

Лекция 8

Обработка воды методом ионного обмена

Вода, прошедшая предочистку, практически не содержит в себе грубодисперсных примесей и в значительной степени освобождена от коллоидных. Однако основная часть примесей в истинно-растворенном состоянии остается в воде и должна быть удалена из нее. В настоящее время для этого применяют ионный обмен, а также мембранные и термический методы.

Сущность ионного метода заключается в использовании способности некоторых материалов (ионитов) изменять в желаемом направлении ионный состав примесей воды. При ионном обмене сорбция из раствора ионов одного вида обязательно сопровождается переходом ранее сорбированных ионов другого вида в раствор. Таким образом, при ионном обмене ионы одного вида заменяются ионами другого. Способность ионитов к ионному обмену объясняется их строением. Любой ионит состоит из твердой основы (матрицы), на которую тем или иным способом нанесены специальные функциональные группы, способные при помещении ионита в раствор к образованию на поверхности ионита потенциалообразующих ионов, т.е. возникновению заряда. Вследствие этого вокруг твердой фазы создается диффузный слой из противоположно заряженных ионов (противоионы). Таким образом, ионит можно представить как твердый электролит, неподвижная часть которого представляет одну его подвижную часть, а подвижные противоионы – другую. Следовательно, реакции ионного обмена подчиняются правилам, характерным для реакций обратимости процесса обмена ионов является одной из важных закономерностей, позволяющих экономично использовать ионообменный материал в технологических схемах. При истощении ионита можно, повысив в растворе концентрацию

первоначальных обменных ионов, сдвинуть реакцию восстановления ионита в исходное состояние, т.е. произвести регенерацию ионита.

Селективность играет очень большую роль в технологии ионного обмена. Физико-химическая сущность селективности при ионном обмене вытекает из закона Кулона. Ясно, что с увеличением заряда иона возрастает и сила притяжения к иониту. При осуществлении ионного обмена путем фильтрования воды через слой в последнем можно выделить три участка: отработавший (а), рабочий (в) и еще не работавший (с) (рис. 4.1).

Протекая через ионит, насыщенный ионами А, обрабатываемый раствор, содержащий ионы В, будет постоянно контактировать с новыми слоями ионита. Со временем верхние слои ионита отдадут все ионы А и потеряют свою ионообменную способность (а). Вследствие этого переходная зона, в которой происходит ионный обмен (в), будет перемещаться вниз по слою до достижения стационарной ширины. Распределение концентраций обменивающихся ионов в этой зоне называется фронтом фильтрования. В нижних слоях (с) ионит еще полностью насыщен ионами А.

На границе между первым и вторым участками располагается зона исходной концентрации ионов, а на границе между вторым и третьим участками располагается зона нулевой концентрации ионов. В определенный момент времени зона нулевой концентрации достигает нижней границы слоя и происходит проскок ионов в фильтрат. Это обычно служит сигналом для отключения фильтра на регенерацию. К этому времени обменная емкость фильтра использована не полностью и, очевидно, что на степень ее использования будет влиять ширина рабочего участка, т.е. область между исходной и нулевой концентрациями удаляемых ионов. Распределение концентраций на этом участке носит название фронта фильтрования.

В зависимости от коэффициента селективности обменивающихся ионов может сформироваться острый фронт фильтрования, который переносится параллельно, или размытый (диффузный), расширяющийся при движении по высоте слоя ионита.

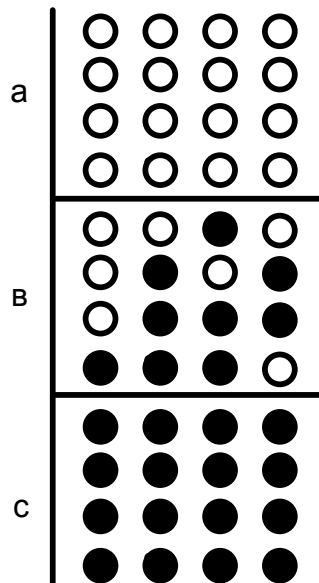


Рис.4.1. Схема ионообменного процесса в ионитном фильтре:

● - ионит, насыщенный ионами А; ○ - ионит, насыщенный ионами В

4.2 Ионообменные материалы и их характеристики

Ионообменные материалы характеризуются рядом показателей их качества, из которых основными являются: рабочая емкость поглощения, фракционный состав (размер зерен), насыпной вес и коэффициент набухания. Рабочая емкость является наиболее важным показателем качества и зависит от некоторых свойств ионообменного материала и условий его эксплуатации.

Все известные ионообменные материалы **по химическому составу** можно разделить на две групп: минеральные и органические. Минеральные практически не применяются на ТЭС из-за малой емкости поглощения и способности к разложению в кислой среде с выделением кремниевой кислоты. В настоящее время на ТЭС находят применение лишь специально синтезированные иониты органического происхождения. При синтезе создается матрица и в нее вводятся функциональные группы. Имеется несколько путей для этого, но в основном это осуществляется введением

функциональных групп в молекулы какого-либо имеющегося нерастворимого в воде органического вещества с последующим введением в его молекулу функциональных групп. По первому пути синтеза получают различные марки сульфоуглей. Для этого фракционированный уголь обрабатывают серной кислотой. Рабочая емкость поглощения сульфоугля при водород-катионировании зависит главным образом от состава исходной воды. В этом случае рабочая емкость сульфоугля увеличивается с ростом удельного содержания иона HCO_3^- в исходной воде. Величина рабочей емкости поглощения зависит также от концентрации в умягчаемой воде катионов, одноименных обменному, которые называются противоионами. Увеличение концентрации противоионов обуславливает снижение рабочей емкости.

Но основное направление синтеза состоит в получении ионитов на основе искусственных смол. Матрица такого ионита представляет собой пространственную сетчатую структуру из углеводородных цепей, которая может быть получена поликонденсацией или полимеризацией. В последние годы все чаще используют полимеризационные смолы, полученные на основе стирола. При полимеризации стирола образуется линейный полимер, который “сшивается” с молекулами дивинилбензола с образованием трехмерной структуры. Функциональные группы, которые придают материалу смолы ионообменные свойства, присоединяются к бензольным ядрам, замещая в них атомы водорода. Группы, придающие ионитам свойства катионитов: сульфогруппа, карбоксильная, фенольная. При контакте с водой функциональные группы катионитов диссоциируют с отщеплением ионов водорода, которые образуют диффузный слой. Монофункциональные катиониты, содержащие сульфогруппы, являются сильнокислотными, а содержащие карбоксильные группы – слабокислотными. Имеются катиониты, содержащие обе группы, например сульфоуголь.

Функциональными группами, придающими материалу смолы анионообменные свойства, являются различные аминогруппы ($-N$, $-NH$, $-NH_2$) и группы четырехзамещенного аммония (NR_3OH). При присоединении первых трех групп образуются слабоосновные аниониты, а последняя группа придает аниониту сильноосновный характер. Аминогруппы сорбируют ионы водорода с образованием комплексов NH_3 , и последующим образованием диффузного слоя. Группа NR_3OH диссоциирует с переходом иона OH в диффузный слой. Слабоосновные аниониты успешно осуществляют ионный обмен лишь в кислых средах, тогда как у высокоосновных обмен происходит в широкой области значений pH .

Качество ионитов определяется рядом физико-химических и технологических свойств, важнейшими из которых являются фракционный состав, насыпная масса, химическая стойкость, механическая прочность, обменная емкость, кислотность или основность.

В технологии ионного обмена применяются иониты с диаметром зерен 0,3 – 1,5 мм. Во влажном состоянии иониты набухают и увеличивают свой объем, что надо учитывать при заполнении фильтров. Степень набухания зависит от материала ионита, ионной формы, pH и других факторов и составляет 1,05 - 2.

При эксплуатации иониты подвергаются механическим нагрузкам (сдавливанию, трению), поэтому они частично истираются, повышается концентрация мелких частиц и как следствие этого возрастает гидравлическое сопротивление фильтрующего слоя. Механически прочные иониты должны иметь коэффициент истираемости не более 0,5 % в год.

Насыпная масса ионита, t/m^3 или $кг/дм^3$, характеризуется массой единицы его объема. Различают насыпную массу ионита в воздушно-сухом γ_c , а также во влажном γ_B состояниях, понимая под этим массу воздушно-сухого ионита в единице объема и массу влажного набухшего материала в

единице объема. Значение γ_c используется при определении размера склада ионитов, значение γ_B – для расчета загрузки фильтра.

Степень набухания k_H определяется следующим отношением:

$$k_H = \gamma_c / \gamma_B,$$

где k_H и γ_B зависят от рН, ионной формы ионита, состава примесей и др.

Химическая стойкость ионитов выражается в их способности противостоять растворяющему действию воды и ее примесей. Под действием среды может происходить пептизация ионитов, т.е. переход в коллоидный раствор. Химическая стойкость ионитов зависит от рН среды, природы и концентрации растворенных в ней ионов, от температуры, с повышением которой стойкость снижается. Это обстоятельство является основным препятствием, не позволяющим повышать температуру на фильтрах более 50 °С.

При нормальных условиях срок службы ионитов может достигать 10 лет и более без ухудшения их химических свойств.

Механическая прочность ионитов – истираемость ионитов, которая влияет на потери материала в течение нескольких лет. Годовой износ отечественных ионитов, используемых в различных установках для очистки природных вод и конденсатов, колеблется от 10 до 35 %. В результате периодически требуется досыпать материалы в фильтры и заменять иониты.

Обменная емкость является важнейшей технологической характеристикой ионитов. Она выражается количеством ионов, поглощенных единицей массы или единицей объема ионита.

Обменная емкость, определенная в момент выравнивания концентрации поглощаемого иона в воде и фильтрате, называется полной. Примерные значения полных обменных емкостей E_{Π} для ионитов различных типов приведены в табл.4.1.

В эксплуатации фильтрование часто прекращается в момент, когда концентрация определенного поглощаемого иона в фильтрате составляет некоторое весьма малое значение - это рабочая емкость. Обменная емкость зависит от условий регенерации, ионной формы, природы поглощаемых ионов, рН среды, скорости потока среды, геометрических характеристик слоя. Процесс ионного обмена циклический. По истощении ионита требуется восстановление его обменной способности – регенерации, при которой используется обратимость процесса обмена ионов.

Таблица 4.1

Типичные полные обменные емкости катионитов и анионитов
различных типов

Тип ионита	$E_{\text{п}}$, г-экв/м ³
Сильнокислотный катионит, содержащий 8% ДВБ, гелевого типа	1800
Слабокислотный катионит гелевого типа	3500
Сульфоуголь	500
Сильноосновный анионит:	
типа 1	1000
типа 2	1300
Слабоосновный анионит	2600

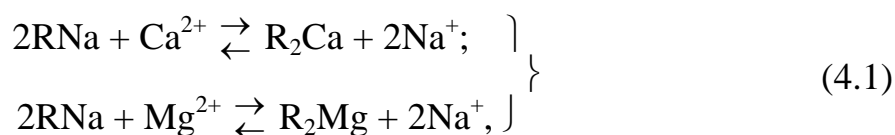
Технология ионного обмена

В технологии воды для удаления определенных ионов из воды применяют два процесса: к а т и о н и р о в а н и е – удаление катионов и а н и- о н и р о в а н и е – удаление анионов. В зависимости от обменного иона процессы и аппараты получают названия: Н-катионирование, ОН-анионирование и т.п. Соответственно называется и фильтрат, Н-катионированная вода, ОН-анионированная вода.

Процесс Na-катионирования используется для *умягчения* воды, а процессы H- и OH-ионирования реализуются совместно в схемах *обессоливания* воды.

H-катионирование может осуществляться в схемах H-Na-катионирования воды. Процессы ионирования воды на водоподготовительных установках реализуются в насыпных ионитных фильтрах раздельного и смешанного действий.

Натрий-катионирование широко применяется для умягчения воды, т. е. удаления из нее катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и имеет самостоятельное значение при подготовке воды малой щелочности для котлов низкого давления и подпитки теплосети. Катионит в данном случае находится в исходном состоянии в натриевой форме. При этом происходит удаление из воды ионов кальция и магния в обмен на эквивалентное количество ионов натрия.



где R – матрица с фиксированными зарядами без обменного иона, считающаяся одновалентной.

Анионный состав при натрий-катионировании остается постоянным. Солесодержание воды при обмене ионов кальция на ионы натрия возрастает в 46-40 раз, поскольку вместо одного сорбированного иона кальция в раствор поступают 2 иона натрия. Тот же пересчет при сорбции ионов магния даст увеличение солесодержания в 46-24 раза.

Таким образом, солесодержание натрий-катионированной воды несколько выше солесодержания исходной. Поскольку при этом не происходит изменения анионного состава примесей воды щелочность ее не изменяется. Процесс умягчения при натрий-катионировании заканчивается при допустимом значении жесткости фильтрата (5-10 мг-экв/дм³) или после замещения всех обменных катионов натрия кальцием и магнием.

Реакции (4-1) протекают во времени. Поэтому, начавшись при контакте обрабатываемой воды с катионитом, они заканчиваются на некоторой глубине $h_{p.з.}$, ниже которой находится свежий (неистощенный) катионит. В процессе работы фильтра работающая зона смещается вниз, и спустя некоторое время в слое катионита образуются три зоны — истощенного, работающего и свежего катионита. В момент, когда плоскость работающей зоны достигнет нижней границы слоя катионита, отмечается повышение жесткости умягченной воды («проскок», жесткости). Для восстановления рабочей обменной емкости истощенного катионита необходимо произвести процесс его регенерации, т. е. извлечь из него задержанные катионы, заменив их обменными катионами. Так как для регенерации используют технические реагенты, содержащие посторонние примеси, то хорошо отрегенировать фильтр не удастся. Кроме того, качество регенерации зависит от так называемого противоионного эффекта. По мере прохождения раствора в глубь слоя условия регенерации будут ухудшаться вследствие повышения концентрации ионов кальция и магния в регенерационном растворе и его обеднения по ионам натрия. Это явление носит название противоионного эффекта. Такой эффект возникает и в процессе умягчения воды. Регенерацию ионита можно проводить несколькими способами, которые отличаются друг от друга сочетанием направления потока регенерационного раствора и воды. Если регенерационный раствор проходит слой ионита в том же направлении, что и поток воды, то это прямоточная регенерация. При противоточной регенерации регенерационный раствор подается в направлении, противоположном направлению потока воды. При этом свежий регенерационный раствор хорошо регенирует нижний слой ионита, что позволяет сохранять постоянное значение остаточной концентрации ионов в фильтрате и получать фильтрат более высокого качества. Кроме того, применение противоточной регенерации позволяет экономить реагенты. Однако этот вид регенерации связан с усложнением конструкции фильтров.

Для повышения качества умягчения применяют двухступенчатую схему натрий-катионирования (рис. 4.2), т.е. последовательное включение двух фильтров. При этом регенерацию их проводят отдельно прямотоком. Двухступенчатая схема позволяет экономить соль при лучшем качестве фильтрата и снизить расход воды на собственные нужды.

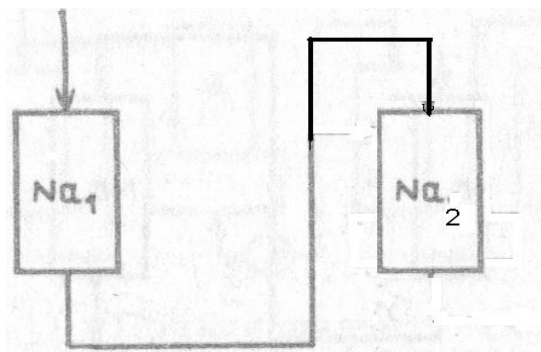


Рис.4.2. Принципиальная схема двухступенчатого Na-катионирования:
Na₁, Na₂ – соответственно Na-катионитные фильтры 1-й и 2-й ступеней

Н-катионирование. Процесс Н-катионирования занимает важное место в технологии обработки воды. Назначением Н-катионирования является удаление всех катионов (кальция, магния, натрия) из воды с заменой их на ионы водорода. В кислом фильтрате ионы HCO_3^- нейтрализуются и трансформируются в молекулы CO_2 , удаляемого в декарбонизаторе. Все катионы, поступающие вместе с водой на фильтрующий слой, сорбируются в начале процесса в верхних участках этого слоя. Однако по мере срабатывания части слоя катионы, обладающие большей селективностью. Вытесняют сорбированные на этом участке катионы, обладающие меньшей сорбционной способностью и последние сорбируются на последующих по ходу воды участках фильтрующего слоя. Ближе к нижней границе слоя располагается зона поглощения ионов натрия. Таким образом, при Н-катионировании одновременно с основным процессом происходит разрушение бикарбонатной щелочности воды, фильтрат приобретает

кислотность. Вторым периодом характеризуется временем после проскока ионов натрия в воду.

Серьезным ограничением при регенерации серной кислотой является возможное загипсовывание катионита в результате образования CaSO_4 . Это обстоятельство заставляет ограничивать крепость регенерационного раствора или осуществлять двухступенчатую регенерацию. В этом случае регенерация производится сначала 0,75% -ным раствором кислоты, а затем, когда основная масса ионов уже вытеснена, 5 – 6 % раствором кислоты. Однако такая схема регенерации создает неудобства при эксплуатации. Другим мероприятием для предотвращения выпадения гипса является ограничение времени контакта регенерационного раствора с катионитом. При противоточной схеме регенерации Н-катионитных фильтров верхняя часть слоя не подвергается регенерации и не участвует в процессе ионного обмена. Ее роль сводится только к удержанию той небольшой части грубодисперсных веществ, которые могут попасть на Н-катионитовый фильтр с осветленной водой.

Анионирование воды производится с целью удаления из нее анионов, при сочетании анионирования с катионированием происходит удаление из воды как анионов, так и катионов, т.е. химическое обессоливание воды. При фильтровании через слой анионита происходит сорбция анионов, ионы хлора, угольной кислоты и кремниевой кислоты задерживаются в слое фильтрующего материала, а ион OH^- переходит в воду, что повышает рН воды. Согласно ряду селективности для анионов в анионитовом фильтре при использовании низкоосновных анионитов впереди идущей является зона ионов хлора и они первыми проскакивают в фильтрат. Это дает возможность определять время выхода анионитового фильтра на регенерацию по концентрации хлоридов.

При использовании высокоосновных анионитов впереди идущей является зона наименее сорбируемой кремниевой кислоты, при достижении которой фронта сорбции кремниевой кислоты нижней

границы анионита начинается проскок ее и это соответствует моменту отключения фильтра на регенерацию.

Регенерация анионитных фильтров производится 4%-ным раствором едкого натра. Основной задачей при использовании ОН-анионитных фильтров с высокоосновным анионитом в схемах обессоливания является удаление кремниевой кислоты из воды, поэтому важно для повышения емкости анионита по кремниевой кислоте уменьшать содержание более селективного бикарбонат-иона в воде, поступающей на ионирование. В схемах ВПУ это осуществляется путем десорбции CO_2 из кислой Н-катионированной воды в деаэраторах или декарбонизаторах.