

Лекция 5. Обработка воды методами ионного обмена.

В технологии водоподготовки применяются два основных процесса для удаления из воды ионизированных примесей: *катионирование* и *анионирование*. В зависимости от обменного иона процессы и аппараты называют: натрий-катионирование, натрий-катионитный фильтр; Н (водород)-катионирование, Н-катионитный фильтр; ОН-анионирование, ОН-анионитный фильтр. Соответственно называется фильтрат, полученный в этих процессах: Na-катионированная вода, Н-катионированная вода, ОН-анионированная вода и т.п. Процесс *Na-катионирования* имеет самостоятельное значение и используется для умягчения воды, в то время как процессы *Н-* и *ОН-ионирования* реализуются совместно в схемах *обессоливания* воды.

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

Na-катионирование. Этот процесс применяют для умягчения воды путем фильтрования ее через слой катионита в натриевой форме. При этом ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , обуславливающие жесткость исходной воды, задерживаются катионитом в обмен на эквивалентное количество ионов Na^{2+} :



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

Остаточная жесткость фильтра при Na-катионировании может быть получена при надлежащих условиях регенерации фильтра на уровне 5 - 10 мкг-экв/дм³, что является определяющим при реализации этого процесса.

Анионный состав Na-катионированной воды остается неизменным, поэтому карбонатная жесткость исходной воды переходит в гидрокарбонат натрия, что можно пояснить реакцией:



Это соединение, попадая с подпиточной водой в котел, превращается в конечном итоге в гидроксид натрия по реакциям:



который может инициировать щелочную коррозию.

Неизменность величины щелочности при Na-катионировании является основным недостатком этого процесса, поэтому он может иметь самостоятельное значение только при подготовке воды для подпитки теплотрассы и добавочной воды для котлов низкого и среднего давлений при сравнительно низкой щелочности исходной воды. Вторым недостатком рассматриваемой технологии определяется увеличением соледержания фильтрата при выражении его в массовых единицах, что связано с эквивалентными массами ионов Na^+ (23 единицы), Ca^{2+} (20 единиц) и Mg^{2+} (12 единиц). Напомним, что ионный обмен характеризуется эквивалентностью, поэтому из воды удаляются ионы с меньшей эквивалентной массой (Ca^{2+} , Mg^{2+}), а их место занимает ион натрия с большей эквивалентной массой.

Процесс умягчения при Na-катионировании заканчивается при наступлении проскока жесткости (рис. 5.1), после чего истощенный катионит в фильтре надо регенерировать, т.е. восстанавливать его способность к обмену ионами. Регенерацию истощенного катионита проводят пропуском через него 6 - 10% раствора NaCl. Вследствие относительно большой концентрации ионов Na^+ в регенерационном растворе происходит замена ими поглощенных ранее катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} по реакциям:

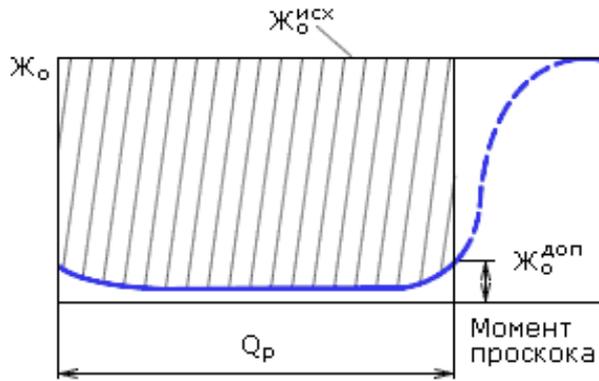


Рис. 5.1. Выходная кривая Na-катионитного фильтра



где n - избыток NaCl против его стехиометрического расхода.

Эффект регенерации катионита при выбранном расходе реагента повышается с увеличением продолжительности контакта раствора соли с катионитом, поэтому скорость пропуска регенерационного раствора ограничивают пределами 4 - 6 м/ч при высоте слоя катионита 1.5 - 2.0 м. Скорость ниже 4.0 м/ч не используется по гидродинамическим условиям работы фильтра.

Регенерацию ионита в фильтрах можно проводить несколькими способами, которые отличаются друг от друга направлениями потоков обрабатываемой воды и регенерационного раствора. При совпадении направлений потока воды и регенерационного раствора, подаваемых обычно сверху - вниз, регенерацию называют параллельно-точной, такая регенерация создает невыгодные условия для процесса умягчения из-за распределения ионов Na^+ и ионов жесткости в слое отрегенированного материала (рис. 5.2, а). На выходе из слоя катионита умягчаемая вода, в которой резко снижена концентрация ионов жесткости, проходит через участки плохо отрегенированного катионита и поэтому не может глубоко умягчаться. Кроме того, такое обстоятельство может привести к переходу некоторой части ионов жесткости из катионита в воду. При противоточной регенерации регенерационный раствор подается в направлении, противоположном подаче потока обрабатываемой воды, при этом наиболее полно регенерируются выходные (по воде) слои катионита (рис. 5.2, б). Это позволяет не только сохранить постоянное значение остаточной концентрации ионов в фильтрате, но и получить фильтрат более высокого качества при сниженных избытках реагента и, следовательно, меньших объемах сточных вод. Эффективная противоточная технология позволяет сократить количество ступеней очистки воды за счет повышения качества фильтрата. К недостатку противоточной регенерации относится усложнение конструкции фильтра, связанное с недопущением перемешивания слоев ионита при подаче раствора или воды в нижнюю часть фильтра.

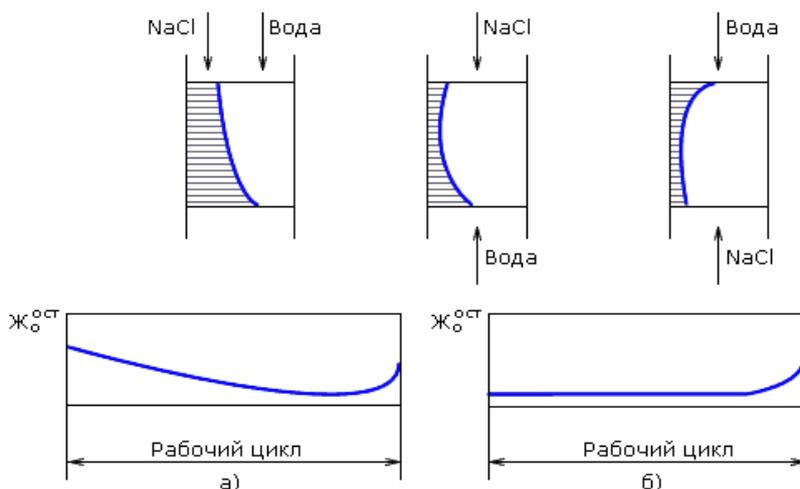


Рис. 5.2. Характер изменения остаточных концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в слое катионита и остаточная жесткость фильтрата при прямоточной (а) и противоточной (б) регенерациях

Для сокращения расхода реагентов с использованием параллельно-точной технологии регенерации применяют двухступенчатую схему Na-катионирования, т.е. последовательное включение двух

фильтров. Фильтр 1 ст. регенерируется с относительно наибольшим избытком NaCl ($n = 1.8 - 2.4$), поэтому остаточная жесткость фильтрата получается высокой, на уровне 0.1 мг-экв/дм^3 . Фильтр 2 ст. регенерируется с $6.5 - 7.5$ -кратным избытком соли, поэтому остаточная жесткость воды снижается со 100 до $5 - 10 \text{ мкг-экв/дм}^3$. Техничко-экономические расчеты показали, что, несмотря на увеличение количества фильтров в двухступенчатой схеме, последняя имеет преимущества перед одноступенчатой схемой за счет снижения расхода NaCl при равноценном качестве умягченной воды.

Н-катионирование. Обработка воды методом Н-катионирования предназначается для удаления всех катионов из воды с заменой их на ионы водорода. Вода за Н-катионитными фильтрами содержит избыток ионов водорода и вследствие этого имеет кислую реакцию, поэтому эта технология применяется совместно с другими процессами ионирования - Na-катионированием или анионированием. Обмен катионов при Н-катионировании протекает согласно реакциям:



Выделяющиеся ионы H^+ реагируют в обрабатываемой воде с гидрокарбонатными ионами:



Остаточная кислотность фильтрата после завершения реакции (5.11) с учетом равенства эквивалентных концентраций катионов и анионов будет равна:

$$C_{H^+} = (S_{An} - C_{HCO_3^-})_{исх} = (C_{SO_4^{2-}} + C_{Cl^-})_{исх}, \quad (5.12)$$

что позволяет контролировать полноту обмена ионов при Н-катионировании по кислотности и по известным показателям качества поступающей на фильтр воды. При наличии в исходной воде ионов NO_3^- и NO_2^- они также должны быть учтены в расчетной оценке кислотности Н-катионированной воды.

Для регенерации истощения Н-катионита по технико-экономическим соображениям в условиях России используется обычно H_2SO_4 концентрацией $1.0 - 1.5\%$ (на некоторых установках применяются HCl и HNO_3). Процесс регенерации характеризуется следующими реакциями:



Ограничение концентрации раствора H_2SO_4 связано с возможностью выделения на зернах регенерируемого катионита трудно растворимого $CaSO_4$, т.е. его загипсовывания. Следующим мероприятием для борьбы с загипсовыванием катионита является ограничение времени контакта регенерационного раствора с катионитом, что реализуется на практике увеличением скорости пропуска 1.5% -ного раствора H_2SO_4 до не менее 10 м/ч .

Расход реагента существенно снижается, а качество фильтрата повышается при применении противоточной регенерации ионитного фильтра, схема которого приведена на рис. 5.3.

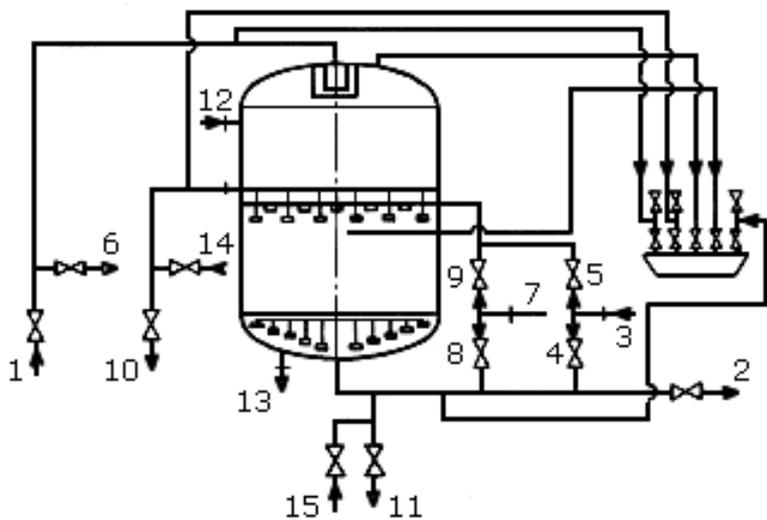


Рис. 5.3. Схема противоточного ионитного фильтра ФИПр:

- 1 – подвод исходной воды;
- 2 – отвод обработанной воды;
- 3 – подвод промывочной воды общий;
- 4 – подвод промывочной воды в нижнее распределительное устройство (РУ);
- 5 – подвод промывочной воды в блокирующее РУ;
- 6 – отвод промывочной воды;
- 7 – подвод регенерационного раствора в нижнее РУ;
- 8 – подвод раствора в нижнее РУ;
- 9 – подвод регенерационного

раствора в блокирующее РУ;

10, 11 – дренаж; 12 – гидрозагрузка; 13 – гидровыгрузка; 14 – подвод воды для взрыхления в среднее РУ; 15 – подвод воды для взрыхления в нижнее РУ

Конструкция фильтра, изготавливаемого на ТКЗ предусматривает кроме верхнего и нижнего распределительных устройств (РУ), также среднее и блокирующее РУ, расположенные соответственно на глубине 0.3 м и у входной поверхности слоя ионита. Среднее распределительное устройство предназначено для равномерного сбора отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды, подаваемых через нижнее (80%) и блокирующее РУ (20%). Блокирующее РУ служит для подвода раствора реагента или отмывочной воды, используемых одновременно для регенерации и зажатия блокирующего слоя ионита. Взрыхлению подвергается только блокирующий слой ионита, а через 10 - 20 фильтроциклов взрыхляется весь слой.

Промежуточным вариантом между противоточной и прямоточной регенерацией является двухпоточно-противоточная регенерация, осуществляемая в фильтре по схеме, приведенной на рис. 5.4. Среднее РУ заглублено в ФИПр-2П на 0.6 и 1.0 м соответственно для фильтров, загруженных анионитом или катионитом. Конструкция двухпоточно-противоточного фильтра позволяет использовать его как в режиме однопоточного фильтрования и двухпоточной регенерации, так и в режиме двухпоточного фильтрования и однопоточной регенерации. При любом режиме работы в выходном слое ионита осуществляется принцип противоточного ионирования, при котором обрабатываемая вода перед выходом из фильтра соприкасается с хорошо отрегенированными слоями ионита, благодаря чему обеспечивается высокое качество фильтрата при сокращенных расходах реагентов на регенерацию ионита. При работе фильтра в режиме двухпоточного фильтрования взрыхлению подвергается весь слой ионита, при однопоточном фильтровании - только верхний слой, а взрыхление всего слоя производится через 10 - 20 фильтроциклов. При работе фильтра в режиме однопоточного фильтрования и двухпоточной регенерации 40% раствора реагента пропускается через верхний слой ионита, 60% - через нижний. При режиме двухпоточного фильтрования и однопоточной регенерации весь регенерационный раствор проходит через оба слоя ионита сверху - вниз.

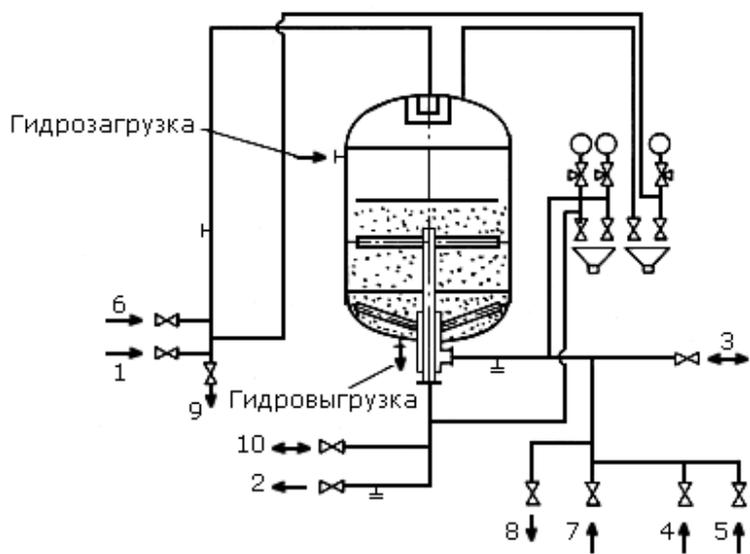


Рис. 5.4. Схема двухпоточно-противоточного ионитного фильтра ФИПр-2П:

- 1 – подвод исходной воды;
- 2 – отвод обработанной воды или отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды;
- 3 – подвод исходной воды или отвод отработанной воды;
- 4 – подвод регенерационного раствора;
- 5 – подвод воды для взрыхления;
- 6 – подвод регенерационного раствора и отмывочной воды;
- 7 – подвод отмывочной воды;
- 8 – отводотработанного регенерационного раствора и

отмывочной воды;

9 – дренаж; 10 – подвод взрыхляющей воды, дренаж

Значения оптимального удельного расхода серной кислоты, определяющих величину противоионного эффекта, рассчитываются в зависимости от содержания в исходной воде Cl^- и SO_4^{2-} ионов в Н-катионитных фильтрах 1 ст. при параллельном токе и противотоке. При противотоке происходит экономия серной кислоты и снижается содержание ее в сбросных регенерационных водах, что облегчает нейтрализацию сбросов.

Анионирование воды ведется с целью замены удаляемых анионов на ион гидроксида. При сочетании ОН-анионирования с Н-катионированием происходит удаление из воды как анионов, так и катионов в обмен на ионы OH^- и H^+ , т.е. осуществляется химическое (ионитное) обессоливание воды. При фильтровании через слой анионита осуществляется сорбция анионов согласно реакциям:



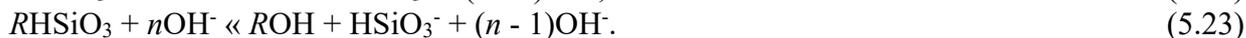
Высокое значение рН в зоне обмена на анионите способствует диссоциации слабых кислот H_2CO_3 и H_2SiO_3 и переводу их в ионизированное состояние, поэтому они также могут участвовать в реакциях анионного обмена, но лишь при использовании сильноосновных анионитов:



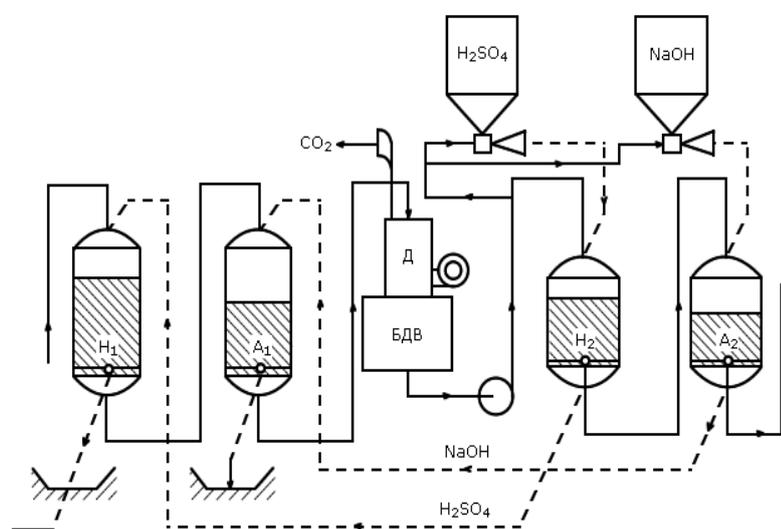
С учетом значений обменных емкостей слабоосновных и сильноосновных анионитов ($E_{\text{АН}}^3 E_{\text{АВ}}$), а также способности только последних сорбировать анионы слабых кислот, схемы химического обессоливания обычно включают две ступени анионирования: на первой в фильтры загружается слабоосновный анионит, удаляющие ионы SO_4^{2-} и Cl^- ; на второй ступени в фильтры загружается сильноосновный анионит, предназначенный главным образом для обескремнивания воды.

Согласно ряду селективности в анионитном фильтре 1 ст. первыми проскакивают в фильтрат ионы Cl^- , поэтому время выхода на регенерацию этого фильтра сопоставляют с концентрацией хлоридов; отключение анионитных фильтров 2 ст. на регенерацию проводят на основании контроля фильтрата по кремнекислоте.

Регенерация анионитных фильтров производится 4%-ным раствором NaOH , при этом происходят следующие реакции:



При проектировании технологии химического обессоливания учитывают, что наличие в Н-катионированной воде свободной углекислоты, более сильной, чем кремниевая, уменьшает кремнеемкость анионита и вызывает более ранний пророск ионов $HSiO_3^-$ в фильтрат. Поэтому перед поступлением Н-катионированной воды на слой сильноосновного анионита из нее необходимо возможно более полно удалить CO_2 , для чего в схему включается декарбонизатор. Еще сильнее снижает кремнеемкость анионита наличие в Н-катионированной воде ионов Na^+ , так как помимо истощения анионита анионами, уравнивающими эти катионы, увеличивается концентрация в фильтрате противоионов (OH^-), что резко ухудшает глубину обескремнивания воды. С учетом приведенных фактов схемы обессоливания создаются, как правило, в виде двухступенчатых, содержащих основное оборудование, приведенное на рис. 5.5.



фильтров.

Рис. 5.5. Принципиальная схема двухступенчатого химического обессоливания:

H_1 и H_2 – катионитные фильтры 1-ой и 2-ой ступеней;

A_1 и A_2 – анионитные фильтры 1-ой и 2-ой ступеней с загрузкой соответственно низкоосновными и высоко-основными анионитами, $Д$ – декарбонизатор, $БДВ$ – бак декарбонизированной (частично обессоленной) воды;

H_2SO_4 – кислота для регенерации Н-катионитных фильтров;

$NaOH$ – едконатриевая щелочь для регенерации OH^- -анионитных

Установки двухступенчатого химического обессоливания надежны в работе. Они обеспечивают высокое качество обработанной воды, отвечающее эксплуатационным нормам питательной воды барабанных котлов сверхвысокого давления.

Для очистки добавочной воды для прямоточных котлов и ядерных реакторов применяются трехступенчатые схемы химического обессоливания, в которых в качестве третьей ступени используются фильтры смешанного действия (ФСД). Загрузка ФСД состоит из смеси (от 2,1 до 1,2) сильнокислотного катионита в Н-форме и сильноосновного анионита в OH^- -форме. Переходящие в раствор в процессах ионного обмена на чередующихся зернах катионита и анионита ионы H^+ и OH^- образуют воду, выводя из зоны ионного обмена противоионы, способствуя этим углублению степени обессоливания воды до остаточной удельной электропроводимости менее 0,2 мкСм/см. Недостаток этой технологии заключается в необходимости тщательно перемешивать и разделять (при регенерации) составные части смешанной загрузки.