располагая раздачу воздуха на потолке, мы получили равномерный вытесняющий однонаправленный поток, который можно назвать "квазиламинарным".

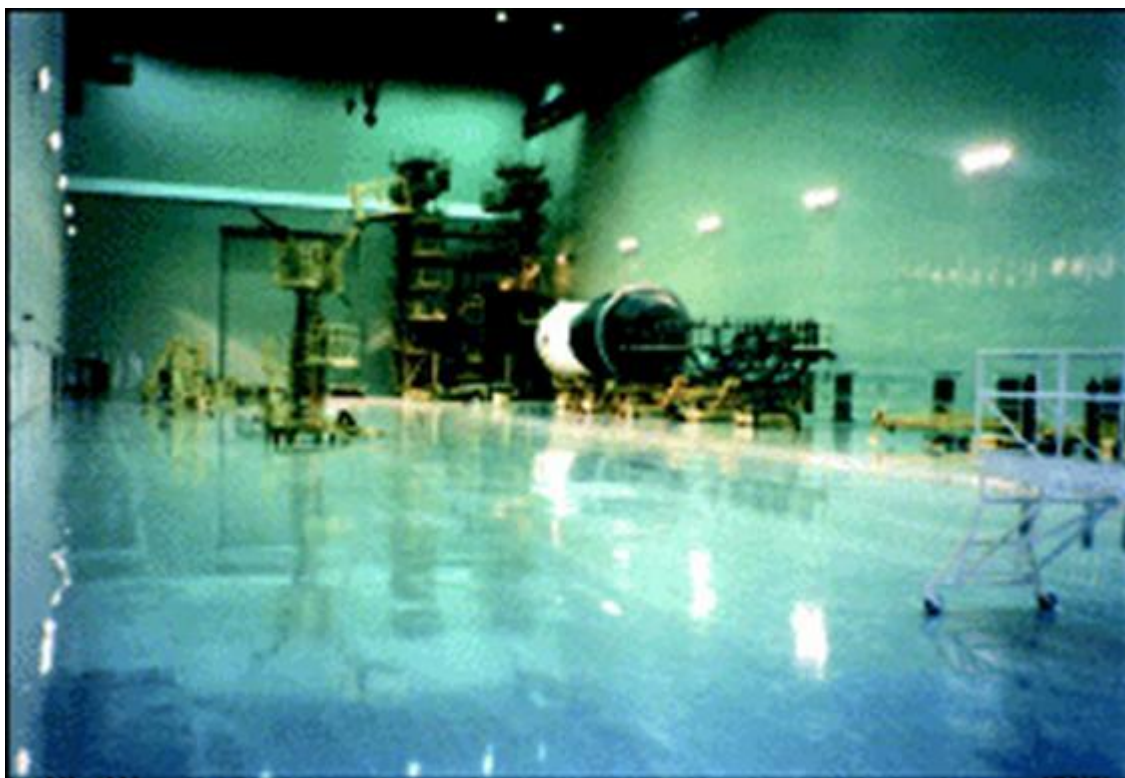


Рис. 13.2. ЧП на космодроме Байконур

Еще одна особенность – температурный градиент по высоте помещения. В обычном производственном помещении такой высоты разница температур у пола и под потолком достигает нескольких градусов (иногда до 15), причем под крышей гораздо теплее. В нашем случае получено колебание температур в пределах 1 – 1,5 °С. Это позволило гарантировать равномерный вытесняющий поток воздуха.

14. СТЕРИЛИЗУЮЩАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ.

Существует несколько методов получения стерильного продукта:

- стерилизующая фильтрация;
- применение окиси этилена;
- применение сухого тепла;
- применение пара;
- применение гамма-радиации.

Стерилизующая фильтрация – это процесс, при котором при прохождении потока через фильтрующий материал происходит задерживание организмов, в результате чего поток жидкости или газа освобождается от этого загрязнения.

Стерильный продукт – продукт, не содержащий жизнеспособных патогенных или других микроорганизмов.

Преимущество стерилизации путем фильтрации заключается в том, что в этом случае происходит удаление любых частиц выше определенного размера, включая микроорганизмы.

Стерилизующая фильтрация применяется только к газам и жидкостям.

Бактериальный тест на фильтруемость.

В процессе фильтрации для получения стерильного продукта необходимо удалить бактерии из раствора. Поэтому для доказательства эффективности фильтра необходимо показать, что он способен отделять бактерии. При проведении этого теста должна реализовываться наиболее трудная ситуация, но удержание должно составлять 100%.

Ограничения для тест-организма:

- для надежного проведения этого теста важно, чтобы тест-организм был наиболее устойчив к выбранному воздействию. Например, споры *Bacillus stearothermophilus* термически устойчивы и используются для доказательства надежности автоклавов;

- при фильтрации наиболее существенной характеристикой тест-организма является его размер. В качестве такого организма был выбран *Pseudomonas diminuta* ATCC 19146. Размер этого организма около 0,27 мкм и он является наименьшей из бактерий, встречающихся в природе;

- микроб должен культивироваться в таких условиях, чтобы он сохранял минимальный размер и был сферическим. Это означает, что нужно использовать минимальное количество питательной среды (солевого лактозного бульона) и не встряхивать культуру.

После выбора организма и его правильного выращивания следует решить, какое количество организмов будет оптимальным для надежной проверки фильтра. Слишком малое количество организмов не позволит проверить каждую пору, а слишком большое приведет к образованию рыхлого слоя, который будет работать как предфильтр. Поэтому оптимальным является такое количество клеток, при котором происходит образование монослоя, покрывающего всю поверхность фильтра, то есть 10^7 организмов на 1 см^2 фильтрующей поверхности.

Из бактериального теста получают количественную величину для стерилизующего фильтра. Выражением для определения этой величины является LRV или логарифм величины уменьшения. LRV – это десятичный логарифм отношения числа организмов, подаваемых на фильтр (на 1 см^2), к числу

организмов, прошедших через фильтр. Фильтр считается стерилизующим, если $LRV \geq 7$ на см^2 . Это означает, что при попадании на фильтр 10^7 на см^2 *Pseudomonas diminuta*, выращенных в вышеуказанных условиях, ни один организм не проходит через фильтр.

Рекомендации по применению стерилизующей фильтрации:

1. При размерах пор более 0,22 мкм удерживание выше при более низких давлениях на мембрану. В случае стерилизующих фильтров удерживание не зависит от давления;

2. Может происходить прорастание организмов через мембрану, однако время протекания этого процесса значительно больше, чем время, требуемое для стерилизации;

3. Непрерывная в течение 16 часов подача на фильтр 10^7 на см^2 *Pseudomonas diminuta* не показывает прохождение организмов;

4. Фильтры с размером пор 0,22 мкм удерживают *Pseudomonas diminuta* на поверхности мембраны;

5. Удерживание остается абсолютным для фильтров с размером пор 0,22 мкм, даже если химический состав бактериальной среды изменяется за счет добавления солей для снижения адсорбционных взаимодействий между микроорганизмом и мембраной;

6. Фильтры с размером пор 0,22 мкм задерживают микроорганизмы за счет «экранного» механизма, а не в результате адсорбции;

7. Существует очень четкая корреляция между способностью мембраны задерживать микроорганизмы и минимальным давлением появления пузырьков («точкой пузырька»). «Точка пузырька» - это неdestructивный физический тест, который характеризует способность мембран задерживать организмы.

Принципы Стерилизующей фильтрации:

Принципы были сформулированы фирмой "Миллипор".

1. Система должна иметь простейшую конструкцию;

2. Размеры системы должны быть таковы, чтобы предфильтр ограничивал поток перед стерилизующим фильтром; 3. Помещайте стерилизующий фильтр в конечную точку системы;

4. Для фильтрации применяйте давление, а не вакуум;

5. Все клапаны помещайте перед стерилизующим фильтром (выше по ходу потока);
6. Не используйте соединения с резьбой;
7. Следите за надежностью всех соединений;
8. Проводите тест на целостность системы до и после фильтрации;
9. Промывайте оборудование сразу после использования;
10. Проводите работу в максимально чистых условиях.

15. МЕТОДЫ ВНЕВОЧЕЧНОГО ОЧИЩЕНИЯ КРОВИ.

Задачей внепочечного очищения крови (физиологической среды) является целенаправленное изменение ее ионного, углеводного состава, стабилизация pH, удаление избытка воды, низкомолекулярных метаболитов (мочевины, креатинина и др.), токсичных веществ и аллергенов, представляющих собой как низко, так и высокомолекулярные компоненты при сохранении неизменного содержания белков, жиров форменных элементов.

Сложность данной задачи обусловлена широким спектром удаляемых компонентов, поэтому для ее расширения необходим системный подход к проблеме технического оснащения методов внепочечного очищения, и взаимосвязи технических средств.

Диализ – иной способ осуществления функции здоровых почек – вывод шлаков и излишков воды из организма. Этот процесс называется «очисткой крови».

Гемодиализ как метод лечения острой почечной недостаточности применяют с конца 40-х годов XX в. С начала 60-х годов наступила эра хронического гемодиализа. Аппарат "искусственная почка" предназначен для замещения основных функций почек при почечной недостаточности. Хотя "искусственная почка" не восстанавливает утраченных почечных функций и не излечивает больных, хронический гемодиализ на много лет продлевает жизнь и замедляет прогрессирование уремических поражений внутренних органов и систем.

"Искусственную почку" относят к сложной дорогостоящей медицинской технике, основанной на самых современных технологиях и научных достижениях. Она имеет электронную и гидравлическую части, различные модули и блоки. Индивидуальный аппарат может быть условно разделен на три составляющие:

- система подготовки и подачи диализного раствора;

- экстракорпоральный контур кровообращения;
- одноразовый диализатор.

К техническим задачам аппарата относятся:

- производство диализирующего раствора;
- управление ультрафильтрацией и удаление ультрафильтрата;
- перфузия крови.

Фильтр для всех форм диализа – полупроницаемая мембрана. Во время диализа кровь пациента протекает с одной стороны мембраны, между тем как диализный раствор с другой. Состав раствора подобран таким образом, чтобы выводить излишки жидкости и ненужные вещества из крови.

Излишки воды организма и шлаки отфильтровываются из крови через мембрану и смываются диализным раствором. Большие по размеру частицы, такие как кровяные клетки, остаются в крови, где и продолжают выполнять свою «работу».

Словарь медицинских терминов:

Кровь, лимфа, кровезаменители и др. – физиологическая среда;

Организм человека - физиологический объект;

Контур вне организма – экстракорпоральный орган;

Течение среды – перфузия;

Очищаемая и очищающая среды – соответственно регулируемая и регулирующая среды;

Физиологическая среда – перфузат;

Сорбционная колонна – диализатор, ультрафильтр;

Микрофильтр – массообменник;

Перфузионный блок – перфузионный (перистатический или др. типа) насос и магистрали перфузата, включающая камеру насоса, ловушку воздуха, элементы для возможности инъектирования лекарственных средств в перфузат;

Генератор регулирующей среды для приготовления раствора регулирующей среды (диализного или физиологического растворов) в процессе очищения или предварительно;

Распределитель регулирующей среды, обеспечивающий перемещение регулирующей среды в зависимости от требований применяемого метода очищения;

Блок контроля режима функционирования аппаратуры и управления в соответствии с командами оператора.

Совокупность перечисленных элементов называют аппаратом искусственной почки (см. рис.15.1.).

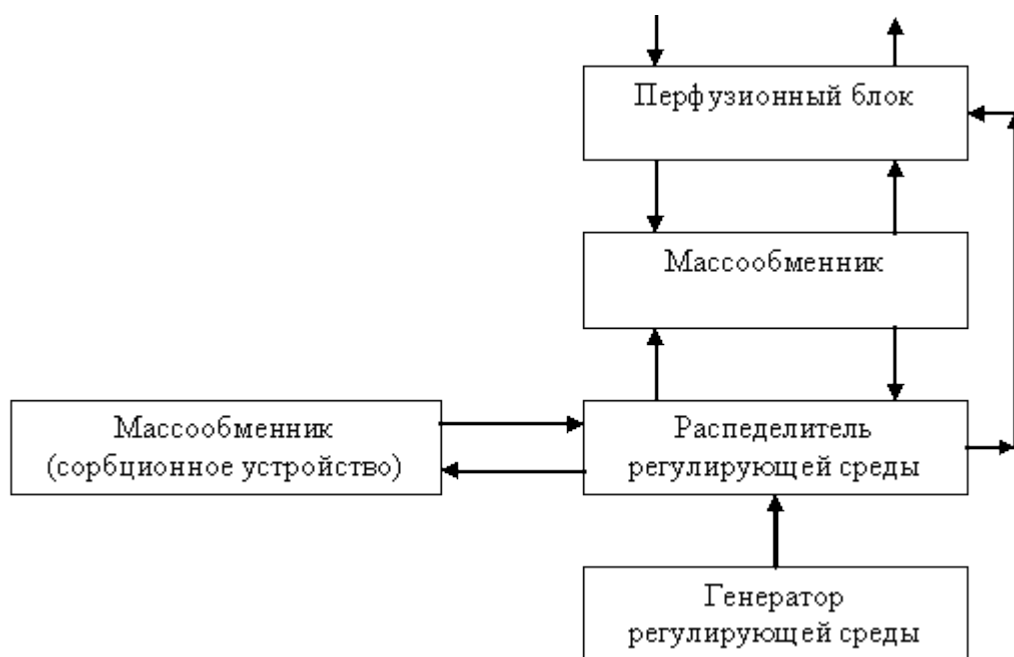


Рисунок 15.1. Обобщенная структурная схема технического оснащения методов внепочечного очищения крови

В состав данного аппарата, а чаще вне его используют:

- средства присоединения к физиологическому объекту;
- дозаторы лекарственных средств;
- генератор приготовления концентрата регулирующей среды;
- средства получения сверхчистой воды, используемой для приготовления диализного раствора.

Состав оборудования аппарата «искусственная почка» для конкретного метода внепочечного очищения физиологических средств различен и определяется на основании следующей таблицы.

15.1. Применение структурных блоков аппаратуры при различных методах внепочечного очищения жидких физиологических сред.

Блоки аппаратуры	Сорбция	Диализ	Диализ с регенерацией диализата	Ультрадиффузия	Замещение плазмы перфузатом	Перитонеальный диализ
Массообменник: сорбционное устройство	+		+			
диализатор		+	+	+		
ультрафильтр				+	+	
Перфузионный блок	+	+	+	+	+	
Генератор регулирующей среды		+			+	+
Распределитель регулирующей среды		+	+	+	+	+
Блок управления	+	+	+	+	+	+
Средства подсоединения к физиолог. среде: иглы, катетеры, фистула	+	+	+	+	+	+
Дозаторы лекарственных средств	+	+	+	+	+	
Генератор концентрата		+			+	+
Средства водоподготовки		+			+	+

В соответствии с задачей внепочечного очищения крови выбирается метод очищения. Характеристики различных методов внепочечного очищения крови представлены в таблице 15.2.

Таблица 15.2. Характеристики методов внепочечного очищения крови.

Метод	Регулируемая среда	Естественная регулирующая среда	Искусственная регулирующая среда	Расход искусственной регулирующей среды на одно очищение, л
Сорбция	Перфузат	-	Стерильный сорбент	0,5-1,0
Диализ	*	Ультрафильтрат	Нестерильный диализат	200-250
Диализ с регенерацией диализата	*	То же	Нестерильный деализат	5-100
			Нестерильный сорбент	1-2
Ультрадифузия	*	* *	-	0
Замещение плазмы перфузата	*	* *	Стерильный физраствор	20
Пироонеальный деализ	Кровь	* *	Стерильный диализат	20

Регулирующие среды подразделяются на искусственные и естественные:

Искусственные – сорбенты, обладающие ионообменными и сорбционными свойствами, диализирующий и физиологический растворы.

Примером естественной регулирующей среды является ультрафильтрат, удаляемый из регулируемой среды, а также кровь донора (человека или животного), которая используется в качестве диализата.

15.1. Принципиальные схемы процессов внепочечного очищения крови.

Диализ осуществляют массообменники (диализаторы), содержащие диализные мембраны, листовые или в виде полых волокон, с целью удаления из перфузата низкомолекулярных компонентов за счет разности концентраций этих компонентов в перфузате и диализате.

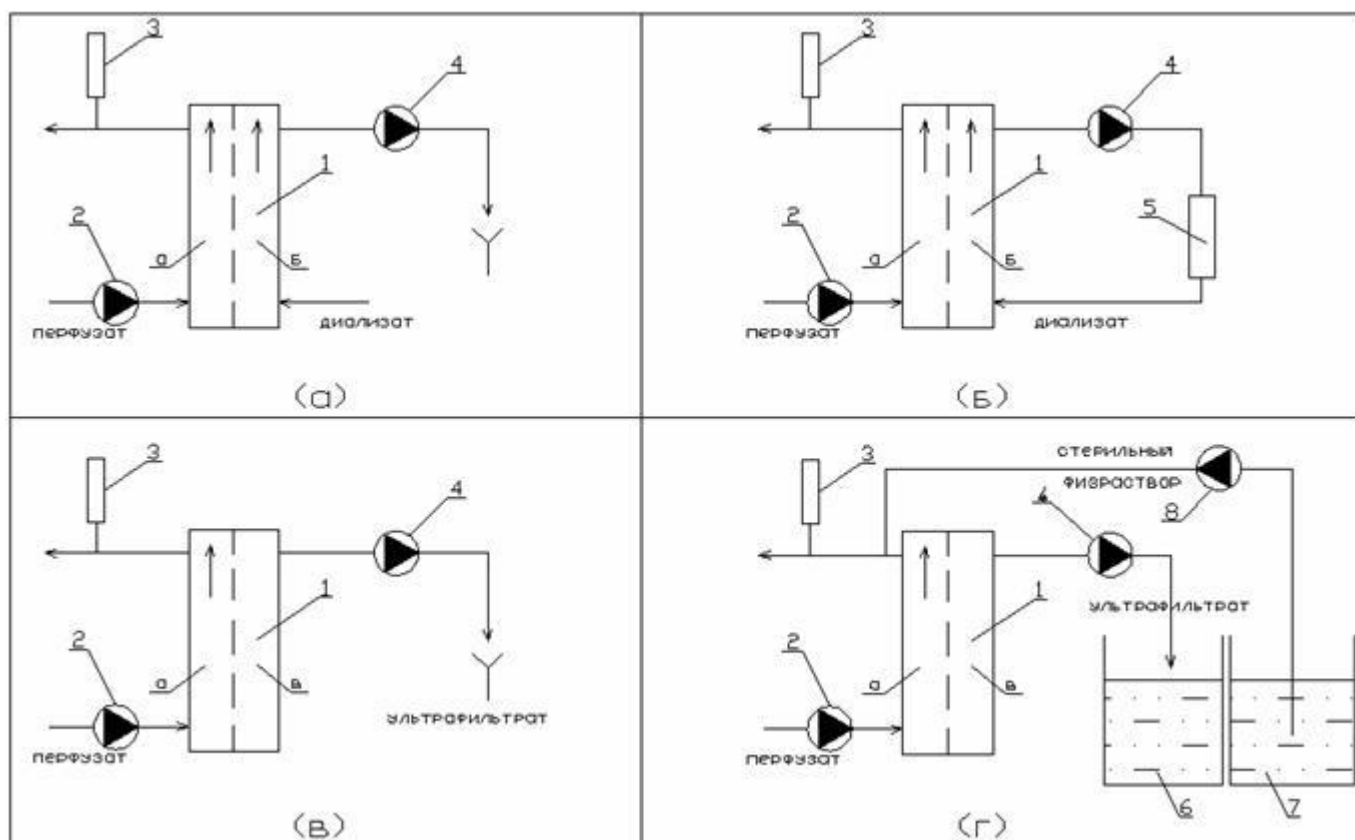


Рисунок 15.2. Схемы диализа (а), диализа с регенерацией диализата (б), ультрадиффузии (в) и замещение плазмы перфузата - плазмоферез (г)

Описание процесса:

Перфузат подается насосом (2) в полость (а), на выходе перфузата размещена ловушка воздуха (3). Диализат при помощи вакуумного насоса (4) перемещается через полость (в) диализатора (1).

Перенос низкомолекулярных компонентов из полости (а) в (б) осуществляется за счет градиента концентраций, ультрафильтрат переносится через мембрану за счет перепада давления.

За сеанс диализа удаляется 4-6 литров воды из крови больного.

Для снижения расхода диализата можно его регенерировать в сорбционном устройстве (5) (рис.б). Если необходимо из перфузата удалять не только низко-, но и высокомолекулярные компоненты используют ультрафильтрационную мембрану, а процесс (рис.в) называют ультрадиффузией.

Когда токсичное вещество содержится не только в виде низкомолекулярных, но и в виде высокомолекулярных компонентов для их удаления из перфузата, а также для замещения плазмы крови, используют массообменник с микрофильтрационной мембраной – гемофильтр. В таком процессе используется

частичное замещение плазмы крови физиологическим раствором или доноровской плазмой (7-рис.г), которая удаляется через микрофильтрационную мембрану.

Перитониальный диализ – стерильный диализат вводится в брюшную полость больного через специальную фистулу. Массообмен между диализатом и кровью осуществляется через естественные мембраны (ткани организма) и затем выводится из организма.

15.2. Мембраны для гемодиализа.

Полимерная полупроницаемая мембрана – основное функциональное звено аппарата «искусственная почка», непосредственно контролирующее состав крови пациента. Основным источником мембранных материалов, используемых в гемодиализаторах – регенерированная целлюлоза, получаемая по медно-аммиачному («Купрофан») и вискозному («Диацелл») методам, и ацетатцеллюлозная мембрана, сформированная путем введения порообразователей («Влацефан»).

В современных диализаторах используют 2 вида диализных мембран: целлюлозные и нецеллюлозные (синтетические). Диализные мембраны различают по рабочим характеристикам (клиренсы низкомолекулярных веществ и средних молекул, проницаемость для воды) и степени биосовместимости.

Целлюлозные мембраны.

Первые целлюлозные мембраны для гемодиализа были изготовлены из целлюлозы вискозным методом. Они получили название целлофановых мембран и с 1938 г. до начала семидесятых годов использовались для гемодиализа. Основные недостатки целлофановой мембраны: малая прочность и низкая проницаемость для воды.

С 1960 г. началось широкое применение купрофановых мембран. Купрофановые мембраны получают путем регенерации целлюлозы, отличаются большой прочностью и сравнительно высоким коэффициентом ультрафильтрации. Однако при контакте крови с купрофановой мембраной отмечают активацию систем комплемента и свертывания крови, угнетение клеточного иммунитета. В последние годы из модифицированной целлюлозы синтезированы мембрана гемофан и ацетатцеллюлозные мембраны. При изготовлении гемофана примерно 1% поверхности свободных гидроксильных групп замещены третичными аминогруппами. Гемофан, по сравнению с купрофаном, более прочная, высокопроницаемая и более биосовместимая мембрана. Однако у купрофана, ацетатцеллюлозы и гемофана клиренс β -2-микроглобулина ниже, чем у синтетических.

Синтетические (нецеллюлозные) мембраны.

Нецеллюлозные мембраны изготавливают синтетическим путем. Примером таких мембран служит полиакрилонитриловая мембрана. По характеристикам это прототип купрофановой мембраны. По сравнению с купрофаном полиакрилонитриловые мембраны обладают более высокой проницаемостью для воды, меньше активируют комплемент, более эффективно выводят средние молекулы и β -2-микроглобулин, но также нередко вызывают гиперкоагуляцию и усиленную секрецию.

Используют и другие нецеллюлозные высокопроницаемые и низкопроницаемые мембраны, изготовленные из синтетических полимеров. Это полисульфоновые, полиамидные и поливинилалкогольные мембраны. Их применяют не только для стандартного гемодиализа, так и для ультрадиффузии. Синтетические мембраны обладают свойством абсорбции средних молекул и низкомолекулярных белков, что может компенсировать недостаточную диффузию. Однако в связи с неселективностью абсорбции эти мембраны могут элиминировать из крови как токсические продукты, так и полезные компоненты и лекарства.

Выбор диализной мембраны в первую очередь основан на необходимых рабочих характеристиках, исходя из клинических особенностей почечной недостаточности и планируемого метода диализной терапии. На следующем этапе из наиболее подходящих по рабочим характеристикам диализных мембран выбирают наиболее биосовместимую. Биосовместимость — отсутствие патологической реакции при контакте крови с биоматериалами экстракорпорального контура кровообращения и компонентами диализирующего раствора. К факторам, влияющим на биосовместимость относятся: тип диализной мембраны, состав диализирующего раствора, вид диализного лечения, индивидуальные особенности больного (основное заболевания, аллергологический анамнез, срок лечения программным гемодиализом, возраст).

Таблица 15.3. Характеристики мембран для гемодиализа.

Показатели мембран	«Диацелл»	«Влацефан»	«Купрофан»
Толщина, мкм	15	15	15
Прочность при растяжении сухой мембраны, МПа	108,8	217,6	158,2
А) в продольном направлении	59,8	160,7	87,2
Б) в поперечном направлении			
Прочность при растяжении набухшей в воде МБ, МПа	9,8	46,0	23,5
А) в продольном направлении	10,8	28,4	13,6
Б) в поперечном направлении			

Удлинение сухой мембраны, %	16,0	20,3	14,8
А) в продольном направлении	10,9	28,4	37,9
Б) в поперечном направлении			
Удлинение набухшей в воде мембраны, %	27,2	28,9	21,7
А) в продольном направлении	36,9	51,3	64,0
Б) в поперечном направлении			

Таблица 15.4. Наиболее распространенные мембраны для гемодиализа.

Мембрана	Количество моделей
Купрофан	183
Ацетат целлюлозы	166
Гемофан	158
Полисульфон	112
Медноаммиачный шелк (тот же купрофан, только японский)	67

Из всех 861 модели 183 сделаны из купрофана. Второе и третье место соответственно занимают ацетат целлюлозы и гемофан и только далее следует полисульфон. Приведенный обзор доказывает, что в настоящее время нет ни мембраны, ни гемодиализатора, которые обладали бы достоверными преимуществами.

15.3. Типы диализаторов.

Существует два типа диализаторов (рис. 15.3.):

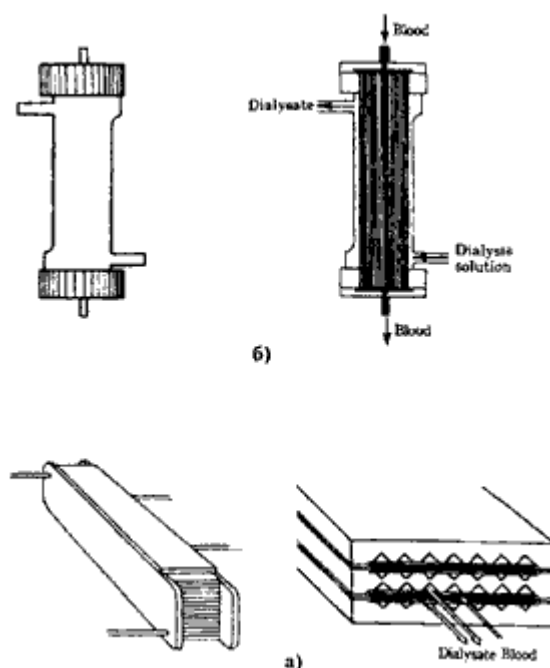


Рис. 15.3. Типы диализаторов: (а) пластинчатые и (б) капиллярные

Пластинчатый диализатор (рис. 15.3.-а) состоит из 25-35 пластин, между которыми укладывается по 2 листа полупроницаемой мембраны. Внутри между листами мембраны протекает кровь. Снаружи мембрану омывает диализный раствор. Пластины играют роль каркаса, который предупреждает разрыв мембраны: до 300-400 мм рт. ст. Площадь диализной мембраны составляет 0,23-1,0 м². Недостатки пластинчатого диализатора: для первоначального заполнения требуется большой объем крови (60-170 мл).

В капиллярном диализаторе (рис. 15.3.-б) мембрана представлена множеством полых волокон. Внутри капилляров проходит кровь, снаружи омывает диализирующий раствор. Преимущества капиллярного диализатора: линейный поток крови, низкое сопротивление крови, малый объем заполнения (35-75 мл), малая остаточная кровопотеря при прорыве мембраны, возможность полного отмывания и повторного использования.

В пластинчатом и капиллярном диализаторе для увеличения градиента концентрации кровь и диализирующая жидкость поступают в диализатор и оттекают от него по специальным магистралям в противоточном направлении.

16. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД.

Сточной водой, или сточной жидкостью, называется вода, использованная на бытовые или производственные нужды и получившая при этом загрязнения, изменяющие ее первоначальный состав или физические свойства. К сточным водам относят также загрязненные воды атмосферных осадков, воду от поливки улиц и мытья машин автотранспорта.

Основные показатели загрязненности сточных вод.

Для характеристики загрязненности сточных вод используют суммарные показатели, которые характеризуют определенные свойства воды без идентификации отдельных веществ.

Взвешенные вещества – количество примесей, которое задерживается на бумажном фильтре при фильтровании пробы.

Оседающие вещества – часть взвешенных веществ, оседающих на дно отстойного цилиндра за 2 часа отстаивания.

Сухой остаток – количество загрязнений, остающихся после выпаривания пробы при 105 °С.

Биохимическая потребность в кислороде (БПК) (BOD - Biochemical Oxygen Demand) – количество кислорода, потребляемое аэробными микроорганизмами в процессе жизнедеятельности для окисления органических веществ, содержащихся в сточной воде. Этот показатель характеризует содержание органики.

Химическая потребность в кислороде (ХПК) (COD - Chemical Oxygen Demand) - количество кислорода, необходимое для окисления углерода органических соединений, водорода, азота и серы, содержащихся в сточной воде.

Концентрация ионов водорода – выражается величиной рН (отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода). Среда считается кислой при $\text{pH} < 7$, и щелочной при $\text{pH} > 7$.

Коли-титр – наименьшее количество воды, в котором содержится 1 кишечная палочка рода *Escherichia Coli*. Этот показатель косвенно характеризует зараженность воды патогенными микроорганизмами.

16.1. Очистка сточных вод текстильной промышленности.

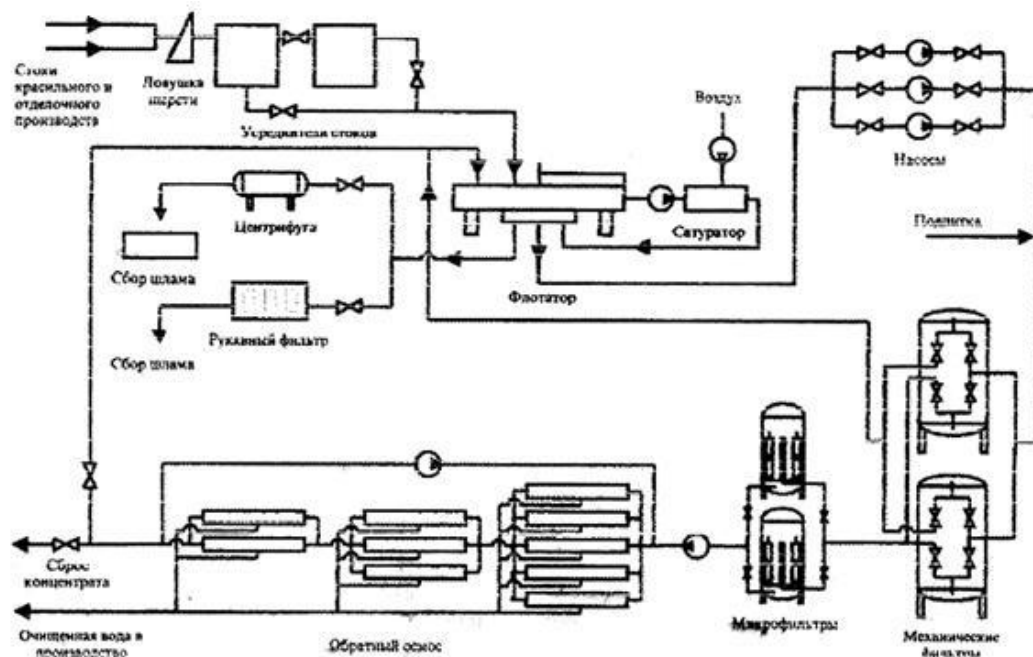


Рис. 16.1. Технологическая схема регенерации сточных вод Московской тонкосуконной фабрики имени Петра Алексеева

Сточные воды тонкосуконных предприятий образуются на всех стадиях производства, но наиболее опасными являются стоки, образующиеся в красильном цехе. Также очень опасными являются стоки, содержащие ПАВ после цехов мокрой отделки и полоскания. Все сточные воды производства направляются в канализационные коллекторы.

По объему потребления природной воды и сбросу сточных вод одно из ведущих мест занимают красильные и отделочные производства предприятий текстильной промышленности. Удельный расход природной воды, а соответственно сточных вод, в этих производствах составляет 70 – 400 м³ на тонну продукции. Поэтому стала актуальной задача разработки технологии, обеспечивающей возврат очищенных сточных вод в производство. Такая технология была реализована на Московской тонкосуконной фабрике им. П. Алексеева (рис. 16.1.).

16.2. Регенерация растворов технических моющих средств (ТМС).

В последнее время в ряде отраслей промышленности, в частности, в машиностроении и в приборостроении, для межоперационных промывок и обезжиривания поверхностей деталей стали широко применяться технические моющие средства (ТМС) на основе водных растворов поверхностно-активных веществ. Основной причиной замены использовавшихся ранее ТМС на основе органических растворителей явилось обеспечение требований пожарной безопасности.

Для обеспечения высоких требований к чистоте обрабатываемых поверхностей, в состав ТМС на основе водных растворов ПАВ включают различные органические и неорганические добавки с целью пассивации поверхностей деталей для предотвращения коррозии последних.

В результате применения водных растворов ТМС на основе ПАВ остро встала проблема очистки или утилизации использованных ТМС. В целях повышения качества отмывки поверхностей деталей в приборо- и машиностроении широко используются специальные ультразвуковые моечные ванны с акустическими излучателями. Из-за воздействия ультразвуковых волн частотой 16 – 18 кГц отработанные водные растворы ТМС представляют собой устойчивые микроэмульсии технических масел и микродисперсии загрязнений, отмытых с поверхности деталей. В результате ультразвукового воздействия, контакта с металлами и воздухом, влияния температуры и других факторов в водных растворах ТМС имеет место интенсивное окисление ПАВ.

В моющих растворах накапливаются асфальто-смолянистые соединения, частицы углерода, органические кислоты, соли металлов, а также частицы песка, металлическая пыль и стружка, волокнистые и обтирочные материалы. Основным недостатком используемых при очистке загрязненных ТМС традиционных методов – отстаивания, коагуляции, ионного обмена и др. является наличие в очищенной этими методами воде ПАВ с концентрацией около 10 – 20 мг/л и технических масел в виде устойчивых эмульсий. Дальнейшая биологическая очистка таких вод невозможна из-за отравления микроорганизмов, содержащихся в активном иле. При попадании сточных вод с концентрацией ПАВ 0,3 – 0,4 мг/л в естественные водоемы вода приобретает горький вкус и мыльный или керосиновый запах. Поверхностно-активные вещества замедляют процессы самоочищения природных вод, а также развитие водных и растительных организмов.

Подпитка

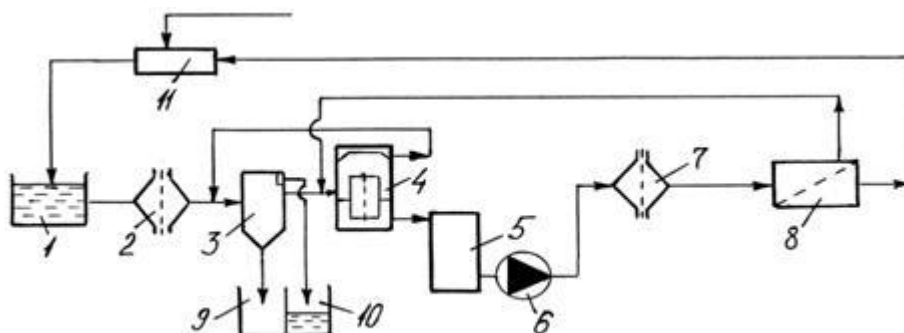


Рис. 16.2. Принципиальная технологическая схема регенерации водных растворов технических моющих средств: 1 - емкость для промывки и

обезжиривания деталей «ультразвуковая ванна»; 2 – фильтр грубой очистки; 3 – отстойник; 4 – электрофлотатор; 5 – промежуточная емкость; 6 – насос; 7 – микрофильтр; 8 – ультрафильтрационный мембранный аппарат; 9 и 10 – приемники шлама и нефтепродуктов, соответственно; 11 - смеситель.

Данная технологическая схема решает два основных вопроса:

- структурная организация методов очистки;
- организация рециклов.

Первые два этапа стадии предварительной очистки отработанных ТМС очевидны – это фильтр грубой очистки 2, предназначенный для удаления металлической стружки, частиц абразивных материалов и других крупных частиц, и отстойник 3. В отстойнике под действием гравитации осаждаются частицы с размером более 10 мкм, а также отделяются сравнительно крупные капли технических масел и других нефтепродуктов.

Выходящий из отстойника частично осветленный раствор ТМС представляет собой смесь устойчивых микроэмульсий и микродисперсий, образованных в промывной ванне в результате акустического (ультразвукового) воздействия.

На основании проведенных исследований была предложена принципиальная частичнозамкнутая технологическая схема регенерации отработанных моющих растворов ТМС. После стадии ультрафильтрации пермеат подается в смеситель 11 рис. 16.2., в котором осуществляется корректировка ингредиентов моющих растворов, а отходы в виде шлама и нефтепродуктов собираются в приемник 9 и 10, соответственно.