

ПРОИЗВОДСТВО УЛЬТРАЧИСТОЙ ВОДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ОБРАТНОГО ОСМОСА

В.И. Федоренко, И.Е. Кирякин^{)}, С.С. Бурковский^{**)}*

ВНИИ Пищевой Биотехнологии РАСХН

^{*)}Компания «California Industrial Technologies»

^{**)}ЗАО «Индустриальные системы водоподготовки»

Для производства ультрачистой воды, используемой в микроэлектронике и фармтехнологии, наиболее перспективными являются системы водоподготовки с 2-ступенчатым обратным осмосом, позволяющие получать технологическую воду с удельным сопротивлением до 2 Мом/см. В технологии 2-ступенчатого обратного осмоса применяются как ацетатцеллюлозные, так и полиамидные мембранные элементы. Основной мониторинг качества пермеата в установках обратного осмоса осуществляется кондуктометрически. Зависимость селективности мембран и точности кондуктометрического измерения от рН снижает достоверность оценки качества пермеата. Важным фактором мембранного процесса в производстве ультрачистой воды с кондуктометрическим измерением качества пермеата является концентрационное соотношение ионных групп, определяющих щелочность пермеата. Растворенная углекислота практически не задерживается мембранами, проходя в зону пермеата, где взаимодействует с молекулами воды, образуя угольную кислоту, которая диссоциирует на ион водорода и бикарбонат - ион и далее на ион водорода и карбонат - ион. Это вносит существенные искажения при измерении удельной электропроводности пермеата, поэтому углекислоту необходимо предварительно перевести в бикарбонат и карбонат ионы, регулируя рН потока исходной воды. Обычно коррекция рН производится инжектированием раствора кислоты в линию исходной воды для предотвращения карбонатного загрязнения 1-й ступени обратного осмоса. Более трудной является коррекция рН щелочным раствором в линии пермеата 1-й ступени перед его подачей на 2-ю ступень обратного осмоса, т.к. низкое солесодержание пермеата 1-й ступени вносит значительную погрешность при измерении его рН. Если химическая коррекция рН не целесообразна, то растворенная углекислота и соответствующая часть щелочности могут быть снижены дегазацией. Наиболее эффективным является сочетание кислотного снижения рН с последующей дегазацией, т.к. при этом большая часть щелочности преобразуется в углекислоту и отдувается потоком воздуха. Производные аммиака также вносят искажения при измерении удельной электропроводности пермеата. В производстве ультрачистой воды особое внимание уделяется контролю уровня микробного загрязнения системы водоподготовки. Для более достоверного подбора мембранных элементов 1-й и 2-й ступени обратного осмоса были проведены экспериментальные исследования четырех типов рулонных элементов на полиамидных мембранах, по результатам которых была спроектирована система водоподготовки с 2-ступенчатым обратным осмосом производительностью 5,5 м³/час с мембранными элементами Seahan ESPA – 1 на 1-й ступени и Seahan CPA – 2 на 2-й ступени. Невзирая на малую минерализацию исходной воды на 2-й ступени, эксплуатация установки обратного осмоса при конверсии 2-й ступени более 80% оказалась неэффективной, т.к. сильно ухудшилось качество пермеата. Конверсия 2-й ступени оказывает влияние на качество конечного продукта намного сильнее, чем конверсия 1-й ступени. Оптимальный интервал конверсии для 1-й ступени 80 %, для 2-й ступени 75%. Концентрат 2-й ступени подавался на вход 1-й ступени, т.к. имел более низкую удельную электропроводность, чем исходная вода.

Ключевые слова: ультрачистая вода, проводимость, удельное сопротивление, рН, санитизация, обратный осмос.

Two-pass reverse osmosis systems have become most perspective in ultrapure water production in biopharm - and semiconductor industries, as they can reach as high as 2.0 Mом/cm of product water conductivity. Both CA (cellulose acetate) and PA (polyamide) type membrane are being used in two-pass RO systems. Most methods of product quality control in RO systems arte based on product water conductivity. Dependency of both membrane selectivity and conductivity-based methods of analysis on pH reduces reliability of permeate quality control. Ratio of all ionic groups, which contribute to alkalinity of permeate, is an important factor of membrane ultrapure water production. Dissolved CO₂ is practically not retained by membrane and penetrates into permeate zone and reacts with water forming carbonic acid, which in turn dissociates into hydrogen ion and bicarbonate, and further into hydrogen ion and carbonate. It causes significant distortion of permeate conductivity measurement, so it is necessary to convert carbonic acid into carbonate and bicarbonate ions by changing pH of feed water. In order to

prevent carbonate scaling on first-pass membranes, pH of feed water is generally reduced by injection of a mineral acid. PH adjustment of the 1st pass permeate before transferring to the 2nd pass appears more complicated due to low salt content, that causes wide-range deviations of pH measurement. If chemical correction of pH is not feasible, then dissolved carbonic acid may be removed by degasification, and a proportional amount of alkalinity will be removed accordingly. Chemical adjustment followed by degasification proves to be most effective, as large portion of alkalinity is transformed to carbon dioxide and vented out by air. Ammonia-based compounds also affect conductivity measurement of permeate. Biofouling is one of the most important factors of ultrapure water production. To evaluate a reliable way of selecting elements, a study was conducted on 4 spiral-wound PA membrane elements. Based on the results of this study, a 5.5 cu m per hour two-pass RO system was designed and manufactured. Elements implemented: 1st pass: Saehan ESPA-1; 2nd pass: Saehan CPA-2. In spite of low salt content of the 2nd pass feed water, recovery of 80% proved to be ineffective due to intensive decrease of rejection. Recovery of the 2nd pass appeared to have much stronger effect on quality of the final product, than recovery of the 1st pass. An optimum recovery rate proved to be as follows: 1st pass – 80%, 2nd pass – 75%. Concentrate of the 2nd pass was recycled into 1st pass feed, as it had lower conductivity than feed water.

Key words: ultrapure water, conductivity, specific resistance, pH, санитизация, pH, sanitization. two-pass reverse osmosis.

1. Введение

Последние достижения в производстве микроэлектроники стали возможными благодаря миниатюризации полупроводниковых элементов и значительному повышению их удельной плотности в интегральных микросхемах. В настоящее время размеры полупроводников исчисляются в нано-метровом диапазоне и каждые два года плотность их размещения в микросхемах повышается в два раза. Очевидно, что уже в ближайшем будущем размеры полупроводников станут сравнимыми с размерами атомов. Для их производства требуется ультрачистая технологическая вода, очищенная настолько близко к теоретическому пределу (18,3 Мом/см), насколько позволяют самые современные технологии водоподготовки. Электронная промышленность предъявляет самые жесткие требования к очистке воды, так что удельное сопротивление 18,1 Мом/см является обязательным технологическим параметром. В биотехнологии и производстве фармпрепаратов требования к ионному составу очищенной воды менее жесткие, однако необходимость максимального удаления пирогенов и эндотоксинов также определяет применение самых передовых технологий водоподготовки. Технологические требования к качеству воды для этих производств имеют общую тенденцию к максимальному удалению из воды всех примесей, и регламентируются в США ASTM (Electronic Grade Water Guidelines) и SEMI (Semiconductor Equipment and Materials Institute), USP23 (United States Pharmacopeia 23),

статья 1231 "Вода для фармацевтических целей", а в России Фармокопеей ФС 42 2619-97 «Вода очищенная» и ФС42 2620-97 «Вода инъекционная». В соответствии с рекомендациями USP23, уровень микробного загрязнения исходной воды не должен превышать 500 колоний/мл. Требования к очищенной воде United States Pharmacopeia 23 приведены в табл. 1.

В технологической практике требования к воде стараются обеспечить с запасом, особенно по таким параметрам, как удельное сопротивление, ТОС, бактериальная обсемененность, наличие пирогенов.

2. Технология 2-ступенчатого обратного осмоса

Наиболее перспективными для данных производств являются мембранные системы водоподготовки (МСВ) с 2-ступенчатым обратным осмосом (RO), позволяющие получать технологическую воду с удельным сопротивлением до 2 Мом/см. Эффективность мембранного процесса зависит от величины TDS, pH, жесткости, щелочности и соотношения микроэлементов в потоке исходной воды, ее SDI и LSI - индексов, величин коллоидов и ступенчатого RO применяются как ацетатцеллюлозные (АС), так и полиамидные (РА) мембранные элементы. Селективные свойства РА мембран определяются поверхностным зарядом, величина и полярность которого зависят от pH. В изоэлектрической точке мембрана не обладает поверхностным зарядом, т.е. электронейтральна. При pH близком к 7 РА

Таблица 1. Требования к очищенной воде United States Pharmacopeia 23.

№	Параметр	Ед. изм	Очищенная вода (PW)	Вода для инъекций (WFI)
1.	pH		5,0-7,0	5,0-7,0
2.	Удельная электропроводность	Мксм/см	<1,3	<1,3
3.	Удельное сопротивление	Мом/см	>0,8	>0,8
4.	(ТОС) Суммарный органический углерод	мг/л	<0,5	<0,5
5.	Бактериальная обсемененность	Колоний/мл	<100,0	<0,1
6.	Хлориды	мг/л	<0,5	<0,5
7.	Сульфаты	мг/л	<1,0	<1,0
8.	Аммоний	мг/л	<0,1	<0,1
9.	Кальций	мг/л	<1,0	<1,0
10.	Тяжелые металлы	мг/л	<0,1	<0,1
11.	(TDS)Сухой остаток	мг/л	<10	<10
12.	Пирогены и эндотоксины, EU/ml		Не лимитируются	<0,25

мембраны заряжены отрицательно. Чем выше pH водного раствора и плотность карбоксильных групп в поверхностном слое мембраны, тем выше ее селективность по слабодиссоциирующим органическим компонентам, соединениям кремния и бора. При снижении pH ниже изоэлектрической точки (pH 4 – 5) поверхность PA мембраны заряжается положительно. При этом величина поверхностного заряда определяется плотностью аминных групп на поверхности мембраны. Экспериментально установлено [1], что зависимость селективности PA мембран от pH хорошо коррелируется с зависимостью pH от щелочности исходной воды.

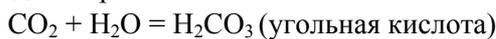
АС - мембраны могут эксплуатироваться при содержании остаточного хлора в потоке исходной воды до 2,0 мг/л, PA - мембраны менее 0,1 мг/л. АС - мембраны допускают кратковременное (до 1 минуты) дозирование до 20 мг/л активного хлора. Кроме того, АС мембрана - электронейтральна, что ухудшает условия для образования и закрепления на ее поверхности биопленки и частиц органического происхождения. Стоимость АС элементов на 40-50 % ниже PA, но удельные энергозатраты в 5-6 раз выше. Сочетание АС/АС обычно применяется в RO системах работающих при повышенном содержании активного хлора. Данная технология гарантирует высокое качество очистки воды при низких эксплуатационных затратах. Однако она требует непрерывного контроля TDS рецикла

концентрата 2-й ступени RO, чтобы не превысить TDS потока исходной воды. Такая проблема возникает, когда АС элементы начинают снижать свою селективность или когда превышен уровень конверсии (более 80%). Там, где на первое место выходят вопросы надежности технологии, применяется сочетание АС на 1-й ступени и PA на 2-ступени RO. При этом используется высокая селективность АС мембран по органическим веществам и микрофлоре и высокая селективность PA мембран по минеральным веществам. В последнее время наибольшее распространение получила схема комплектации RO систем PA/PA мембранными элементами. Это несколько удорожает процесс, но и обеспечивает его максимальную надежность и более низкий TDS пермеата 2-й ступени RO, что особенно важно при его последующей деионизации.

2.1. Контроль качества пермеата. Мониторинг качества очистки воды - довольно трудоемкий и дорогостоящий процесс, однако высокая технологическая эффективность МСВ значительно перекрывает эти издержки. Глубина деминерализации пермеата определяется по его удельной электропроводности или сопротивлению, которые зависят от содержания растворенной угольной кислоты, аммиака и величины pH. При фиксированных значениях температуры и давления степень диссоциации угольной кислоты зависит от величины pH. При pH меньше 4,3 молекулы угольной кислоты нахо-

дятся в недиссоциированной форме, при pH 6,38 угольная кислота находится в равновесии с ионами водорода и бикарбоната. При pH 8,3 вся угольная кислота находится в виде бикарбоната. При pH более 8,3 бикарбонат - ион диссоциирует на ион водорода и карбонат - ион. Удельная электропроводность пермеата самая низкая при pH > 8,3, когда CO₂ находится в форме ионов бикарбоната и карбоната, которые хорошо задерживаются RO мембранами.

Важным фактором мембранного процесса в производстве ультрачистой воды с кондуктометрическим измерением качества пермеата является концентрационное соотношение ионных групп, определяющих щелочность пермеата. Растворенная CO₂ практически не задерживается мембранами, проходя в зону пермеата, где взаимодействует с молекулами воды, образуя угольную кислоту, которая диссоциирует на ион водорода и бикарбонат - ион и далее на ион водорода и карбонат - ион.



$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H} + \text{HCO}_3^-$ (бикарбонат ион), при PKa = 6,38

$\text{HCO}_3^- = \text{H} + \text{CO}_3^{2-}$ (карбонат ион), при PKa = 10,37

Это вносит существенные искажения при измерении электропроводности пермеата, рис. 1, поэтому CO₂ необходимо предварительно перевести в бикарбонат и карбонат ионы, регулируя pH в потоке исходной воды. Бикарбонаты и карбонаты в сочетании с хорошо растворимыми катионами Na⁺ и K⁺ (катионы Ca²⁺; Mg²⁺; Ba²⁺; Sr²⁺ мало растворимы в воде и быстро осаждаются, поэтому их отделяют на стадии (предподготовки) хорошо задерживаются RO - мембранами: более 98 % бикарбонатов и карбонатов задерживаются еще на 1-й ступени RO. Для предотвращения карбонатного загрязнения 1-й ступени RO проводится коррекция pH инжектированием раствора H₂SO₄ в линию исходной воды. Более трудной является коррекция pH раствором NaOH в линии пермеата 1-й ступени перед его подачей на 2-ю ступень RO, т.к. низкий TDS пермеата 1-й ступени вносит значительную погрешность при измерении его pH. Увеличение pH требует умягчения исходной воды для предотвращения образования карбонатных осадков на мембранах. Если химическая коррекция pH исходной воды не целесообразна,

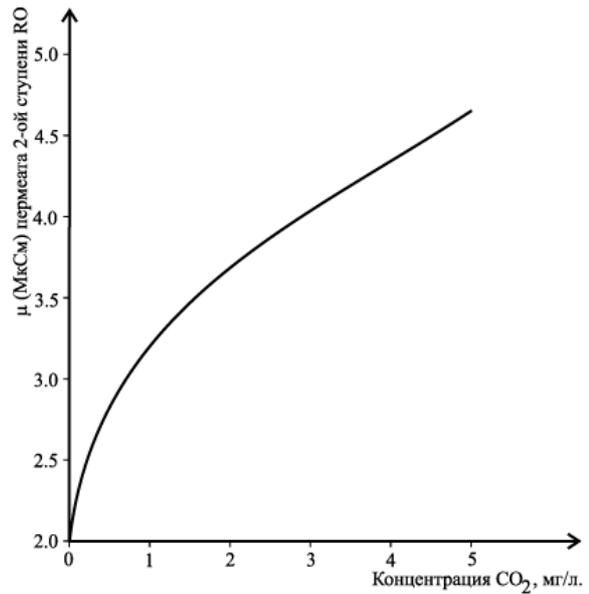


Рис.1. Искажения, вносимые CO₂ при измерении электропроводности пермеата (μ, МкСм) 2-ой ступени RO. Исходная вода – пермеат 1-ой ступени RO. μ = 125 МкСм. pH 7,0. T= 18^oC.

то растворенная CO₂ и соответствующая часть щелочности может быть снижена дегазацией. Наиболее эффективным является сочетание кислотного снижения pH с последующей дегазацией, т.к. при этом большая часть щелочности преобразуется в CO₂ и отдувается потоком воздуха. Блок дегазации может быть расположен или перед 1-й ступенью RO, или между 1-й и 2-й. После дегазации щелочность в пермеате 2-й ступени RO будет находиться в новом равновесии с H₂CO₃; HCO₃⁻ и CO₃²⁻ в соответствии с величиной pH.

Производные аммиака также вносят свои коррективы при измерении удельной электропроводности пермеата. Как правило, в исходной воде аммиак присутствует в виде хлораминатов или органических соединений. Аммиак может появиться после первичной обработки исходной воды гипохлоритом или после дезинфекции фильтров блока предподготовки. В щелочной среде аммиак находится преимущественно в молекулярной форме, а в нейтральной и кислой – в ионной. На рис. 2 приводится диаграмма состояния аммиака в зависимости от pH [1]. Аммиак может проходить через мембрану как в молекулярной (NH₃), так и ионной (NH₄⁺) форме, в основном в виде гидроокиси аммония (NH₄OH), особенно если применяется коррекция pH раствором NaOH. Удельная электропроводность

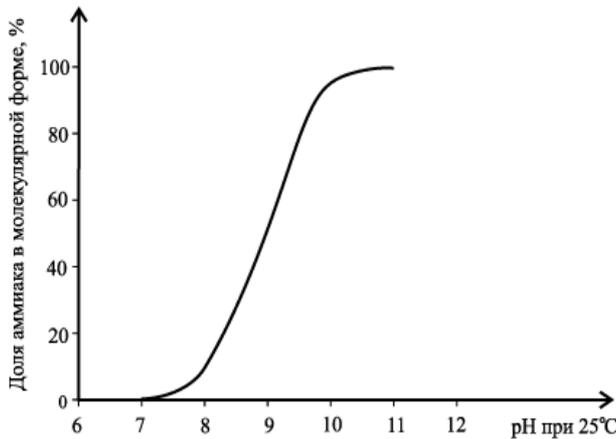


Рис.2. Ионизация аммиака - как функция pH раствора.

эквивалентного раствора NH_4OH меньше, чем карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, поэтому электропроводность пермеата 2-й ступени RO зачастую бывает меньше, чем в накопительном резервуаре или в линии раздачи, при этом значение pH также будет более низким. Это изменение электропроводности происходит в результате поглощения CO_2 из воздуха. Если для удаления CO_2 в поток исходной воды, содержащей аммиак, инжектируется раствор NaOH , то необходимо осуществлять мониторинг pH потока, чтобы не допустить попадания молекулярного аммиака в зону пермеата.

Зависимость селективности РА мембран от pH водного раствора также снижает точность кондуктометрического измерения качества пермеата. При pH 6,5 -7 искажений в измерении не наблюдается, но при pH <8,3 эти искажения могут стать недопустимо большими, рис. 3. Пороговое значение pH, при котором начинается искажение в измерении удельной электропроводности, специфично для каждого типа мембран.

2.2. Контроль микробного загрязнения. В производстве ультрачистой воды особое внимание уделяется контролю уровня микробного загрязнения системы водоподготовки. В случае повышенного микробного загрязнения исходной воды, необходимо определить содержание в ней остаточного активного хлора и скорректировать его в соответствии с базовым микробным индексом (500 колоний/мл). Этот контроль должен проводиться не реже 4-х раз в год, чтобы выявить сезонные изменения. В сети коммунального водоснабжения обычно содержится от 0,1 до 1,0 мг/л свободного хлора - этого вполне

достаточно, чтобы не превышать базовый микробный индекс. Характерный размер колонии микрофлоры ~ 0,1 – 0,2 мм. Большинство, находящихся в воде бактерий, выделяют слизь, содержащую полисахариды (glycocalyx), которая помогает им прикрепляться к поверхности мембран, образуя биопленку – наиболее устойчивую форму их среды обитания. Строительным материалом, из которого микроорганизмы создают стабильную биопленку, являются микро-частицы органических и минеральных загрязнений, инактивированные клетки, а также продукты их метаболизма. Биопленка служит для защиты колонии микрофлоры от внешнего воздействия, а также для захвата питательных веществ из потока воды. Размеры, разветвленность и устойчивость к дезинфектантам колоний микрофлоры возрастают в пределах этой биопленки. Кроме того, к слою слизи прилипают колонии микрофлоры, а также питательные вещества из потока воды; она оказывает защитное действие, препятствуя проникновению молекул дезинфектанта. Рост бактерий происходит быстрее в прикрепленном состоянии, чем в потоке воды. Быстрее всего они растут в застойных зонах, ламинарном подслое на шероховатых поверхностях и щелях запорной арматуры, датчиков и исполнительных устройств КИП и А. Именно эти зоны труднее всего дезинфицировать из-за трудности доступа к ним дезинфектанта. Время формирования биопленки в таких

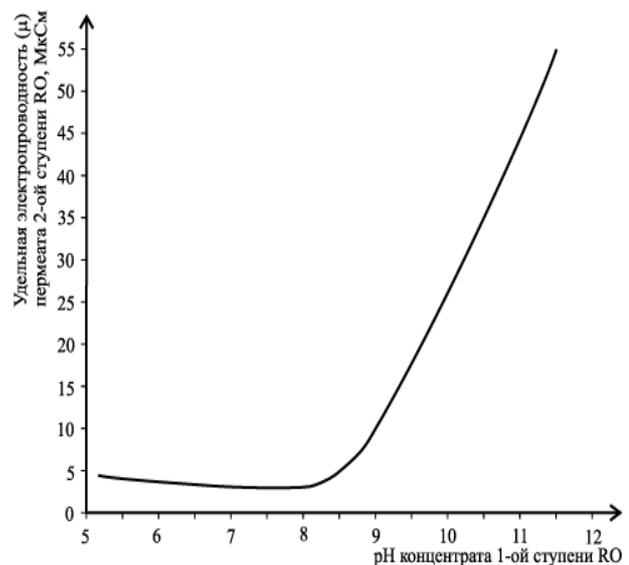


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности пермеата от pH раствора над мембраной. Исходная вода $\mu = 416$ МкСм. pH 7,3.

зонах не превышает 48 часов. Снижению уровня микробного загрязнения способствует минимизация доступа питательных веществ, исключение застойных зон, контроль за содержанием дезинфектанта в потоке. Если при дезинфекции биопленка не удаляется полностью, то она становится источником повторного заражения. Мембранные элементы обладают развитой фильтрующей поверхностью ($\sim 32 \text{ м}^2$ на $1 \text{ м}^3/\text{час}$ пермеата), поэтому они особенно подвержены биозагрязнению. Кроме того, в процессе эксплуатации поток исходной воды, проходя по каналам мембранных фильтроэлементов, обогащается растворенными веществами, которые являются питательной средой для микрофлоры. Поэтому загрязнение мембран минеральными и коллоидными осадками всегда усугубляется ростом микробного загрязнения. Чтобы не допустить этого, эксплуатационные параметры должны быть рассчитаны так, чтобы коэффициент концентрационной поляризации не превышал $R=1,13$, а LSI - индекс имел отрицательное значение /2/.

При проектировании RO – систем для ультрачистой воды должны применяться материалы и комплектующие изделия только индустриального дизайна, который определяет следующие требования к трубопроводным сборкам: класс чистоты внутренних поверхностей должен соответствовать $Ra < 1,25$; длина участка возможной застойной зоны не должна превышать 3 - кратной величины диаметра трубы. Конструкция и типоразмеры корпусов – разделителей и трубопроводов должны обеспечивать турбулентность потока, а также соответствующие углы наклона для полного стока воды после остановки системы. При проведении регенерационных и дезинфекционных промывок соответствующие растворы должны также полностью уходить в линию дренажа. Внутренние поверхности корпусов разделителей, в которых циркулируют данные растворы, должны быть выполнены из полированной коррозионностойкой стали с $Ra 0,65$. Не допускается наличие застойных зон, шероховатых внутренних поверхностей, технологических щелей, резьбовых витков и открытых уплотнительных соединений. Целиковые участки трубопроводов должны комплектоваться быстросъемными соединительными узлами, обеспечивающими быстроту и легкость

монтажа для последующей чистки и санитизации. Трубопроводы не контактирующие с пермеатом (подача исходной воды и сброс концентрата) могут выполняться из полированного поливинилхлорида (PVC), если по Регламенту не предусмотрена санитизация острым паром. Санитизация горячей водой при низком давлении возможна и в PVC - комплектации. Конструкция мембранных элементов также должна исключать наличие застойных зон. Мембранный элемент должен иметь жесткий стеклопластиковый каркас (FRP). Механические и микробиологические загрязнения, образующиеся во время промывки и санитизации мембранного контура, должны свободно выводиться из мембранных элементов. Зазор между корпусом - разделителем и FRP – каркасом должен быть минимальным и в нем не должны образовываться застойные зоны. Наиболее эффективными являются мембранные элементы типа Full-Fit без жесткого FRP -каркаса и торцевых адаптеров. После монтажа в мембранном контуре эти элементы набухают, полностью заполняя внутренний объем корпусов - разделителей и исключая возможность образование застойных зон. Запорная и регулирующая арматура, датчики КИП также должны быть выполнены в санисполнении. Безусловно, эти требования увеличивают стоимость RO – системы, но они же определяют ее надежность и класс.

3. Технологические особенности эксплуатации мембранных систем водоподготовки.

В состав MCB могут входить следующие технологические блоки: многослойные фильтры для удаления соединений железа и осветления исходной воды; фильтры – умягчители; карбоновые фильтры или блок дозирования бисульфита (HSO_3^-) для удаления активного хлора; блок дегазации; блок дозирования кислоты и щелочи для коррекции pH; барьерный фильтр с рейтингом 5-10 мкм; RO – система; блок рециркуляции пермеата с нагреванием до 95°C или озонированием. В качестве зернистой засыпки многослойных фильтров применяют гравий, кварцевый песок, рубиновый гарнет, гидроантрацит, шунгит, бирм, гринсанд и другие зернистые материалы. Бирм и гринсанд удаляют соединения железа, гидроантрацит задерживает

органические загрязнения, разгружая слой глинсада и повышая его эффективность. Гарнет является структурообразующим зернистым материалом. Эти фильтрующие слои обеспечивают глубину очистки 10 -20 мкм. Если концентрация активного хлора в исходной воде не превышает 0,1 мг/л, целесообразно предусмотреть ее дополнительное хлорирование перед многослойными фильтрами с целью их санитизации и окисления 2-валентного железа. Это повышает эффективность отделения частиц гидрооксида железа на фильтрующих слоях, а также улучшает условия эксплуатации и обратной промывки многослойных фильтров, т.к. зернистая засыпка эксплуатируется в окисленной среде. Хлорирование осуществляется раствором гипохлорита натрия из расчета 1,0 -1,4 мг/л свободного хлора в потоке исходной воды. Это обеспечивает уровень остаточного хлора на входе в 1-ю ступень RO 0,5 - 0,6 мг/л.

3.1. Дехлорирование. Удаление остаточного активного хлора осуществляется либо фильтрованием через слой активного угля в карбоновых фильтрах, либо дозированием раствора бисульфита натрия в поток воды после многослойного фильтра. После дозирования в поток воды, бисульфит окисляется до сульфатов (SO_4^{2-}), а хлорин – ионы восстанавливаются до хлоридов, которые более, чем 99,5% задерживаются RO. При прохождении потока исходной воды, содержащей 1,0 – 1,5 мг/л активного хлора, через многослойные фильтры, умягчители, блок дегазации, 1-ю ступень RO с АС мембранными элементами его концентрация снижается до уровня менее 0,1 мг/л, что не представляет опасности для РА мембранных элементов 2-й ступени RO. Поэтому дозирование метабисульфита применяется скорее как фактор повышения эксплуатационной надежности. Применение бисульфита позволяет достичь технологических результатов сопоставимых с фильтрованием на активном угле, но при меньших капитальных и эксплуатационных затратах. Карбоновые фильтры эффективно удаляют активный хлор и органические соединения, однако способствуют росту микробного загрязнения, величина которого обычно удваивается в течение суток. Поэтому Регламент их эксплуатации предусматривает санитизацию горячей водой или острым

паром не реже 1-го раза в неделю, а в некоторых случаях ежедневно.

3.2. Умягчение. Для защиты RO-системы от загрязнения карбонатными осадками применяется Na^+ - катионитное умягчение исходной воды. Кислотная коррекция pH - менее предпочтительный способ предотвращения осадкообразования на RO-мембранах, т.к. разлагая бикарбонаты до угольной кислоты, увеличивает содержание CO_2 в исходной воде. Свободно проходя через RO-мембраны, CO_2 вновь взаимодействует с молекулами воды, образуя бикарбонат-ионы и увеличивая удельную электропроводность пермеата. Кроме того, 2-ступенчатый RO-процесс, снижая величину соотношения Щелочность / CO_2 , естественным путем снижает pH пермеата до требуемой величины pH 5-7.

3.3. Дегазация. Для удаления из потока воды растворенной CO_2 , проводится щелочная коррекция pH, чтобы перевести растворенную CO_2 в бикарбонат-ионы, которые более, чем на 99,7% задерживаются 2-ступенчатым RO. Этот технологический прием позволяет получить пермеат с удельной электропроводностью <1,3 Мсм/см. Вместо коррекции pH щелочью может применяться дегазация потока исходной воды. Эффективность процесса дегазации возрастает при низких pH, когда бикарбонаты распадаются до двуокиси углерода и воды. Если блок дегазации планируется использовать до RO системы, то он должен быть смонтирован после узла дозирования кислоты. Более целесообразно использовать блок дегазации после 1й – ступени RO, т.к. селективность мембран по бикарбонатам высокая, а двуокись углерода практически не задерживается, поэтому pH пермеата ниже, чем pH подкисленного потока исходной воды. Снижение pH также изменяет соотношение Щелочность / CO_2 в пермеате в сторону увеличения CO_2 . Кроме того, поток пермеата меньше потока исходной воды, поэтому блок дегазации так же будет меньше. Обычно блок дегазации размещают между 1-й и 2-й ступенями RO, что позволяет совместить преимущество низкого pH пермеата 1й - ступени (более полное удаление CO_2) с увеличением pH и бикарбонатов в потоке исходной воды 2-й ступени (более глубокая деминерализация). Кроме того, колонна блока

дегазации выполняет функцию накопителя, что делает данную схему более гибкой в управлении. Эффективность процесса принудительной дегазации снижается при снижении температуры воды. Подача воздуха в блок дегазации должна осуществляться через обеспложивающий фильтр, чтобы свести к минимуму микробное загрязнение 2-й ступени RO.

3.4. Мембранная деминерализация. После дехлорирования и реагентного регулирования pH или дегазации, вода подается на RO - систему, которая селективно удаляет растворенные вещества. Конверсия и удельная производительность мембранного контура 2-й ступени выше, чем 1-й, т.к. качество исходной воды (пермеат 1-й ступени) намного выше качества воды поступающей на RO -систему. В процессе эксплуатации конверсия 2-й ступени RO составляет в среднем 80%, и хотя соотношение потоков при конверсии 90% было бы более эффективным, загрязнение мембранного контура 2-й ступени RO становится более интенсивным. Так, что частота регенерационных промывок при конверсии 90% в 3-4 раза выше, чем при конверсии 80%. Средняя конверсия 2-ступенчатой RO системы составляет 72 - 75%. Применение ингибиторов осадкообразования в RO системе нецелесообразно, т.к. они эффективны только при высоком pH на всех этапах RO процесса, что приведет к росту CO_2 в пермеате 2-й ступени RO. При высоком содержании SiO_2 в исходной воде может создаваться ситуация, когда TDS концентрата 2-й ступени будет значительно ниже, чем TDS исходной воды, но при этом концентрация SiO_2 будет выше, чем в исходной воде. В такой ситуации необходимо либо отказаться от рецикла, либо снизить конверсию, соответственно и концентрацию SiO_2 в потоке исходной воды 2-й ступени RO.

При правильной эксплуатации пермеат 2-й ступени фактически стерилен, однако RO-система не может гарантировать его полную стерильность, в основном из-за вторичного обсеменения, поэтому очищенную воду необходимо либо сразу использовать, либо направлять в накопительный резервуар, с распределительной системой трубопроводов, допускающей управление микробным ростом. Уровень микробного загрязнения должен контролироваться

как в пермеате, так и в концентрате. Правильно спроектированная и эксплуатируемая RO - система должна обеспечивать удаление микрофлоры на 99.9 %. Если уровень микробного загрязнения в пермеате выше, чем в исходной воде – это означает, что мембранный контур сильно инфицирован, а на мембранах сформировалась биопленка. Существуют два технологических решения по управлению микробным ростом в системе хранения и распределении очищенной воды: подогрев пермеата до $80 - 85^\circ\text{C}$ и озонирование. Преимуществом озонирования является снижение величины TOC до уровня требований USP 23 и ниже, а также более низкие капзатраты и эксплуатационные расходы. Остаточный озон легко удаляется восстановлением до O_2 ультрафиолетовым светом с длиной волны 254-нанометра. Чтобы минимизировать рост бактерий RO - система должна эксплуатироваться непрерывно. При заполнении накопительных резервуаров система должна эксплуатироваться по схеме рециркуляции пермеата. Это исключает возможность застоя и нарастания микробного загрязнения.

Большинство химических растворов, применяемых в технологической схеме с 2-ступенчатым RO, не способствуют микробному росту. Растворы кислот и щелочей, инжектируемые для коррекции pH, а также высокое осмотическое давление в примембранной зоне подавляют рост микрофлоры. Однако, бисульфит и другие восстановители, которые используются для удаления хлора, могут косвенно способствовать микробному росту. Поэтому необходимо проводить регулярный контроль микробного загрязнения на всех стадиях технологического процесса: в исходной воде, после многослойного и карбонового фильтров, в линии умягченной воды, после 1-й и 2-й ступени RO и в каждой точке потребления. Конкретные пределы уровня микробного загрязнения должны быть установлены для каждой точки отбора проб. (табл. 2)

4. Санитизация МСВ.

Промывка многослойного фильтра обратным током воды способствует снижению уровня микробного загрязнения. Однако если в промывочном потоке наблюдается сильное микробное загрязнение, необходимо провести сани-

Таблица 2. Рекомендуемые предельные уровни микробного загрязнения.

Точка отбора пробы	Верхний предел, Кол/мл	Оптимальный Уровень, Кол/мл
Исходная вода (горводопровод)	500	300
После многослойного фильтра	500	300
После умягчения	500	300
После карбонового фильтра или дозирования метабисульфита	500	300
Вход в РО – систему	500	300
Пермеат 1- ступени	100	75
Пермеат 2- ступени	75	50
В точках использования	100	50

тизацию многослойного фильтра по следующей схеме:

- Остановить процесс, слить воду через дренажный клапан и затем закрыть его. Приготовить раствор гипохлорита, содержащий 200 – 2000 мг/л активного хлора. Включить на блоке управления режим медленной промывки и закачать в многослойный фильтр раствор гипохлорита, пока в дренажной линии не появится вода с остаточным хлором. Остановить процесс на 3 – 8 часов. Включить на блоке управления полный цикл обратной промывки. Завершающую медленную промывку проводить до исчезновения хлорного запаха (менее 1 мг/л).
- Промыть многослойный фильтр потоком горячей воды 80 - 85⁰С в течение 45 – 60 мин, или продуть острым паром 120⁰С в течение 20 – 30 мин. Этот вариант санитизации возможен только при соответствии конструкционных материалов многослойного фильтра и его обвязки.

Фильтры умягчители нуждаются в санитизации только в тех случаях, когда уровень микробного загрязнения в потоке умягченной воды становится выше нормативного. Полиамидная матрица ионообменной смолы разрушается активным хлором, поэтому каждый цикл санитизации сопряжен с потерей 3 – 4% засыпки ионита. Перед санитизацией необходимо провести цикл регенерации, чтобы перевести

смолу в Na⁺ форму. Санитизацию фильтров умягчителей проводят по следующей схеме:

- Приготовить в солевом резервуаре раствор гипохлорита, содержащий 100 мг/л активного хлора. На блоке управления включить стандартный цикл регенерации, но после прохождения стадии «подача солевого раствора», в начале стадии быстрого ополаскивания остановить процесс и оставить умягчитель под дезраствором в течение 4 – 8 часов. После этого продолжить цикл регенерации. Завершающую медленную промывку проводить до исчезновения хлорного запаха. В случае сильного микробного загрязнения с формированием устойчивой биопленки (обычно такое случается при длительном простаивании фильтров умягчителей без протока воды при температуре 20⁰С и более) перед санитизацией необходимо промыть фильтр раствором NaOH (pH 11 – 11,5) в той же последовательности. Не допускается проведение подряд двух и более циклов санитизации.
- Промыть фильтр потоком горячей (80 - 85⁰С) воды в течение 30 – 60 мин. Этот вариант санитизации возможен только при соответствии конструкционных материалов фильтра умягчителя и его обвязки.

Чтобы поддерживать минимальный уровень микробного загрязнения РО, система также должна подвергаться регулярной санитизации. В процессе эксплуатации на внутренних по-

верхностях мембранного контура формируются участки, покрытые биопленкой, удаление которой является достаточно трудоемкой и дорогостоящей операцией, включающей в себя несколько чередующихся этапов регенерационных промывок и санитизации. Перед санитизацией обычно проводится 2-хстадийная регенерационная промывка /3/. Это помогает разрушить биопленку. Сначала проводится кислотная промывка до полного удаления минеральных загрязнений. Щелочная промывка с pH 11 способствует деструкции биопленки, а также удаляет органические загрязнения и инактивированную микрофлору. Далее следует санитизация с применением формальдегида, перекиси водорода или надуксусной кислоты. Их концентрации должны быть указаны изготовителем оборудования в Технологическом Регламенте и, как правило, уточняются методом тестирования в каждом конкретном случае. Щелочная и дезинфицирующая промывки могут повторяться несколько раз – до достижения регламентного уровня микробного загрязнения.

Регенерационная промывка и санитизация состоят из четырех этапов:

- Подготовка моющей / дезинфицирующей

рецептуры в штатном промывочном резервуаре, корректировка его концентрации;

- Рециркуляция раствора через RO-систему в течение 1 – 4 часов с периодическими остановками на 20 - 30 мин.
- В случае интенсивного истощения ингредиентов рецептуры рабочий раствор необходимо обновить.
- Каждая стадия промывки или санобработки заканчивается ополаскиванием мембранного контура пермеатом до полного удаления ингредиентов рецептуры.

Хотя 2-я ступень RO загрязняется меньше 1-й, она также должна проходить санитизацию в соответствии с эксплуатационным Регламентом. В случае устойчивого повышения уровня микробного загрязнения в пермеате 2-й ступени необходимо провести ее дополнительную санитизацию. Если для санобработки РА мембран используется надуксусная кислота или перекись водорода, необходимо предварительно провести кислотную промывку мембранного контура, чтобы удалить соединения железа и карбонатные загрязнения. При приготовлении раствора дезинфектанта нужно убедиться, что исполь-

Таблица 3. Основные показатели мембранных элементов в процессе 2-ступенчатого RO.

Тип мембранного элемента	Hydranautics, ESPA-4	Filmtec, BW30LE-4040	Saehan, ESPA-1	ЗАО «ИСВ», CPA -2
Селективность по NaCl, %	99,5	99,3	99,6	99,8
Показатели мембранных элементов 1-й ступени при pH исходной (водопроводной) воды 7,2				
μ (Мсм/см) пермеата 1-й ступени	1,6	2,2	1,2	0,92
Показатели мембранных элементов 2-й ступени без коррекции pH* исходной (пермеат 1-й ступени) воды.				
pH исходной воды	6,4	22,5	6,2	6,0
μ (Мом/см) пермеата 2-й ступени	0,7	0,6	0,8	1,0
Показатели мембранных элементов 2-й ступени с коррекцией pH исходной (пермеат 1-й ступени) воды				
pH исходной воды	9,2	9,0	9,1	9,1
μ (Мсм/см) исходной воды	42	43	40	38
μ (Мом/см) пермеата 2-й ступени	1,5	1,4	1,7	1,8
Конверсия 1-й ступени, %	75	80	80	75
Конверсия 2-й ступени, %	70	65	70	80

зубаемая для этого вода не содержит остаточный хлор.

5. Подбор мембранных элементов. Для более достоверного подбора мембранных элементов 1-й и 2-й ступени RO мы провели экспериментальные исследования четырех типов рулонных элементов на PA мембранах. Испытания проводились на умягченной дехлорированной воде из Московского водопровода с SDI 3,0; удельной электропроводностью 430 Мсм/см; pH 7,2 и щелочностью 2,6 мг-экв/л. Основные результаты этих исследований представлены в табл. 3.

При добавлении NaOH удельная электропроводность исходной воды на 2-й ступени RO возрастает, но общая селективность процесса при этом также увеличивается благодаря снижению концентрации CO₂. В процессе эксплуатации 2-ступенчатой RO системы производительностью 5,5 м³/час с мембранными элементами фирмы Saehan (на 1-й ступени мембрана ESPA – 1, на 2-й ступени CPA -2), средняя селективность, определяемая по удельной электропроводности, без корректировки pH на 1-й ступени составила 99,7 %; на второй - 83,3 %. При этом контроль селективности по NaCl показал 99,7 % на 1-й ступени и 94,8 % - на второй. Очевидно, что низкая селективность 2-й ступени была обусловлена наличием в пермеате

растворенной CO₂. Коррекция pH раствором NaOH позволила поднять селективность 2-й ступени до 99,1%, повысив удельное сопротивление пермеата до 1,4 Мом/см. При дозировании раствора NaOH только в одну ступень RO оптимальная величина pH для исходной воды 1-й ступени составила 8,8, а для исходной воды 2-й ступени 7,6. При дозировании раствора NaOH в обе ступени оптимальная величина pH 8,2. При дозировании раствора NaOH в поток исходной воды 1-й ступени получали пермеат с низкой удельной электропроводностью на обеих ступенях RO. Невзирая на малую минерализацию исходной воды на 2-й ступени, эксплуатация RO при конверсии более 80% оказалась неэффективной, даже с учетом возможности снижения производительности 1-й ступени, т.к. ухудшилось качество пермеата 2-й ступени, а величина потока концентрата практически не изменилась. Величина конверсии 2-й ступени RO оказывает влияние на качество конечного продукта намного сильнее, чем конверсия 1-й ступени. Оптимальный интервал конверсии для 1-й ступени RO 80 %, для 2-й ступени 75%. Концентрат 2-й ступени RO подавался на вход 1-й ступени, т.к. имел более низкую удельную электропроводность, чем исходная вода.

В табл. 4 приведены результаты изменения ТОС и микробного загрязнения. Измерения проводили после полного цикла санитизации 2-

Таблица 4. Результаты изменения ТОС и микробного загрязнения

Изменение уровня микробиологического загрязнения в процессе 2-ступенчатого RO

Время (час)	Исходный поток (колоний/мл)	Пермеат 1-й ступени (кол/мл)	Пермеат 2-й ступени (кол/мл)	ТОС 1-й ступени (мг/л)	ТОС 2-й ступени (мг/л)
0	900	10	5	1,6	0,2
0,5	800	12	4	1,6	0,2
1,0	800	10	5	1,6	0,2
2,0	700	12	4	1,6	0,1
4,0	500	12	4	1,5	0,2
8,0	400	12	3	1,5	0,1
16	500	10	3	1,5	0,1
24	500	12	2	1,4	0,08
32	400	8	2	1,4	0,08
40	500	10	2	1,4	0,06
48	400	10	2	1,4	0,05
88	500	8	2	1,3	0,08

ступенчатой RO системы производительностью 5,5 м³/час, находящейся в эксплуатации 1,5 года.

Однако получить воду, соответствующую стандарту WFI, не удалось в основном по причине вторичного обсеменения, поэтому технология 2-ступенчатого RO должна сочетаться с последующим нагреванием до 95⁰С или обработкой озоном.

Озонирование пермеата 2-й ступни позволило снизить уровень ТОС до 0,01мг/л. Для исключения возможности проскока озона в точки потребления на линии раздачи был установлен блок ультрафиолетового облучения с длиной волны 254 нанометра для восстановления озона до кислорода.

Литература

1. *N. Mulhern*. Membrane and System Design Considerations in Producing High Purity Water.
2. Interactive resource catalog «Osmones», USA. 1998.
3. *В.И. Федоренко*. Санитизация мембранных систем водоподготовки. Информационный бюллетень «Отраслевые ведомости. Ликероводочное производство и виноделие», № 2, 2002, с 6- 7.
4. *В.И. Федоренко, Н.Е. Ковалева*. Регенерационная промывка установок обратного осмоса. Информационный бюллетень «Отраслевые ведомости. Ликеро-водочное производство и виноделие», № 6 и 7, 2002, с 4 – 5.

Таблица 3. Основные показатели мембранных элементов в процессе 2-ступенчатого RO.

Тип мембранного элемента	Hydranautics, ESPA-4	Filmtec, BW30LE-4040	Saehan, ESPA-1	ЗАО «ИСВ», CPA -2
Селективность по NaCl, %	99,5	99,3	99,6	99,8
Показатели мембранных элементов 1-й ступени при pH исходной (водопроводной) воды 7,2				
μ (Мсм/см) пермеата 1-й ступени	1,6	2,2	1,2	0,92
Показатели мембранных элементов 2-й ступени без коррекции pH* исходной (пермеат 1-й ступени) воды.				
pH исходной воды	6,4	22,5	6,2	6,0
μ (Мом/см) пермеата 2-й ступени	0,7	0,6	0,8	1,0
Показатели мембранных элементов 2-й ступени с коррекцией pH исходной (пермеат 1-й ступени) воды				
pH исходной воды	9,2	9,0	9,1	9,1
μ (Мсм/см) исходной воды	42	43	40	38
μ (Мом/см) пермеата 2-й ступени	1,5	1,4	1,7	1,8
Конверсия 1-й ступени, %	75	80	80	75

Таблица 4. Результаты изменения ТОС и микробного загрязнения

Изменение уровня микробиологического загрязнения в процессе 2-ступенчатого RO

Время (час)	Исходный поток (колоний/мл)	Пермеат 1-й ступени (кол/мл)	Пермеат 2-й ступени (кол/мл)	ТОС 1-й ступени (мг/л)	ТОС 2-й ступени (мг/л)
0	900	10	5	1,6	0,2
0,5	800	12	4	1,6	0,2
1,0	800	10	5	1,6	0,2
2,0	700	12	4	1,6	0,1
4,0	500	12	4	1,5	0,2
8,0	400	12	3	1,5	0,1
16	500	10	3	1,5	0,1
24	500	12	2	1,4	0,08
32	400	8	2	1,4	0,08
40	500	10	2	1,4	0,06
48	400	10	2	1,4	0,05
88	500	8	2	1,3	0,08