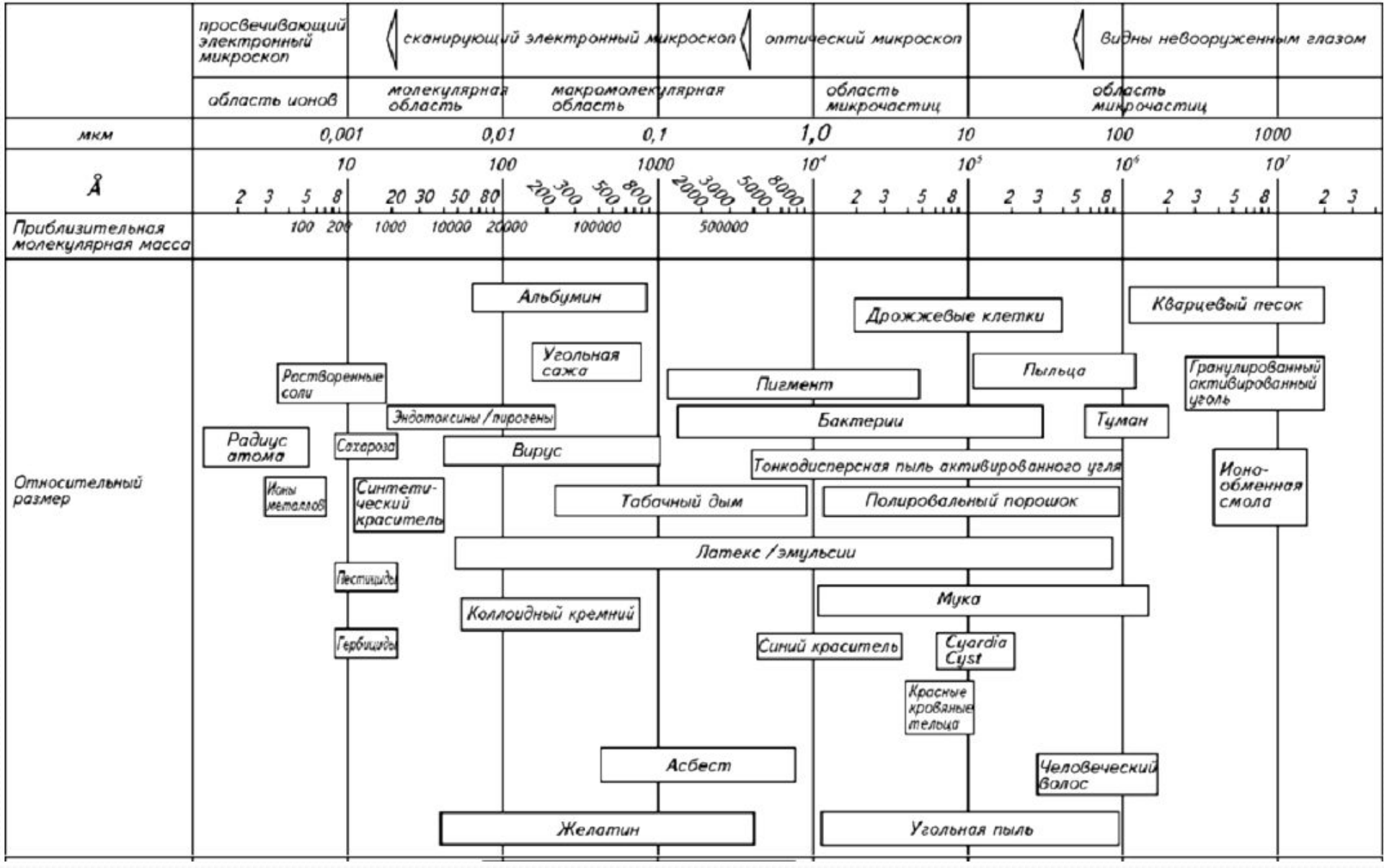
Очистка воды методом ионного обмена

Общие сведения об ионном обмене

(19.10.2011)


просвечивающий электронный микроскоп
сканирующий электронный микроскоп
оптический микроскоп
видны невооруженным глазом
область ионов
молекулярная область
макромолекулярная область
область микрочастиц
область микрочастиц
мкм
0,001
0,01
0,1
1,0
10
100
1000
Å
10
100
1000
10⁴
10⁵
10⁶
10⁷
Приблизительная молекулярная масса
100
200
1000
10000
20000
100000
500000
Относительный размер
Альбумин
Дрожжевые клетки
Кварцевый песок
Угольная сажа
Растворенные соли
Пигмент
Пыльца
Гранулированный активированный уголь
Эндотоксины/пирогены
Бактерии
Туман
Радиус атома
Сахароза
Вирус
Тонкодисперсная пыль активированного угля
Ионы металлов
Синтетический краситель
Табачный дым
Полировальный порошок
Ионообменная смола
Латекс/эмульсии
Пестициды
Мука
Коллоидный кремний
Гербициды
Синий краситель
Cyardia Cyst
Красные кровяные тельца
Асбест
Человеческий волос
Желатин
Угольная пыль

Ионный обмен

Очистка воды, путем изменением ее ионного состава, вплоть до полного удаления растворенных примесей.

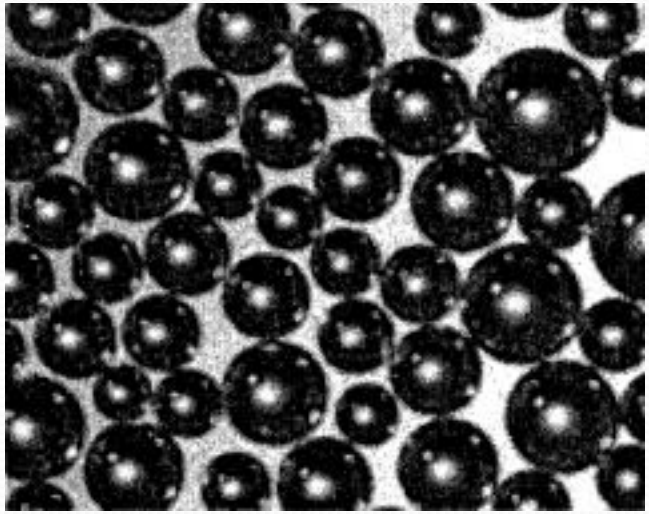
Таким образом ионный обмен – удаление из воды ионизированных истинно-растворенных частиц

Ионный обмен

Способность специальных материалов (ионитов) изменять в желаемом направлении ионный состав обрабатываемой воды

Иониты

Представляют собой нерастворимые высокомолекулярные вещества, которые благодаря наличию в них специальных функциональных групп способны к реакциям ионного обмена



Получение ионитов: матрица

1. Сополимеризация стирола и дивинилбензола

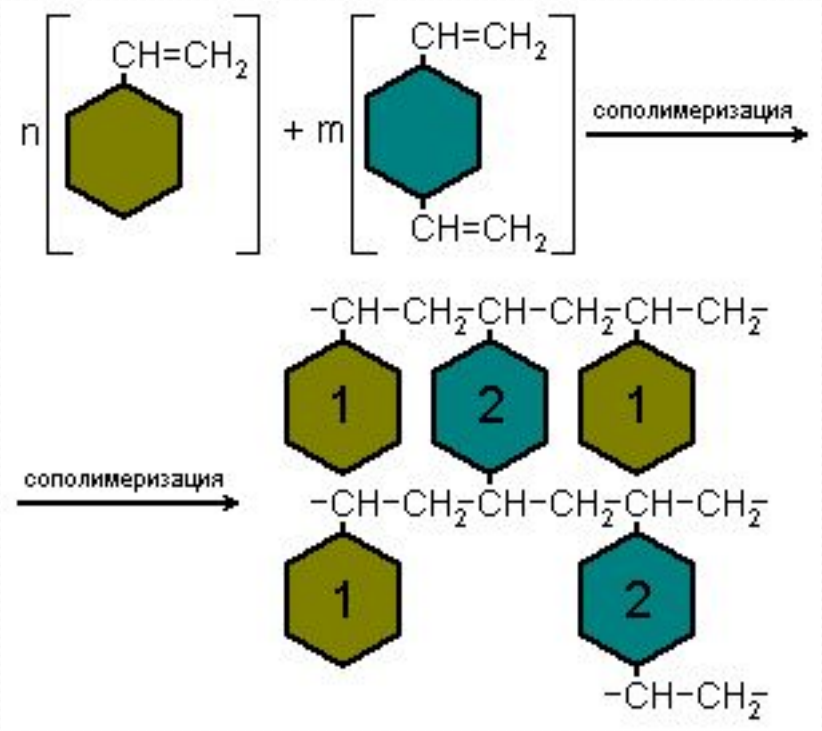
Без дивинилбензола:

практически нерастворимые полистирольные смолы:

Получение ионитов: матрица

1. Сополимеризация стирола и дивинилбензола

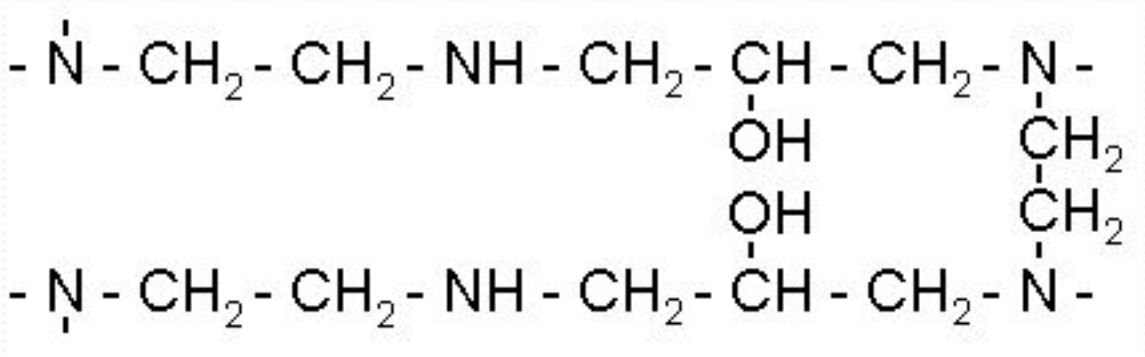
В присутствии дивинилбензола:



Получение ионитов: матрица

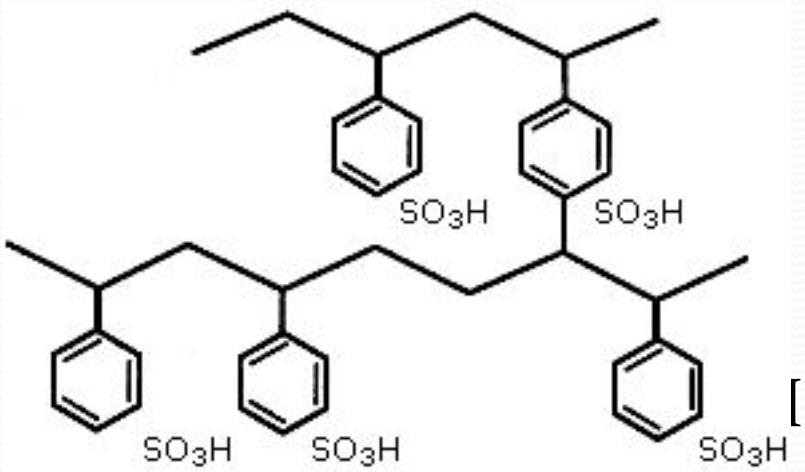
2. Поликонденсация

АН-31: поликонденация эпихлоргидрина и полиэтиленполиамина в присутствии аммиака



Получение ионитов: функциональные группы

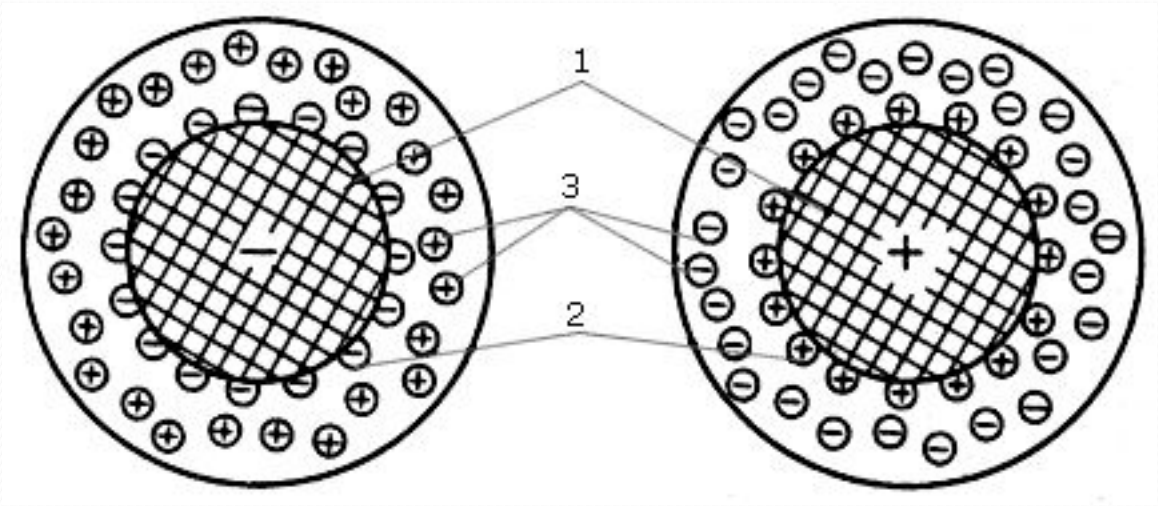
Полученную матрицу обрабатывают химическими реагентами (например, серной кислотой) для замещения в бензольных кольцах ионов водорода на специальные функциональные группы, которые способны к диссоциации в <u>растворах</u>:



$-SO_3^- + H^+$

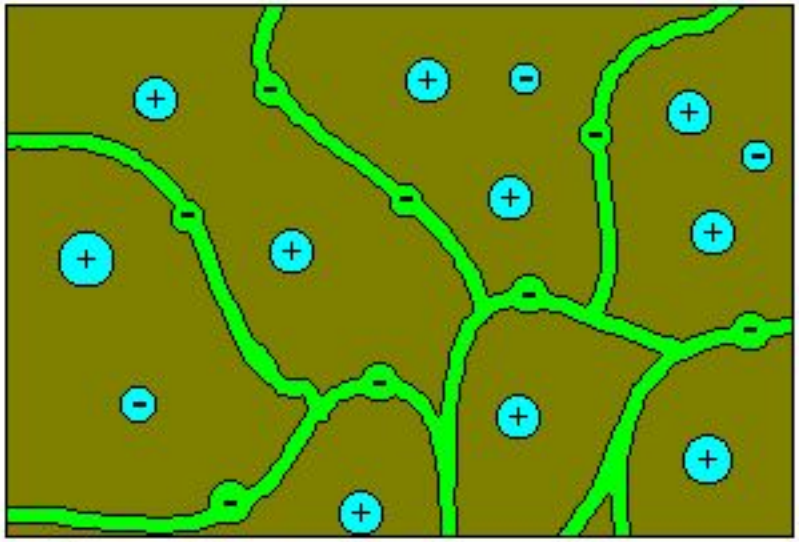
$[^+$ □ $-NH_3^+$

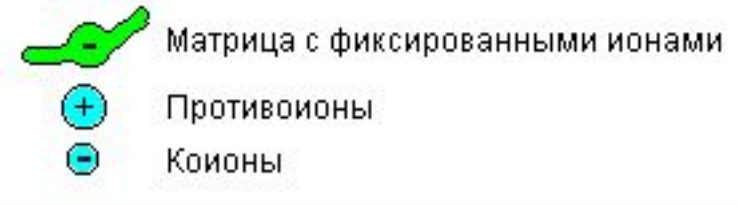
Структура элемента ионита



1 – матрица; 2 – потенциалообразующие фиксированные ионы; 3 – ионы диффузного слоя (противоионы)

Структура элемента ионита





Обозначения

- RNa:

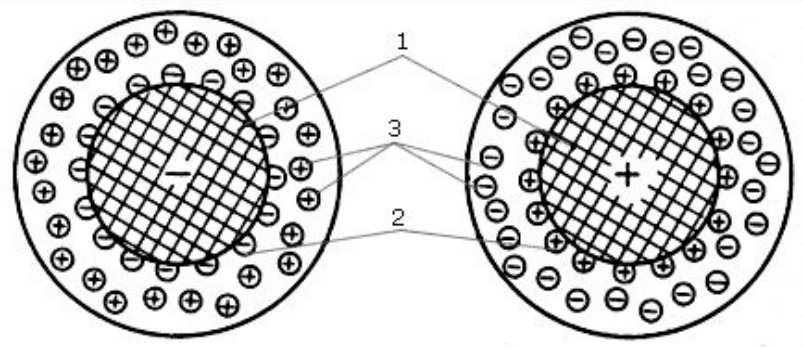
R^- – матрица с фиксированным ионом

Na^+ – обменный ион (противоион)

- ROH:

R^+ – матрица с фиксированным ионом

OH^- – обменный ион (противоион)



Типы ионитов

- Катиониты

обмен положительно заряженными частицами

RNa, RH

- Аниониты

обмен отрицательно заряженными частицами

RCl, ROH

Функциональные группы

- Катиониты

  - остаток серной кислоты – сульфогруппа:
    - SO_3H (сильнокислотная)

  - карбоксильная группа:
    - COOH (слабокислотная)

Функциональные группы

- Аниониты
  - аминогруппа:
    - NH_2 (слабоосновная/низкоосновная)
  - иминогруппа:
    - NH (слабоосновная/низкоосновная)
  - группы четырехзамещенного аммониевого основания:
    - NR_3OH (сильноосновная/высокоосновная)
    где R – CH_3, C_2H_5 и т.д.

Реакции ионного обмена

- Катионирование

$$2R\mathrm{Na} + \mathrm{Ca}^{2+} + 2\mathrm{Cl}^{-} \rightarrow R_2\mathrm{Ca} + 2\mathrm{Na}^{+} + 2\mathrm{Cl}^{-}$$

- Анионирование

$$2R\mathrm{OH} + \mathrm{Ca}^{2+} + 2\mathrm{Cl}^{-} \rightarrow 2R\mathrm{Cl} + \mathrm{Ca}^{2+} + 2\mathrm{OH}^{-}$$

Анимация ионного обмена

Характеристики реакций ионного обмена

- ***Эквивалентность обмена ионов***: сколько «зарядов» ионов задержали, столько же «зарядов» отдали в воду

- ***Обратимость***: возможность направления реакции в обратную сторону, т.е. регенерация дорогостоящего ионита

- ***Селективность***: преимущественная адсорбция одних ионов по сравнению с другими

Эквивалентность обмена ионов

Понижение концентрации какого-либо иона в растворе в результате его удержания ионитом сопровождается эквивалентным повышением концентрации другого иона, поступающего в раствор из ионита, что является следствием закона **электронейтральности**. Использование этой закономерности позволяет рассчитывать массовые концентрации примесей в системе "ионит - раствор".

Обратимость обмена ионов

- Позволяет многократно использовать дорогостоящие иониты в технологии обработки воды:

$$2RNa + Ca^{2+} + 2Cl^{-} \rightleftharpoons R_2Ca + 2Na^{+} + 2Cl^{-}$$

После замены катионов Na^{+} в катионите ионами Ca^{2+} (прямая реакция) осуществляют обратный процесс – регенерацию, приводящую к восстановлению способности катионита извлекать из обрабатываемой воды ионы Ca^{2+}.

Преимущественная адсорбция (селективность)

Причина – различие в величине Кулоновских сил, действующих между матрицей с фиксированным ионом и противоионами в растворе

Факторы:

- величина заряда
- **<u>эффективное</u>** расстояние между зарядами: радиус самого иона и количество молекул воды (r_{H_2O} = 0.276 нм) вокруг ионов (гидратация)

Заряд иона

- Возрастание заряда – увеличение величины Кулоновских сил

$$Na^{+} < Mg^{2+} < Al^{3+}$$

Радиусы и гидратация ионов щелочноземельных металлов

Показатель	Ионы			
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Радиус иона, 10^{10} м	0.78	1.06	1.27	1.43
Число молекул H_2O, гидратирующих ион (по Реми)	14	10 - 12	8	4

Селективность:

$$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$

Основной ряд селективности

- Катионирование

$$Li^+ < Na^+ < K^+ = NH_4^+ < Cs^+ < Mn^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Al^{3+}$$

- Анионирование

$$F^- < OH^- < Cl^- < H_2PO_4^- < NO_3^- < I^- < SO_4^{2-}.$$

Коэффициент селективности

- количественная мера селективности:

$$T_{A/B} = \frac{q_A / C_A}{q_B / C_B} = \frac{q_A \cdot C_B}{q_B \cdot C_A}$$

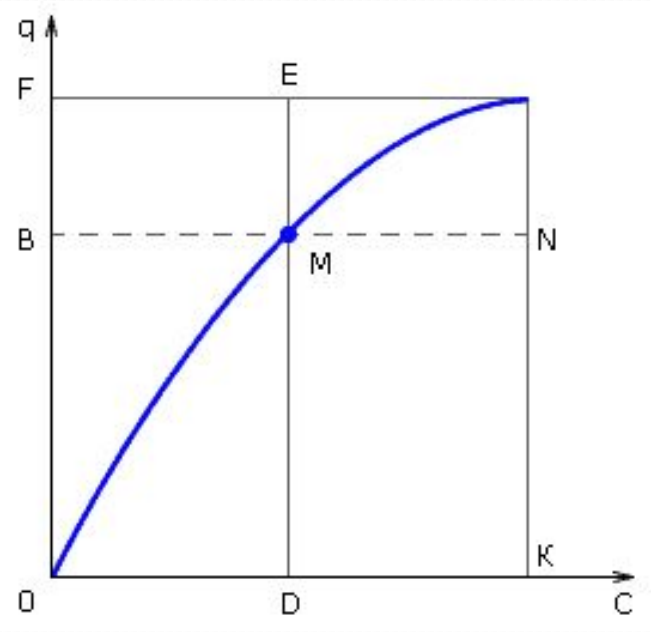
где q и C – эквивалентные концентрации обменивающихся ионов A и B в ионите и в растворе

Коэффициент селективности зависит от:

- типа ионита
- концентрации ионов
- природы адсорбируемых ионов
- температуры

Определение коэффициента селективности

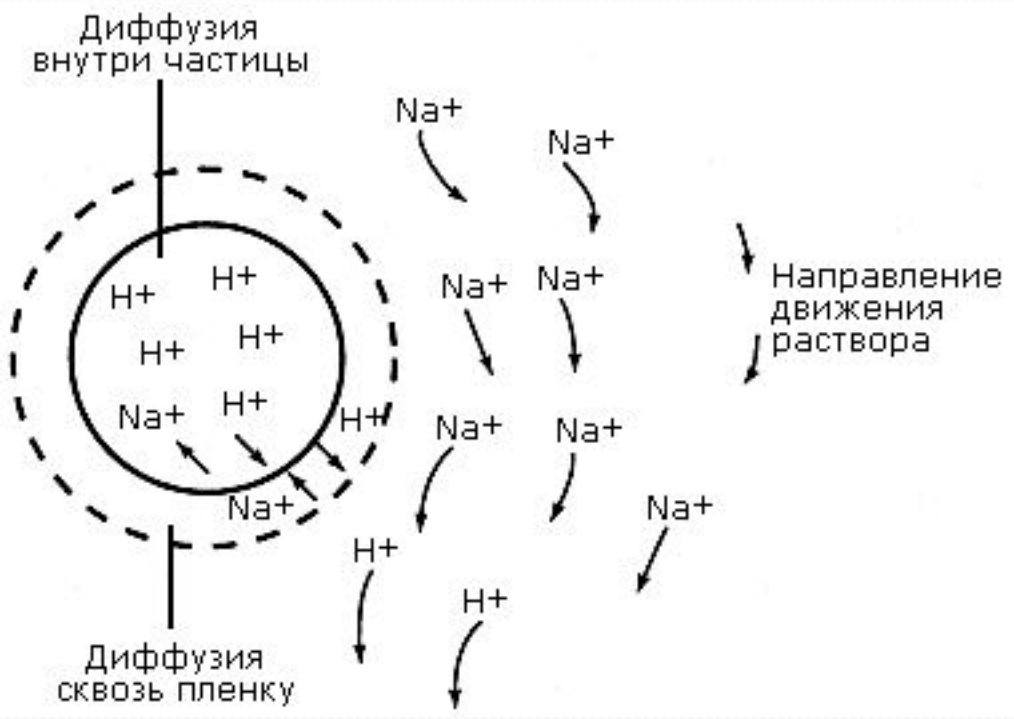
- по изотерме адсорбции



ось абсцисс – относительная концентрация примесей А и В в растворе

ось ординат – относительная концентрация примесей А и В в ионите

Скорость ионного обмена



Процессы:

- диффузия ионов внутри зерна
- диффузия в пленке

Определяющий (медленный) процесс

- высокие концентрации ионов в растворе (более 0,2 мг-экв/л) – *внутридиффузионная кинетика* (диффузия ионов внутри зерна)

- низкие концентрации ионов в растворе (природные воды с солесодержанием менее 1 г/л) – *внешнедиффузионная кинетика* (диффузия в пленке)

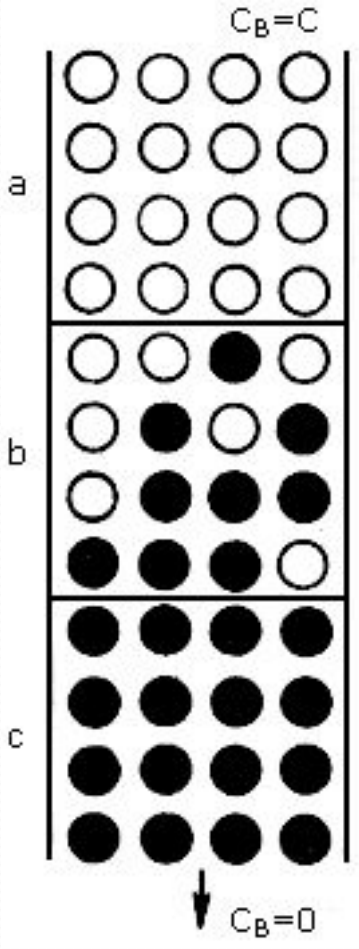
Фронт фильтрования

a – истощенный ионит

b – зона ионного обмена

(фронт фильтрования)

c – свежий ионит



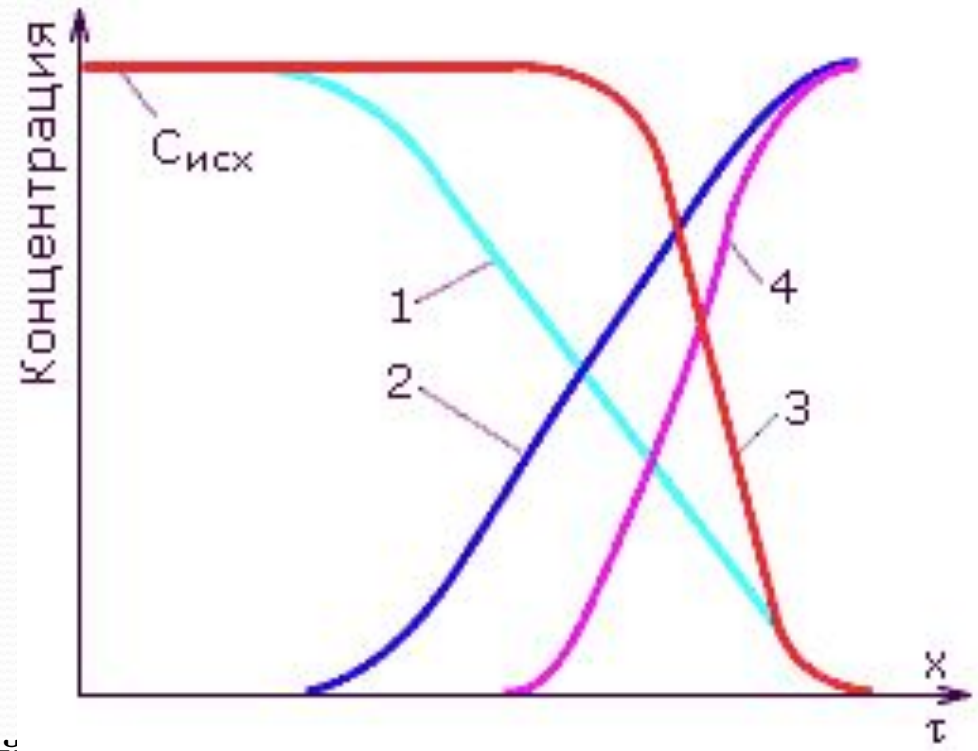
Типы фронтов фильтрования

- Острый (переносится параллельно). Адсорбируемый ион обладает большей селективностью, чем тот, который есть на ионите

- Размытый (диффузный)

  Адсорбируемый ион обладает меньшей или равной селективностью, чем тот, который есть на ионите

Фронт фильтрования и выходная кривая фильтрования



1 – диффузный слой фильтрования; 2 – выходная кривая при диффузном фронте; 3 – острый фронт фильтрования; 4 – выходная кривая при остром фронте; *x* – высота слоя ионита; t - время работы фильтра

Ионный обмен

Технологические свойства ионитов

Физические свойства

- гранулометрический состав (размер зерен)
- насыпная масса
- механическая прочность
- структура ионита
- степень набухания в водных растворах

Гранулометрический состав

- Крупность зерен промышленных ионитов находится в пределах от 0,3 до 1,5 мм
- До 80% объема ионитов представлено зернами диаметром от 0,5 до 1,0 мм
- *Гранулометрический состав* определяет отсутствие выноса мелких фракций при взрыхляющей промывке
- Влияет на скорость ионного обмена
- Влияет на перепад давлений на ионитном фильтре

Насыпная масса ионита

- Различают в воздушно-сухом (g_C) состоянии и во влажном (g_B) состоянии

- Степень набухания:

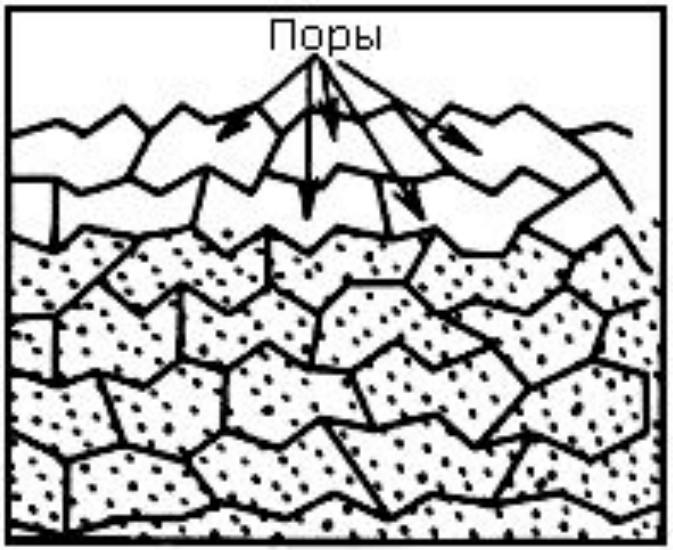
$$k_н = g_C / g_B$$

Для промышленных ионитов степень набухания от 1.1 до 1.9

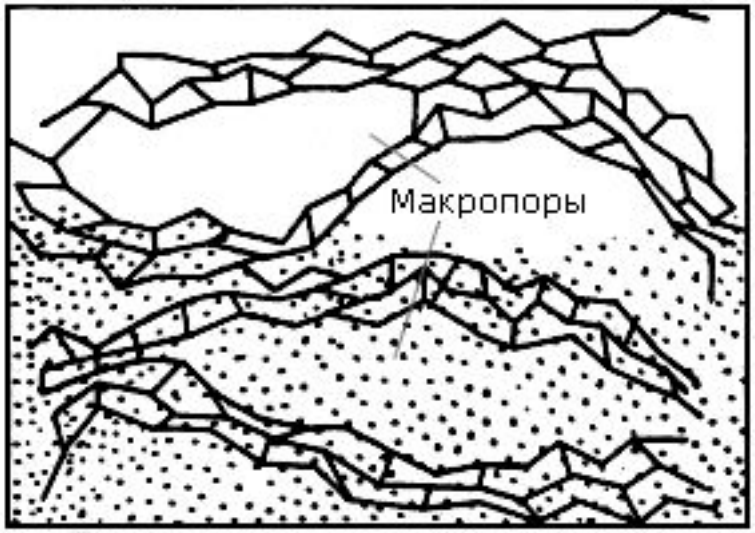
Механическая прочность и осмотическая стабильность

- Влияет на потери ионита в течение нескольких лет его эксплуатации. Годовой износ отечественных ионитов, используемых в различных установках для очистки природных вод и конденсатов, колеблется от 10 до 35%

Макропористые иониты



гелевый



макропористый

Химические свойства

- химическая стойкость
- сила кислотности (для катионитов) или основности (для анионитов)
- полная и рабочие обменные емкости
- удельный расход реагентов и отмывочной воды при заданной глубине удаления из воды поглощаемых ионов
- термическая и радиационная стойкость

Сила кислотности

- Сильнокислотные катиониты (например, КУ-2-8) осуществляют обмен ионов практически при любых значениях pH среды.
- Слабокислотные функциональные группы в кислой среде практически остаются в недиссоциированном состоянии, их применяют при pH >> 7

Сила основности

- Сильноосновные (высокоосновные) аниониты вступают в обменные реакции с анионами как сильных, так и слабых кислот в широкой области значений pH
- Слабоосновные (низкоосновные) аниониты работоспособны лишь в кислых средах и могут осуществлять ионный обмен только с анионами сильных кислот (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-).

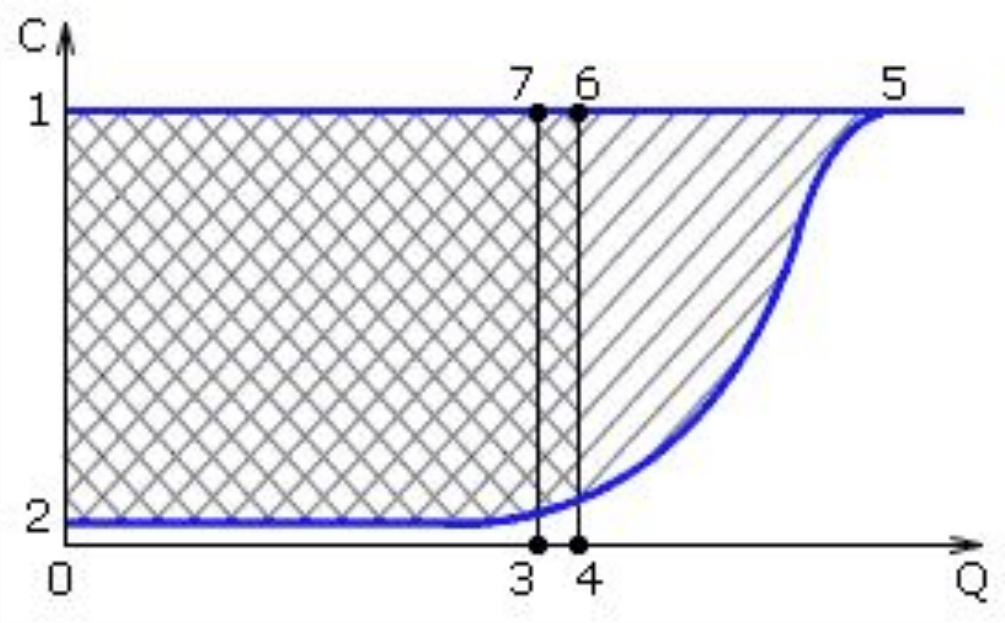
Полная обменная емкость

- Полная обменная емкость – количество функциональных групп, привитых к иониту

Тип ионита	$E_п$, г-экв/м^3
Сильнокислотный катионит с 8% ДВБ гелевого типа	1800
Слабокислотный катионит гелевого типа	3500
Сульфоуголь	500
Сильноосновной анионит:	
тип 1	1000
тип 2	1300
Слабоосновной анионит	2600

Рабочая обменная емкость

- Количество групп, эффективно участвующих в ионном обмене



$$E_p = \frac{\left(C^{исх} - C_ф\right) \cdot Q}{f \cdot h}$$

Рабочие обменные емкости

Примерные значения рабочих обменных емкостей ионитов

Ионит	Страна изготовитель	при Н-катионировании	при Na-катионировании	при ОН-катионировании	
				по Cl^-	по SiO_3^{2-}
Катиониты:					
Сульфоуголь	Россия	250	400	-	-
КУ-2-8	Россия	800	800	-	-
КБ-4	Россия	1300	1500	-	-
амберлайт IR-120	США	800	800	-	-
леватит 5100	ФРГ	800	850	-	-
Аниониты:					
АН-31	Россия	-	-	1050	-
АВ-17	Россия	-	-	700	420
амберлайт IRA-400	США	-	-	800	400
леватит М-600	ФРГ	-	-	750	400

Термическая и радиационная устойчивость

- Разрушение матрицы ионита или отщепление функциональных групп от каркаса ионита, что приводит к потери обменной емкости и загрязнению фильтрата продуктами разложения ионитов.

Температурный предел длительного использования: для катионита КУ-2-8 - 100°С, для анионита АВ-17 - 40°С.

Органопоглощение

Аниониты подвергаются постепенному необратимому загрязнению **органикой** с большой молекулярной массой, что приводит:

- к снижению рабочей обменной емкости анионитов
- увеличению расхода реагентов
- увеличение расхода воды на собственные нужды
- увеличение солесодержания обессоленной воды

Механизмы органопоглощения

- Электростатическое взаимодействие
- Межмолекулярное притяжение (силы Ван-дер-Ваальса)

Электростатическое взаимодействие

Аналогично тому взаимодействию, что происходит при обычном ионном обмене

Межмолекулярное притяжение

- Происходит между ароматическими циклами, входящими в состав структуры анионита и молекулы органических загрязнений

Различие на основе химического типа матрица анионита:

- на основе стирола – **гидрофобные** свойства
- на основе акрила – **гидрофильные** свойства

Для последнего – прослойка воды снижает межмолекулярные силы, что приводит к большему возможному загрязнению органикой

Предельная органопоглащающая способность анионитов

- сильноосновный анионит гелевого типа (полистирол): 0,25 г·O_2/дм^3
- сильноосновный анионит макропористого типа: (полистирол): 1,0 г·O_2/дм^3
- слабоосновный анионит гелевого типа (полиакрил): 6,0 г·O_2/дм^3

Ионный обмен

Технологии ионного обмена

(02.11.2011)

Два типа процессов ионного обмена

- катионирование (~~удаление~~ замена положительно заряженных ионов)

- анионирование (~~удаление~~ замена отрицательно заряженных ионов)

Катионирование

Процессы:

- H-катионирование
- Na-катионирование

Аппараты:

- H-катионитный фильтр
- Na-катионитный фильтр

Фильтрат:

- H-катионированная вода
- Na-катионированная вода

Анионирование

Процессы:

- ОН-анионирование

Аппараты:

- ОН-анионитный фильтр

Фильтрат:

- ОН-анионированная вода

Типы обработок воды

- Na-катионирование
- H-катионирование и OH-анионирование
- H-Na-катионирование

Na-катионирование

Умягчение воды (снижение содержания Ca^{2+}, Mg^{2+})

Реакции:

$$2R\mathrm{Na} + \mathrm{Ca}^{2+} \rightarrow R_2\mathrm{Ca} + 2\mathrm{Na}^{+}$$

$$2R\mathrm{Na} + \mathrm{Mg}^{2+} \rightarrow R_2\mathrm{Mg} + 2\mathrm{Na}^{+}$$

Остаточная жесткость:

5 - 10 мкг-экв/дм^3

Na-катионирование

Анионный состав: без изменений

$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaR \rightarrow R_2Ca + 2NaHCO_3$$

В котле при более высоких температурах:

$$2NaHCO_3 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2NaOH + CO_2$$

что может вызвать щелочную коррозию

Недостатки Na-катионирования

- Щелочность (HCO_3^-, CO_3^{2-}) не снижается
- Увеличение массового солесодержания:

$$M_э^{Na} = 23 \text{ г/г-экв}$$

$$M_э^{Ca} = 20 \text{ г/г-экв}$$

$$M_э^{Mg} = 12 \text{ г/г-экв}$$

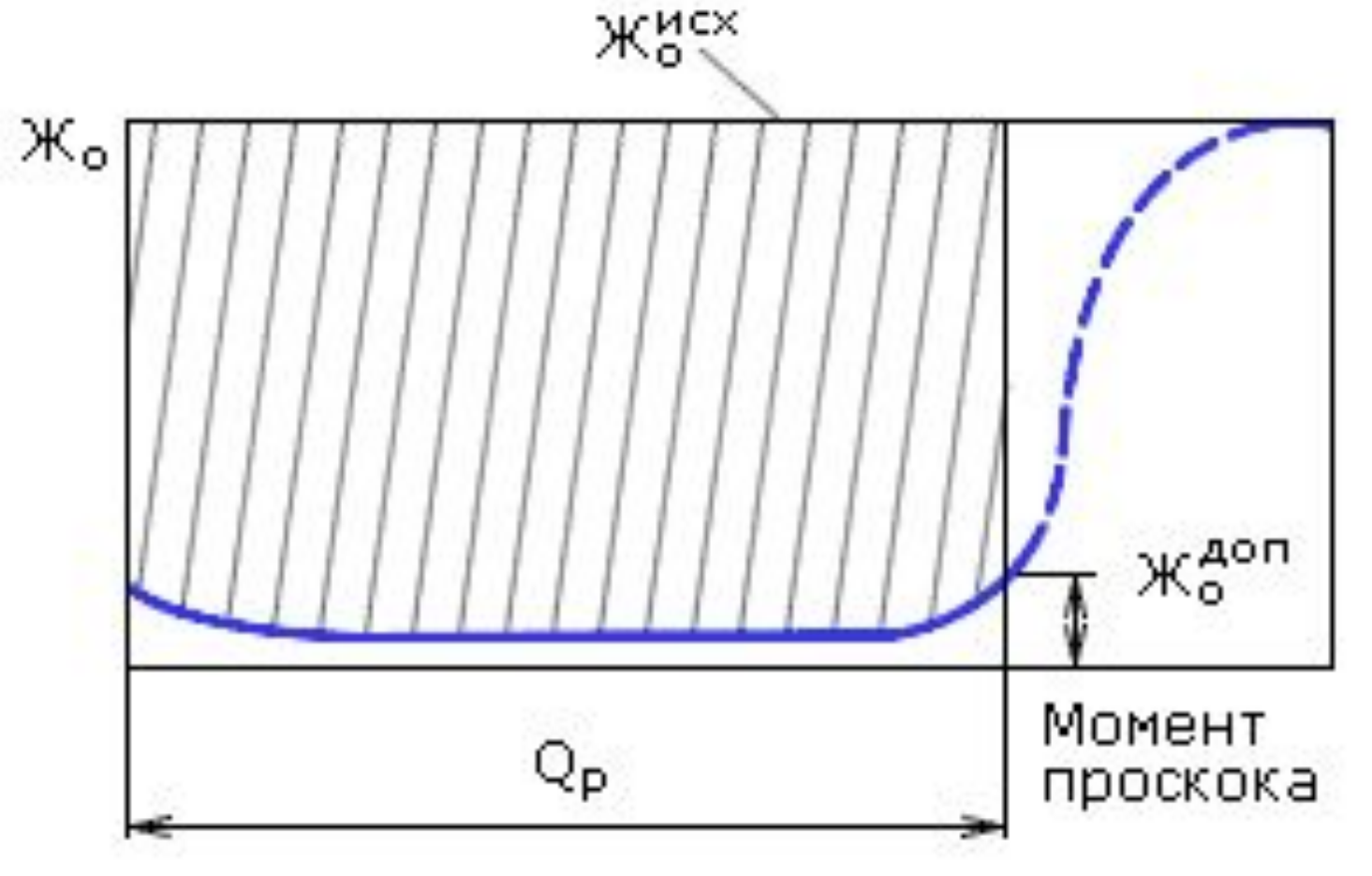
Ионный обмен:

1 г-экв Na = 1 г-экв Ca = 1 г-экв Mg

Применение Na-катионирования

- подпитка теплосети
- добавочная вода для котлов низкого и среднего давлений при сравнительно низкой щелочности исходной воды

Выходная кривая жесткости при Na-катионировании



Регенерация катионита при Na-катионировании

- 6-10% NaCl

$$R_2Ca + nNa^+ \square\ 2RNa + Ca^{2+} + (n - 2)Na^+$$

$$R_2Mg + nNa^+ \square\ 2RNa + Mg + (n - 2)Na^+$$

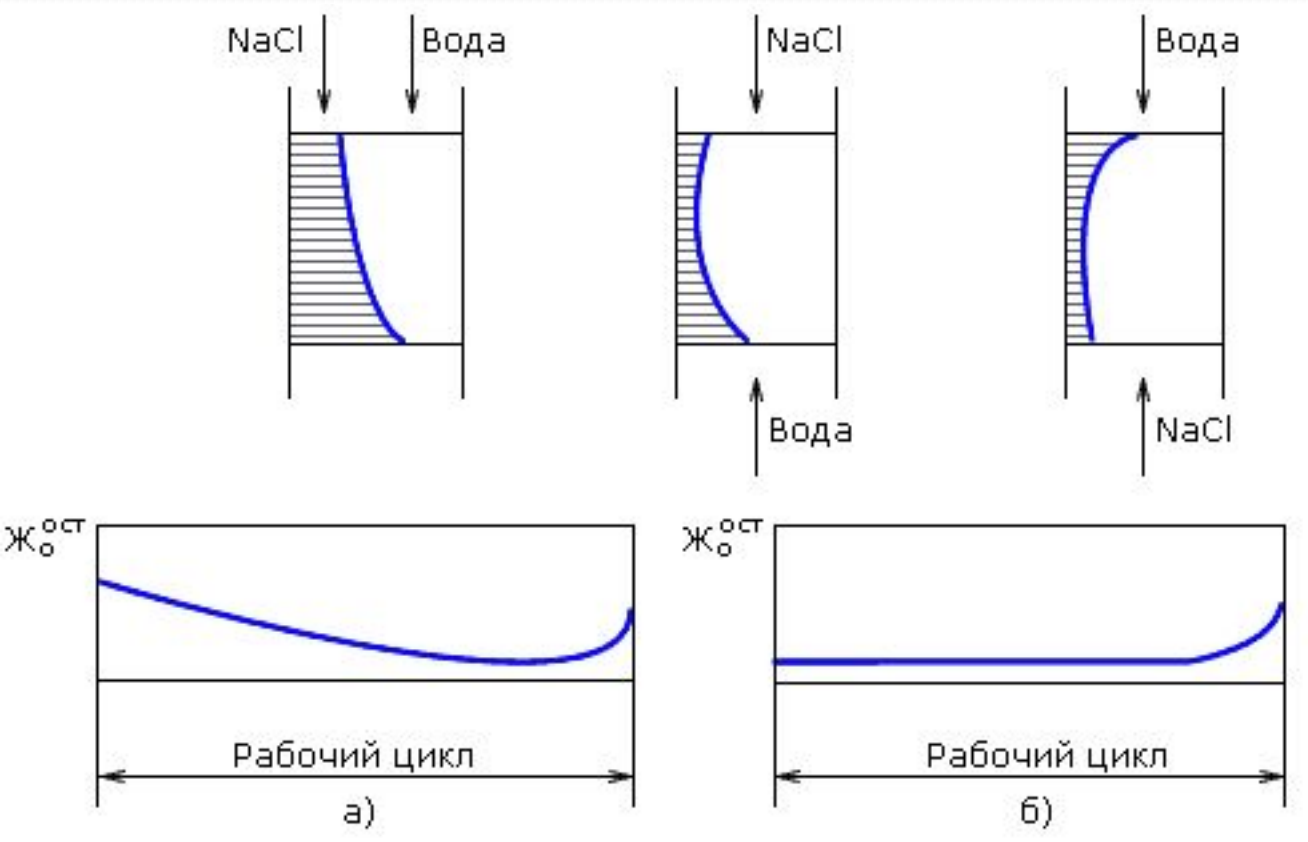
где n – избыток ионов Na^+ по сравнения со стехиометрическим

Влияние расхода NaCl на регенерацию

Регенерация на практике

- n = 2.4 г-экв Na^+ /г-экв Ca^+, Mg^+ = 140 г NaCl/г-экв
- на 1 задержанный г-экв Ca^+, Mg^+ в сточных водах:
  - 1,4 г-экв Na^+
  - 2,4 г-экв Cl^-
- скорость: 4–6 м/ч

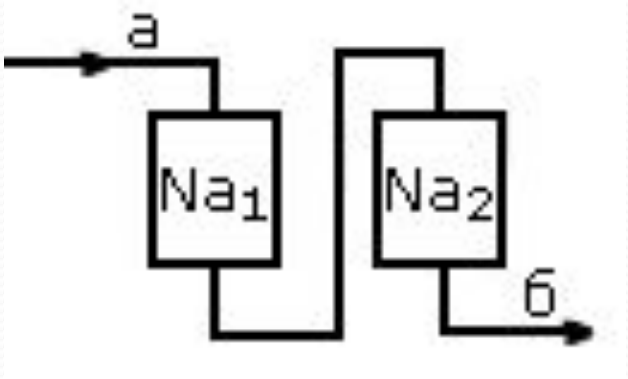
Типы регенераций



Двухступенчатое Na-катионирование

- n_1 = 1.8 - 2.4 г-экв/г-экв
- n_2 = 6–7 г-экв/г-экв

- $Жост_1$ = 0,1 мг-экв/дм^3
- $Жост_2$ = 0,05–0,01 мг-экв/дм^3



Н-катионирование

Удаление всех катионов из воды

Реакции:

$$2RH + Ca^{2+} \rightarrow R_2Ca + 2H^+$$

$$2RH + Mg^{2+} \rightarrow R_2Mg + 2H^+$$

$$RH + Na^+ \rightarrow RNa + H^+$$

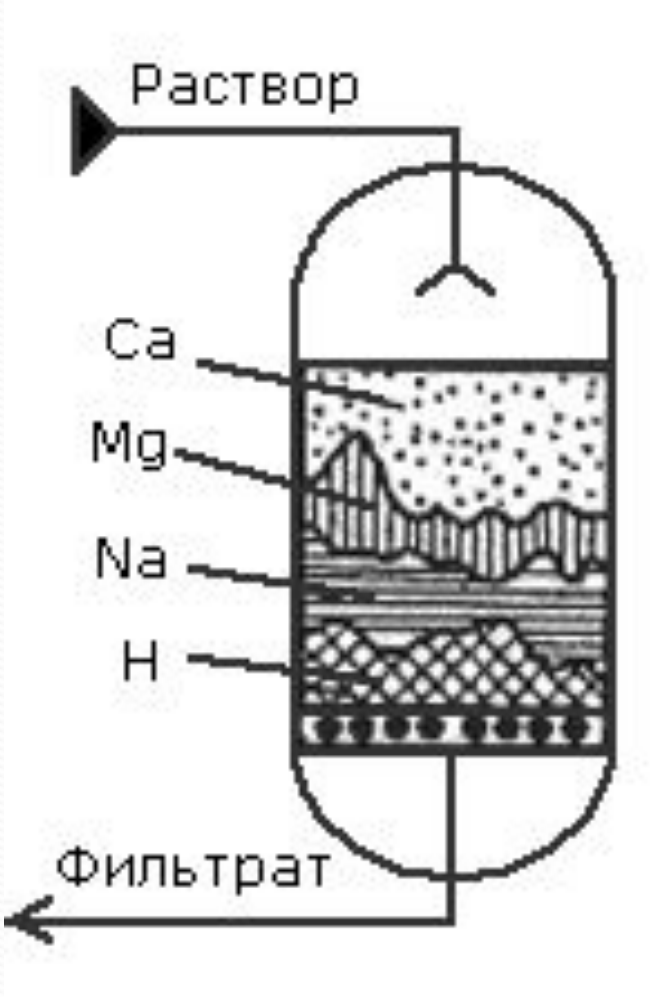
Н-катионирование

Анионный состав: снижение содержания анионов слабых кислот:

$$H^+ + HCO_3^- \square CO_2 + H_2O$$

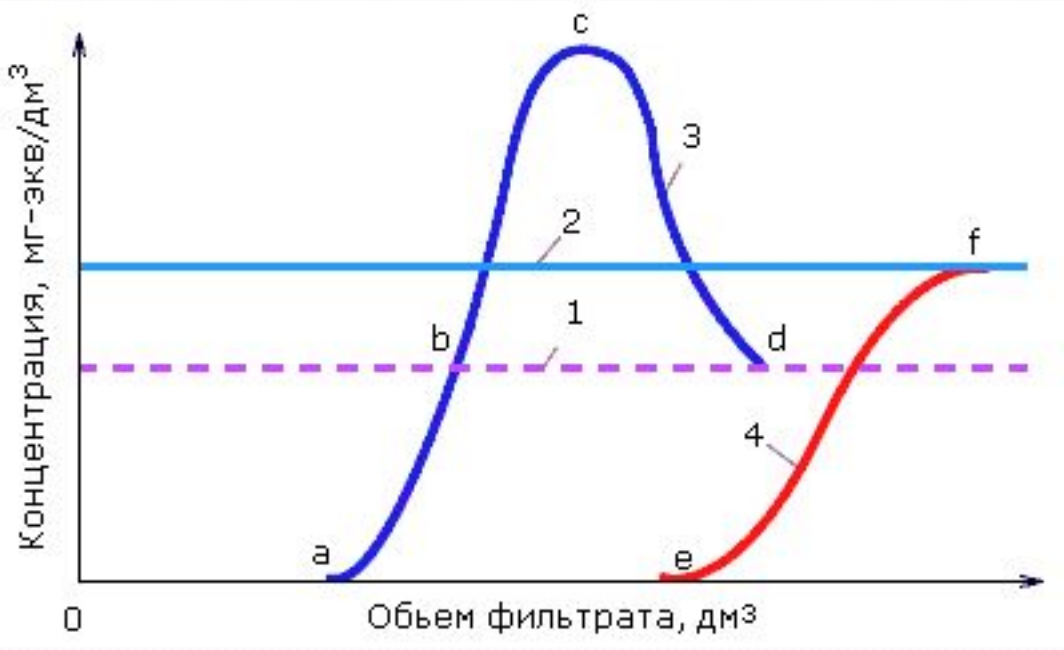
$$C_{H^+} = (\Sigma Ан - C_{HCO_3^-})_{исх} = (C_{SO_4^{2-}} + C_{Cl^-})_{исх}$$

Распределение ионов по высоте



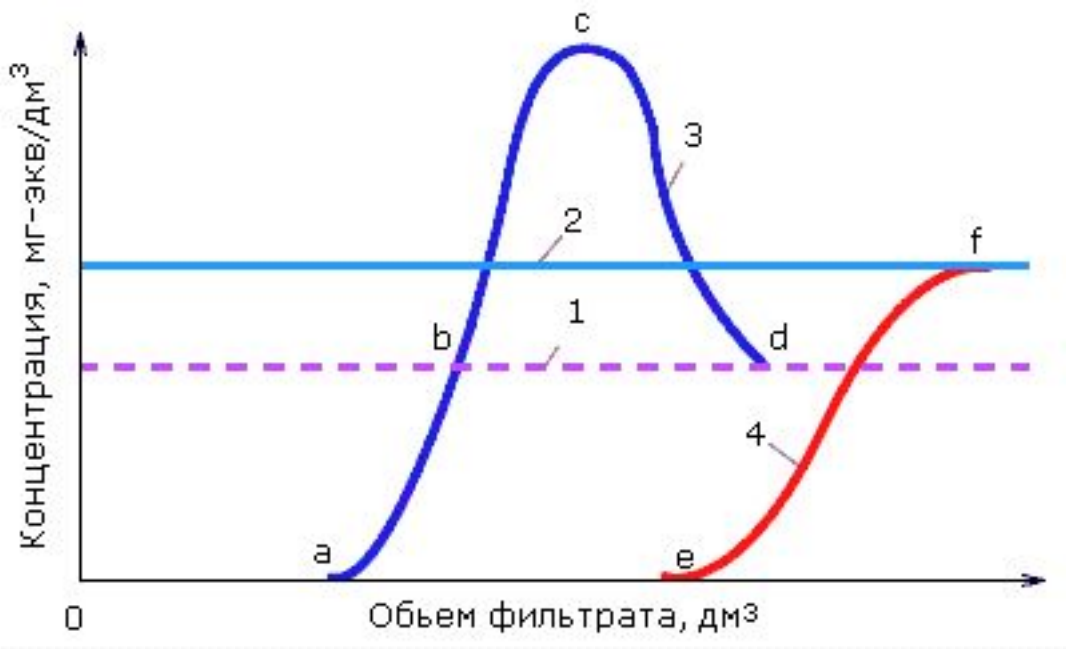
Изменение качества Н-кат. воды при работе Н-кат. фильтра

- Полное поглощение всех катионов
- «а» – проскок Na^+
- «е» – проскок жесткости
- b, d – конц. $Na^+_{исх}$
- f – $Ж_о^{исх}$



Режимы работы Н-кат. фильтра

- до точки «а» – обессоливание
- до точки «е» – умягчение



Регенерация Н-кат. фильтров

Любой сильной кислотой (создание высокой концентрации H^+)

- H_2SO_4
- HCl
- HNO_3

Реакции при регенерации Н-кат. фильтров

$$R_2Ca + nH^+ \square\ 2RH + Ca^{2+} + (n - 2)H^+$$

$$R_2Mg + nH^+ \square\ 2RH + Mg^{2+} + (n - 2)H^+$$

$$RNa + nH^+ \square\ RH + Na^+ + (n - 1)H^+.$$

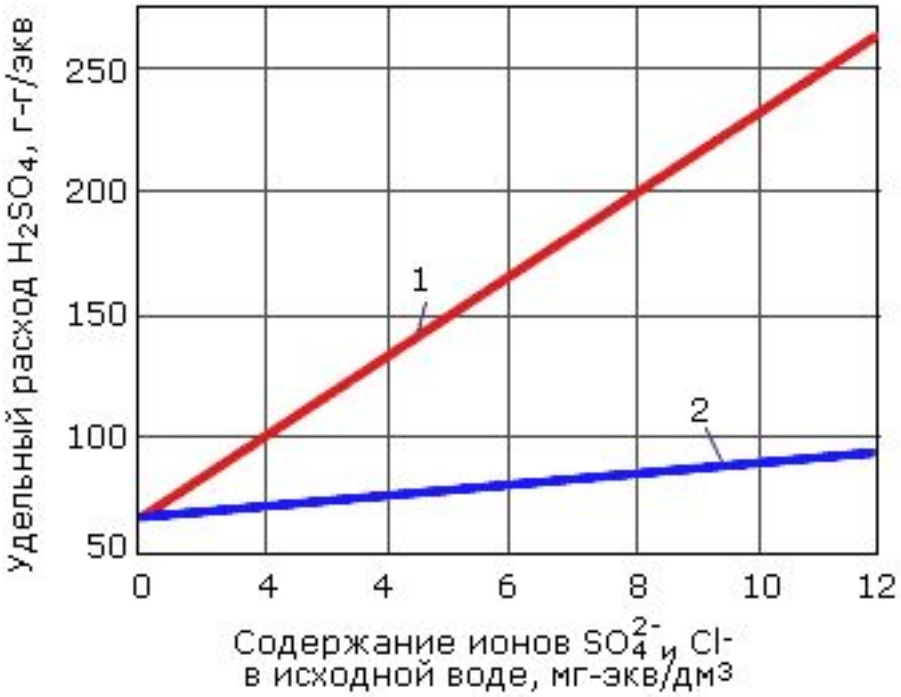
Регенерация с использованием H_2SO_4

- + недорогой реагент
- + концентрированная H2SO4 некоррозионноактивна
- – может быть загипсовывание: $Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4$

Мероприятия:

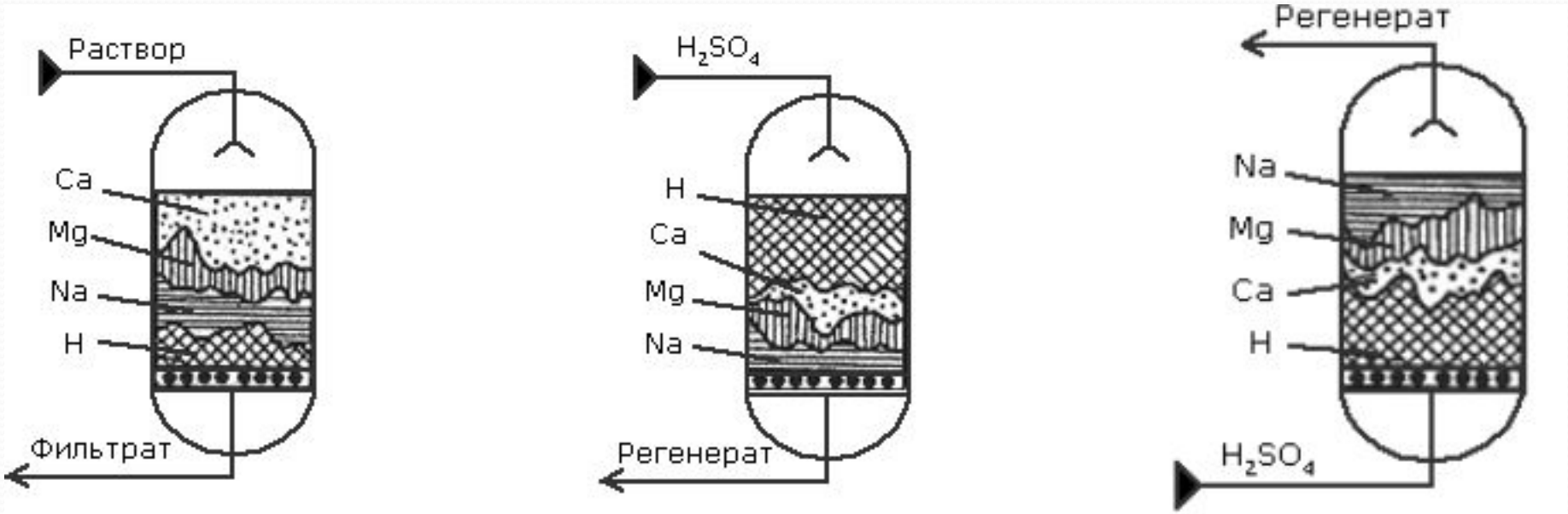
- концентрация регенерационного раствора 1,0–1,5%
- скорость подачи регенерационного раствора – не менее 10 м/ч (для 1,5% раствора)

Удельный расход H_2SO_4



1 – параллельный ток; 2 – противоток

Виды регенераций



Противоточная регенерация

1. фильтры с верхним вводом обрабатываемой воды при блокировке слоя ионита от расширения при регенерации подачей сверху воды или части регенерационного раствора (ФИПр, ФИПР-2П)
2. фильтры с очисткой воды в направлении снизу вверх, а регенерационного раствора сверху вниз (типа Амберпак)
3. фильтры с подачей воды сверху вниз, а регенерационного раствора снизу вверх (типа Апкоре).

Отечественные ФИПр, ФИПр-2П

- сокращение количества фильтров в 2 – 2,5 раза
- сокращение расхода воды на собственные нужды в 2 – 3 раза
- сокращение расхода реагентов на 20 – 30%
- сокращение объема загружаемых в фильтры ионитов в 1,8 раза

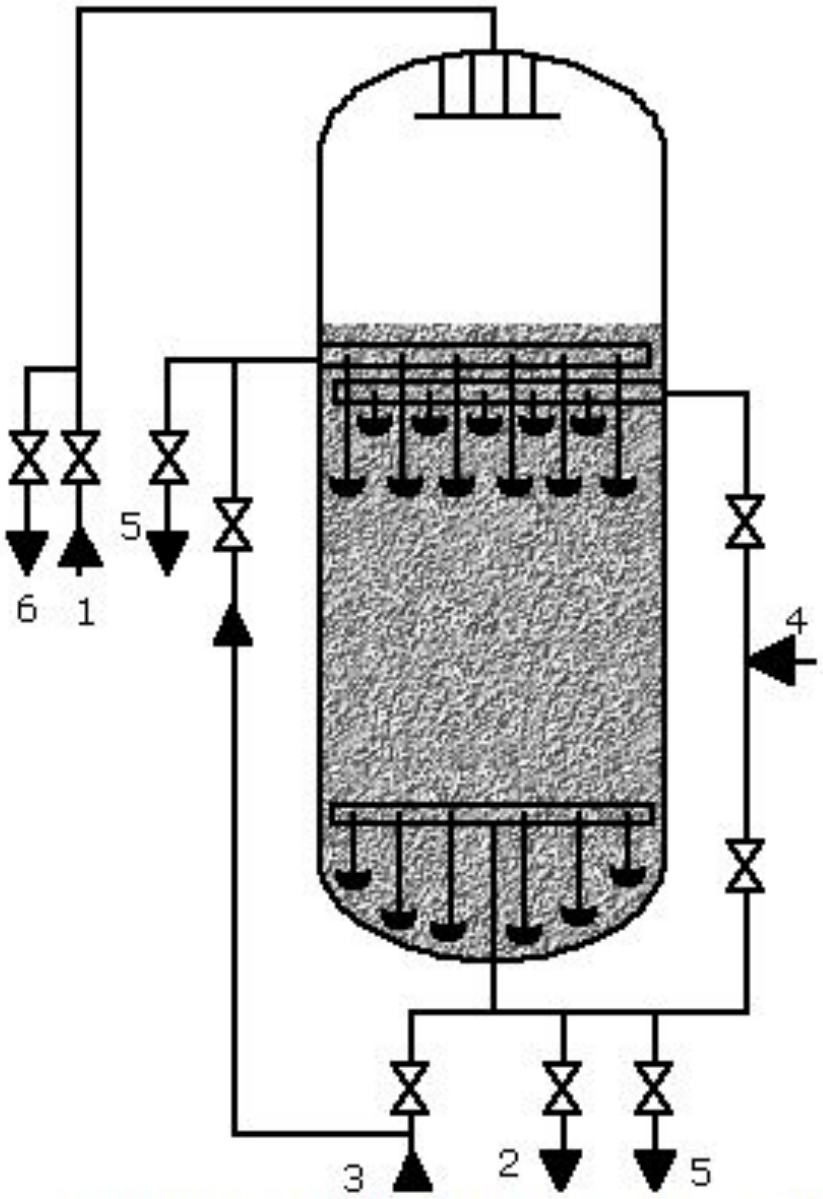
Результаты перехода на противоточные фильтры

Показатели	Водоподготовительная установка	
	до реконструкции	после реконструкции
Среднеуральская ГРЭС		
Схема обессоливающей установки	$Н_{пр}$ – $Н_{осн}$ – $А_1$ – Д – $Н_2$ – $А_2$ – ФСД	$Н_{про}$ – $А_{про}$ – ФСД
Производительность, т/ч	400	500
Количество фильтров, шт.	30	14
Удельный расход реагентов, г-экв/г-экв: серной кислоты едкого натра	2,5 2,5	1,8 – 2,0 1,5 – 1,7
Суммарный объем загруженных ионитов, $м^3$	321,7	161,6
Расход воды на собственные нужды, %	20	10
Электропроводность обессоленной воды, мкСм/см	–	1
Содержание кремнекислоты в обессоленной воде, мкг/$дм^3$	–	5 – 10

Результаты перехода на противоточные фильтры

Показатели	Водоподготовительная установка	
	до реконструкции	после реконструкции
Первоуральская ТЭЦ		
Схема умягчительной установки	Na_1 – Na_2	$Na_{про}$
Производительность, т/ч	700	700
Количество фильтров, шт.	12	4
Удельный расход соли, г-экв/г-экв	2,5 – 3,1	2,3 – 1,5
Объем катионита, $м^3$	170	62
Расход воды на собственные нужды, %	2,4	0,9 – 1,5

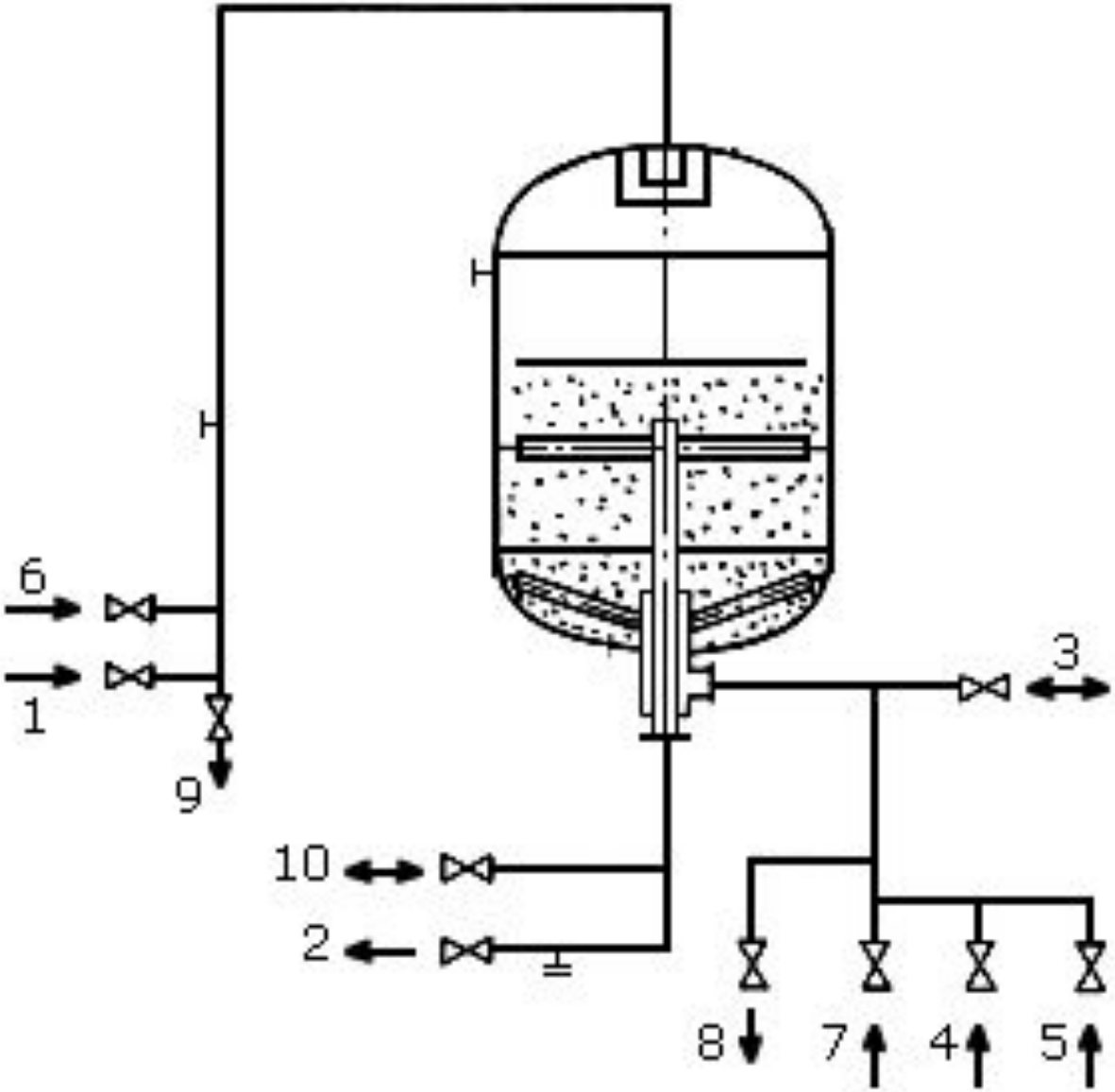
ФИПр (справа) и ФИПа (снизу)



1 – подвод исходной воды; 2 – отвод обработанной воды; 3 – подвод взрыхляющей воды; 4 – подвод регенерационного раствора и отмывочной воды; 5 – дренаж; 6 – отвод взрыхляющей воды

ФИПр-2П

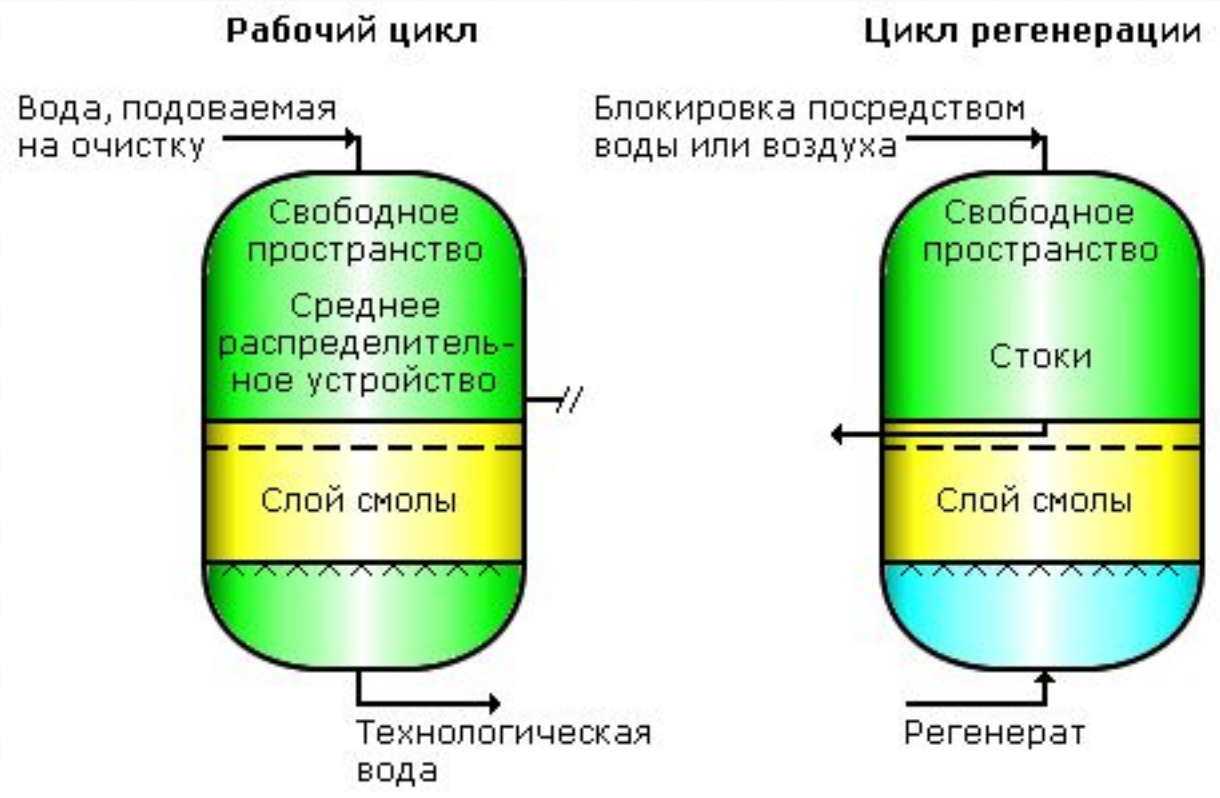
1 – подвод исходной воды;
2 – отвод фильтрата или отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды;
3 – подвод исходной воды или отвод фильтрата;
4 – подвод регенерационного раствора;
5 – подвод воды для взрыхления;
6 – подвод регенерационного раствора и отмывочной воды;
7 – подвод отмывочной воды;
8 – отвод отработанного регенерационного раствора и отмывочной воды;
9 – дренаж;
10 – подвод взрыхляющей воды, дренаж



Сравнение стоимости фильтров

- ФИПа-I-3,0-0,6: 301 700 руб./шт.
- ФИПр – 3,0-0,6: 1 221 600 руб./шт.

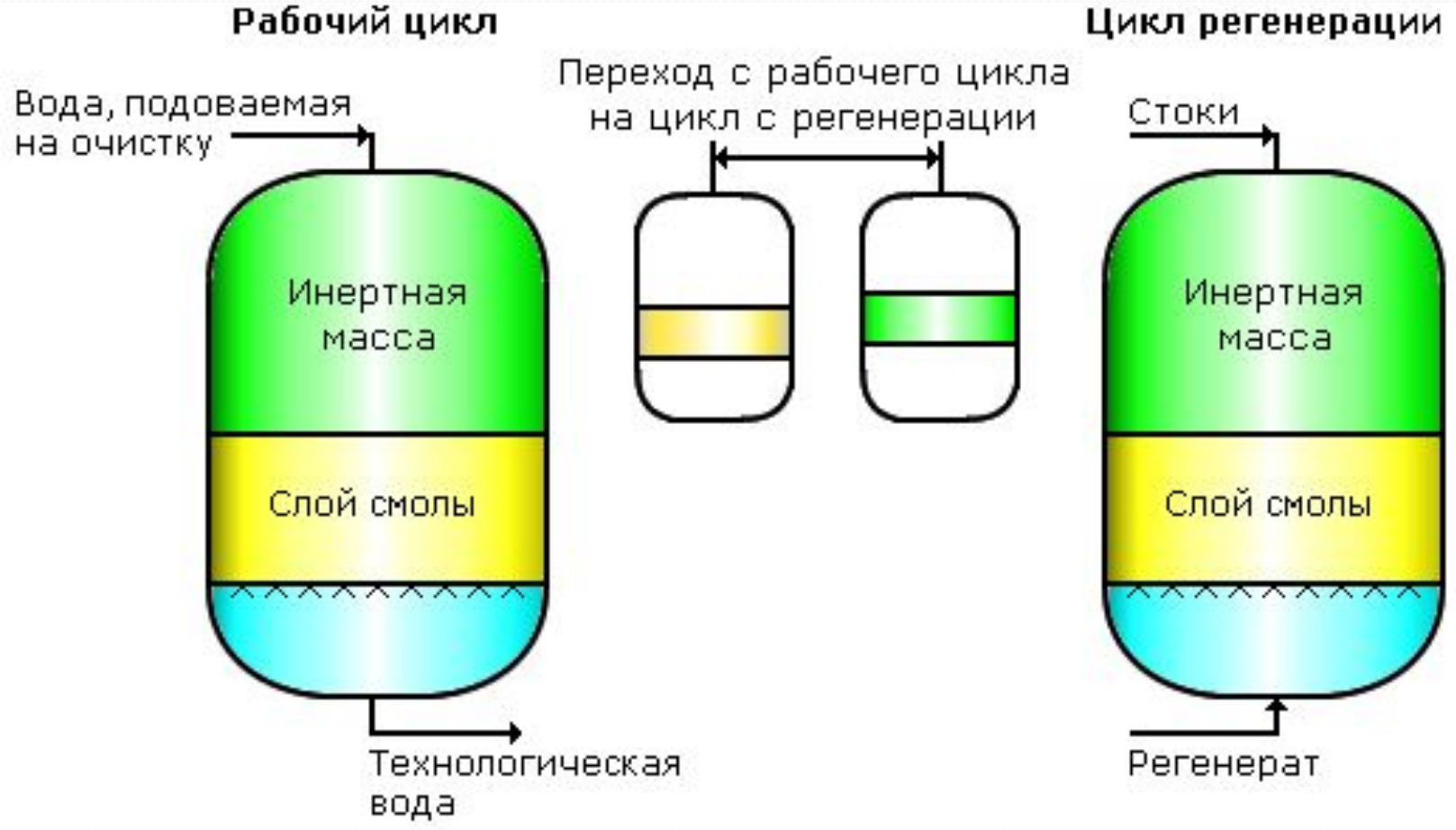
Фильтр с погруженной коллекторной системой (ФИПр)



Недостатки фильтров с погруженной коллекторной системой

- неполное использование объема фильтра;
- вероятность механических повреждений среднего распределительного устройства в результате разбухания и усадки смолы;
- необходимость использования вспомогательного оборудования;
- высокое потребление воды или воздуха;
- необходимость больших затрат времени и труда для осуществления регенерации;
- необходимость периодической промывки фильтра обратным потоком

Фильтры с блокировкой инертной массой



Недостатки фильтров с блокировкой инертной массой

- необходимость использования дополнительного оборудования и средств управления для переноса инертной массы;
- необходимость дополнительного регулирования объема инертной массы для поправки на изменение объема смолы;
- неполное использование активного объема фильтра;
- наличие большого объема неактивной смолы;
- необходимость периодической промывки фильтра обратным потоком

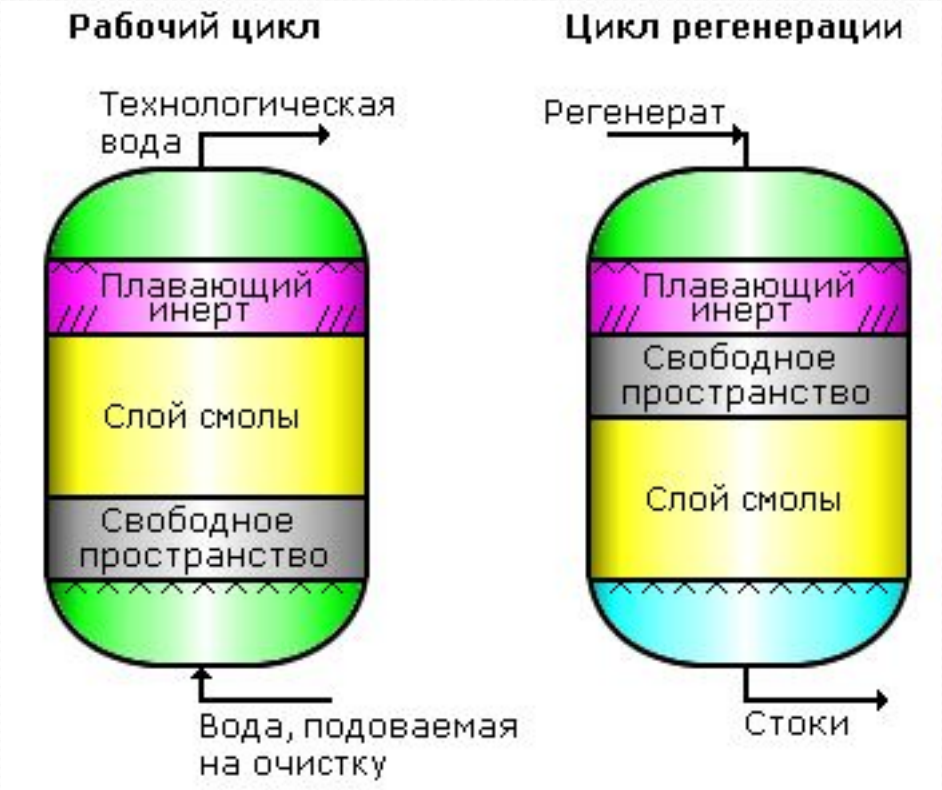
Система с уплотненным слоем (Швебебед)

Фильтры с плавающим слоем и противоточной регенерацией в направлении сверху вниз.

Разработаны фирмой "Bayer AG" и запатентованы в 1963 г. под названием "Швебебед«. После окончания действия патента, доработан фирмами "Ром энд Хаас" и "Пьюролайт" и продвигается ими на рынке под названием "Амберпак" и "Пьюропак".

Система с уплотненным слоем (Швебебед)

- высокая степень использования объема фильтра
- малая продолжительность цикла регенерации

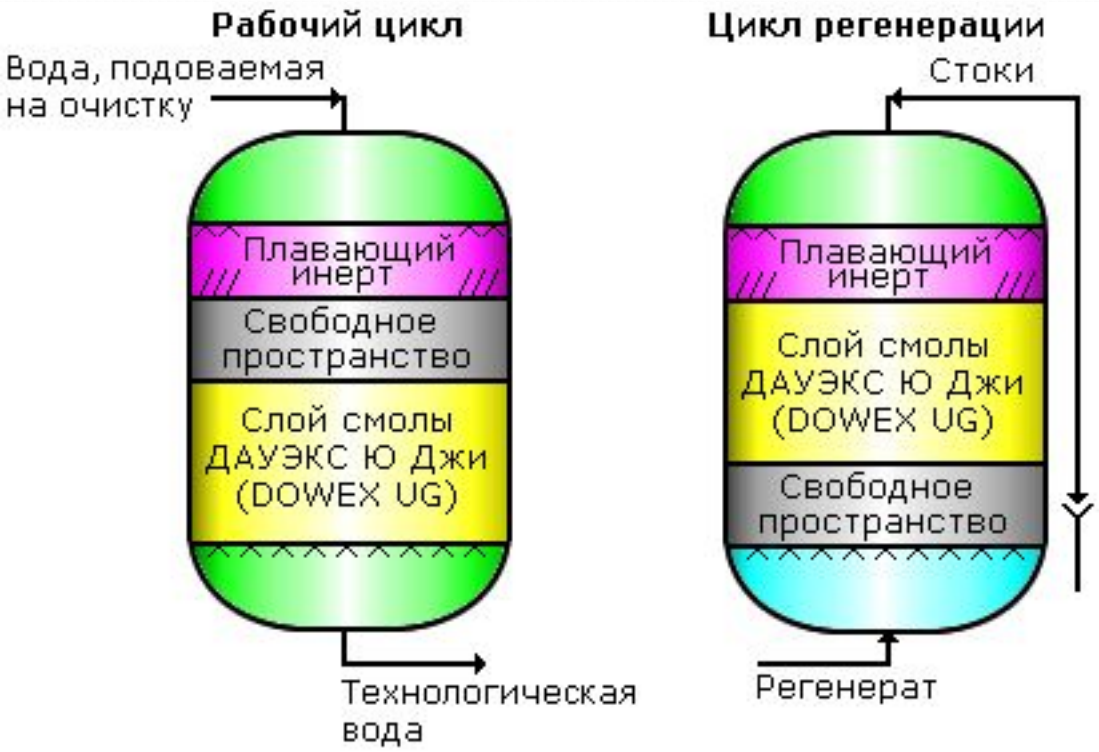


Недостатки системы с уплотненным слоем (Швебебед)

- Использование только монодисперсных ионитов, например, типа Амберджет
- Слой ионита при работе фильтра всегда должен быть прижат к верхней дренажной системе для предотвращения перемешивания загрузки. Поэтому скорость фильтрования может колебаться в пределах от 10 – 20 до максимальной 40 – 50 м/ч. При меньшей скорости слой может оседать и перемешиваться, то же происходит при выводе фильтра из работы
- В связи с отсутствием требуемого объема для расширения ионита при его взрыхлении, часть или весь ионит периодически переводится во вспомогательную колонку (емкость) для проведения взрыхления
- Во избежание чрезмерного повышения перепада давления при работе фильтра такого типа за счет проникновения взвешенных веществ в нижнюю часть зажатого слоя и ионитной мелочи в верхнюю часть слоя при оседании ионита содержание грубодисперсных и коллоидных примесей в обрабатываемой воде должно быть сведено к минимуму, что определяет необходимость проведения тщательной предварительной подготовки воды.
- фильтрование сквозь слой большой высоты приводит к накоплению взвешенных твердых частиц;
- система требует обязательного использования ловушек для смолы во избежание механического уноса ее мелких частиц

Подача воды сверху вниз: система UP.CO.RE

Предложена компанией Esmil и лицензирована в Dow Chemical под название UP.CO.RE. (Up flow Countercurrent Regeneration)



Рабочий цикл UP.CO.RE.

- фильтрование исходной воды в режиме обессоливания сверху вниз со скоростью до 40 м/ч;
- взрыхление с одновременным прижатием ионита к верхнему РУ при подаче обессоленной воды снизу вверх со скоростью потока 30 – 40 м/ч продолжительностью 3 – 5 мин;
- регенерация ионитов 1 – 3%-ным раствором кислоты и 4%-ным раствором щелочи снизу вверх со скоростью потока 10 м/ч в течение 30 – 40 мин;
- отмывка ионитов от остатков регенерационного раствора в том же направлении со скоростью 10 м/ч в течение 30 мин.
- осаждение слоя ионита в течение 10 мин;
- отмывка ионитов сверху вниз со скоростью 20 – 30 м/ч в течение 30 – 40 мин исходной водой

Особенности работы зарубежных противоточных систем

- работоспособность зарубежных противоточных фильтров может быть гарантирована только при использовании дорогостоящих монодисперсных ионитов определенного типа
- реконструкция отечественных параллельноточных фильтров в противоточные системы требует изменения конструкции дренажно-распределительных устройств;
- при использовании лучевых конструкций для верхних ДРУ в фильтре d = 3,4 м создается "мертвый" объем, для заполнения которого будет израсходовано около 6,0 $м^3$ инерта, стоимость которого соизмерима со стоимостью монодисперсной анионообменной смолы;
- загрузка противоточных фильтров ионитами практически на всю его высоту не оставляет свободного объема для проведения взрыхляющей промывки в свободном пространстве, что предъявляет жесткие требования к качеству осветленной воды по содержанию грубодисперсных примесей, предельная концентрация которых не должна превышать 1 $мг/дм^3$
- организация противоточного обессоливания в одну ступень снижает надежность получения фильтрата требуемого качества, а быстрое нарастание проскоковых концентраций ионитов Na^+ или SiO_3^{2-} в обессоленную воду требует организации прецезионного химического контроля;
- построение схемы обессоливания в виде цепочки из Н- и ОН- фильтров с полной загрузкой их ионитами приводит к недоиспользованию обменной емкости одного из фильтров, так как регулирование равной продолжительности фильтроциклов изменением высоты слоя ионитов исключается в соответствие с технологией "зажатия" слоя ионитов в противоточных фильтрах зарубежной конструкции;
- эффективное использование противоточных фильтров требует более высокой культуры их эксплуатации, строгого соблюдения технического регламента, оснащения установок разнообразными автоматическими приборами для контроля физических и химических параметров, включенных в систему автоматизации процессов управления установкой.

OH-анионирование

Замена всех анионов из воды на OH^-

Реакции:

$$2ROH + SO_4^{2-} \rightarrow R_2Ca + 2OH^-$$

$$ROH + Cl^- \rightarrow RCl + OH^-$$

Избыток OH^- – высокий pH:

$$H_2CO_3 + OH^- \rightarrow H_2O + HCO_3^-$$

$$H_2SiO_3 + OH^- \rightarrow H_2O + HSiO_3^-$$

И тогда (только высокоосновные аниониты):

$$ROH + HSiO_3^- \rightarrow RHSiO_3 + OH^-$$

$$ROH + HCO_3^- \rightarrow RHCO_3 + OH^-$$

Разделение на две ступени

- Слабоосновный анионит в А1: удаление SO_4^{2-} и Cl^-
- Высокоосновный анионит в А2: HCO_3^- и $HSiO_3^-$

Регенерация ОН-анион. фильтров

4% раствором NaOH

$$RCl + nOH^- \rightarrow ROH + Cl^- + (n - 1)OH^-$$

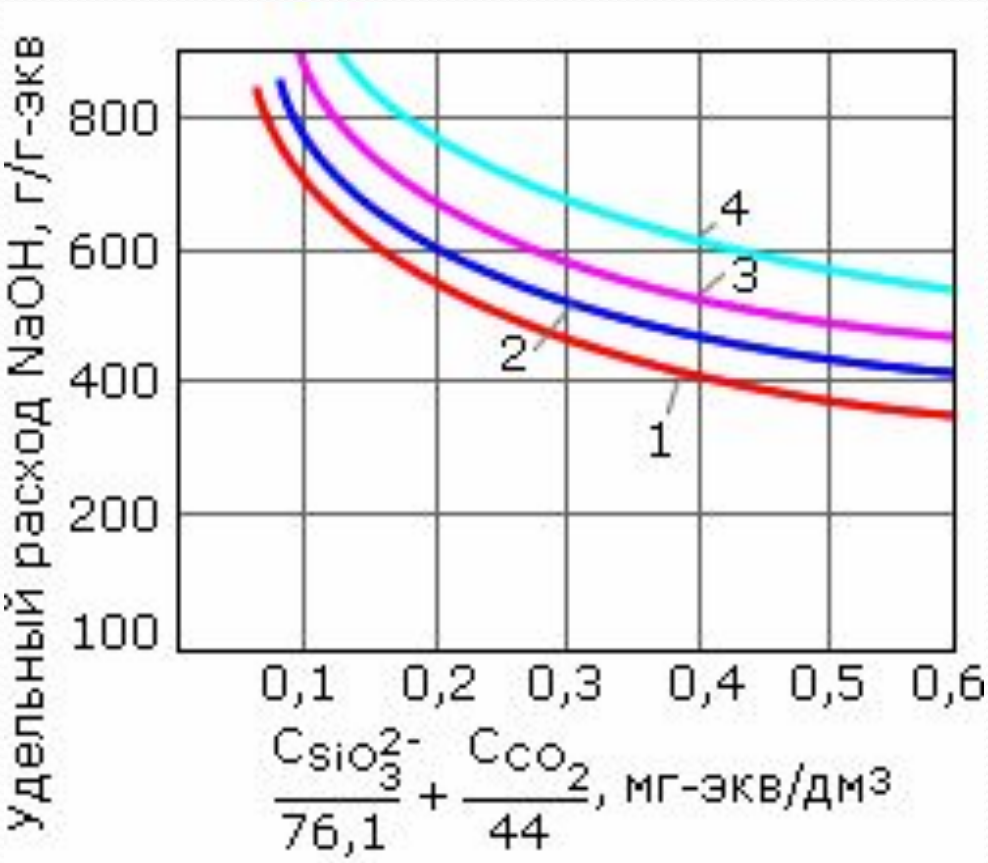
$$R_2SO_4 + nOH^- \rightarrow 2ROH + SO_4^{2-} + (n - 2)OH^-$$

$$RHCO_3 + nOH^- \rightarrow ROH + HCO_3^- + (n - 1)OH^-$$

$$RHSiO_3 + nOH^- \rightarrow ROH + HSiO_3^- + (n - 1)OH^-$$

Избыток NaOH

- A1: n = 2
- A2: n = 10-20

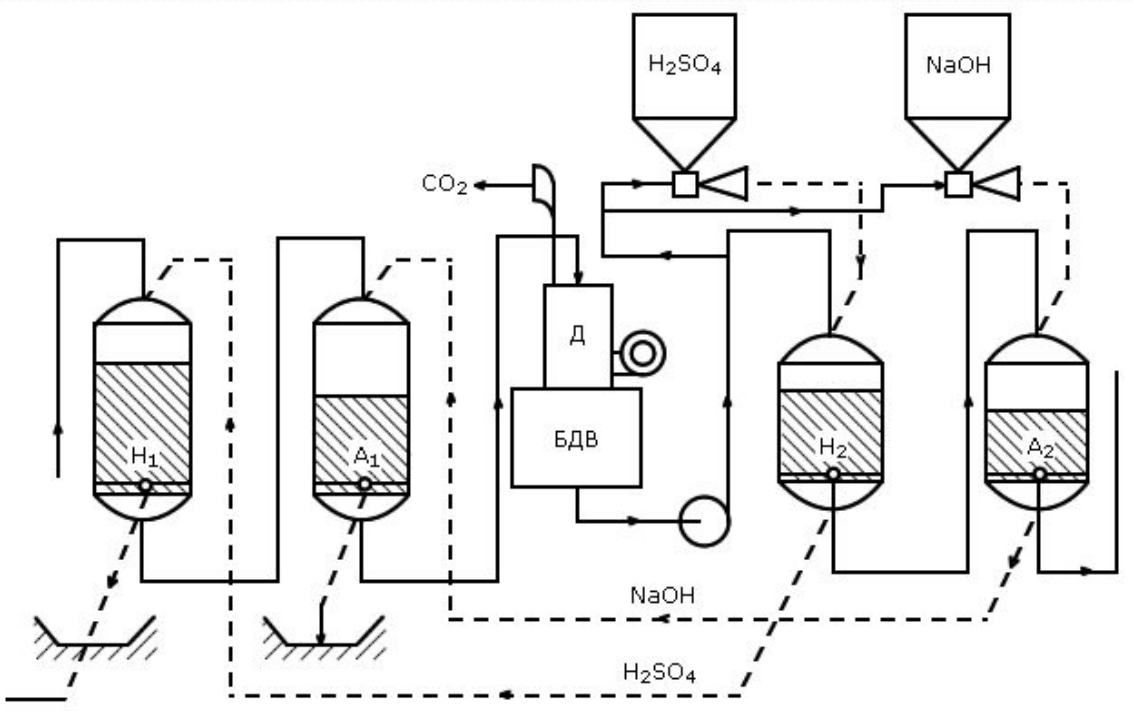


Удаление $HSiO_3^-$

- H_2SiO_3 более слабая, чем H_2CO_3 и диссоциирует только после полного удаления H_2CO_3

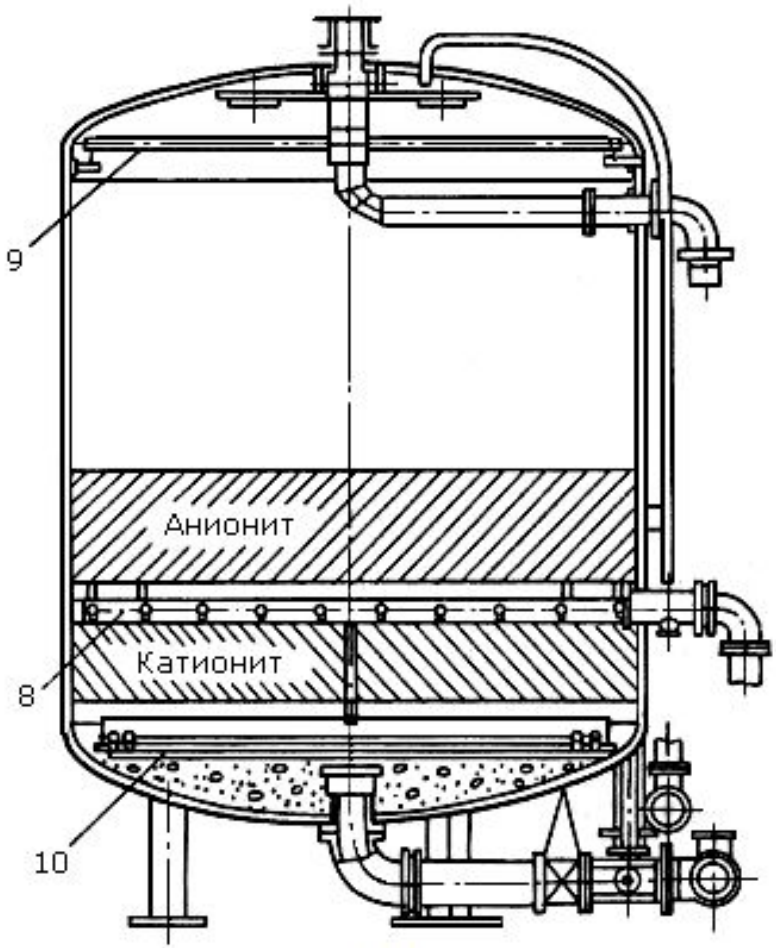
Поэтому устанавливают **декарбонизатор**

C_{CO_2} =4-5 мг/дм³



Фильтры смешанного действия

- Загрузка: смесь (от 2:1 до 1:2) сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита
- Снижение противоионного эффекта
- Остаточная удельной электропроводимость менее 0,2 мкСм/см



а)

Ионный обмен

Оборудование ионитной части ВПУ

23.11.2011

Номенклатура ионитных фильтров

- **ФИПа I** - фильтры ионитные параллельно-точные первой ступени;
- **ФИПа II** - фильтры ионитные параллельно-точные второй ступени;
- **ФИПр** - фильтры ионитные противоточные; ФИПр-2П - фильтры ионитные двухпоточно-противоточные;
- **ФИСДНр** - фильтры ионитные смешанного действия с наружной (выносной) регенерацией;
- **ФИСДВр** - фильтры ионитные смешанного действия с внутренней регенерацией;
- **ФР** - фильтры регенераторы для ФИСД с наружной регенерацией

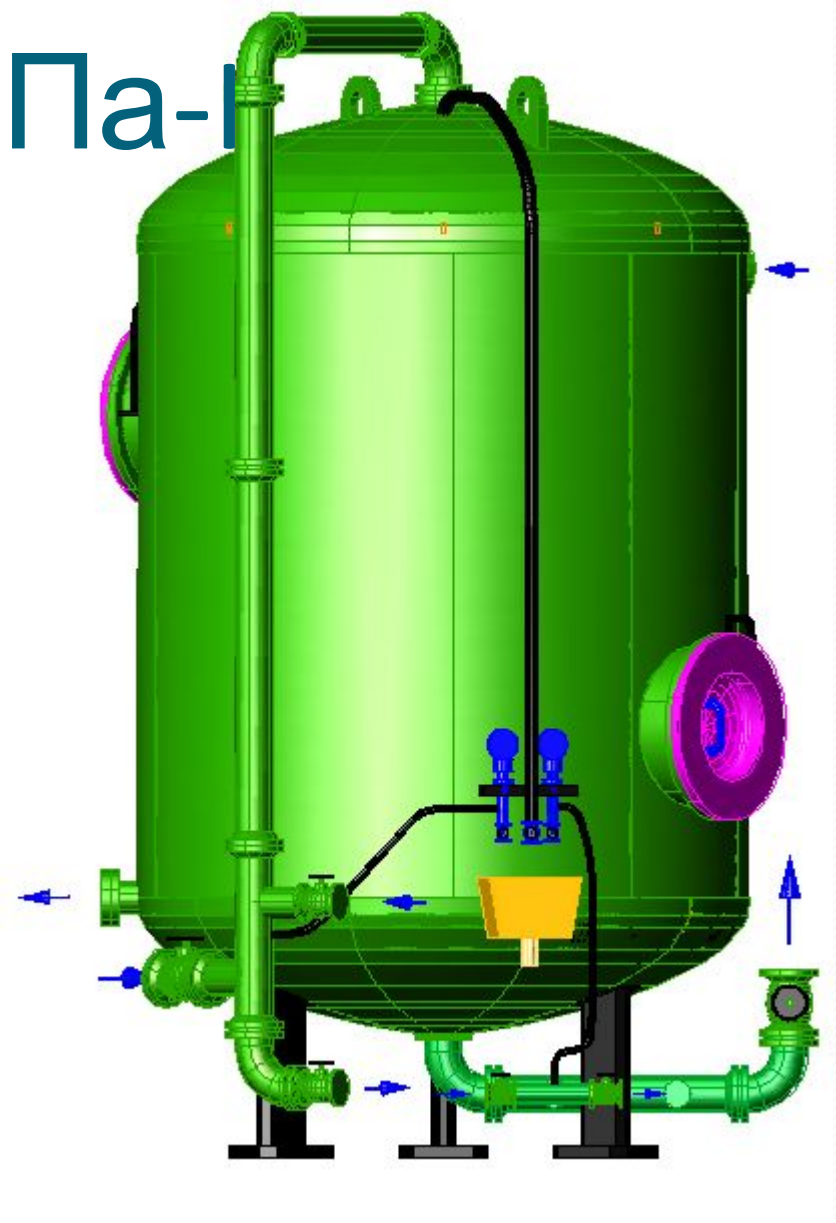
Наименование ионитных фильтров

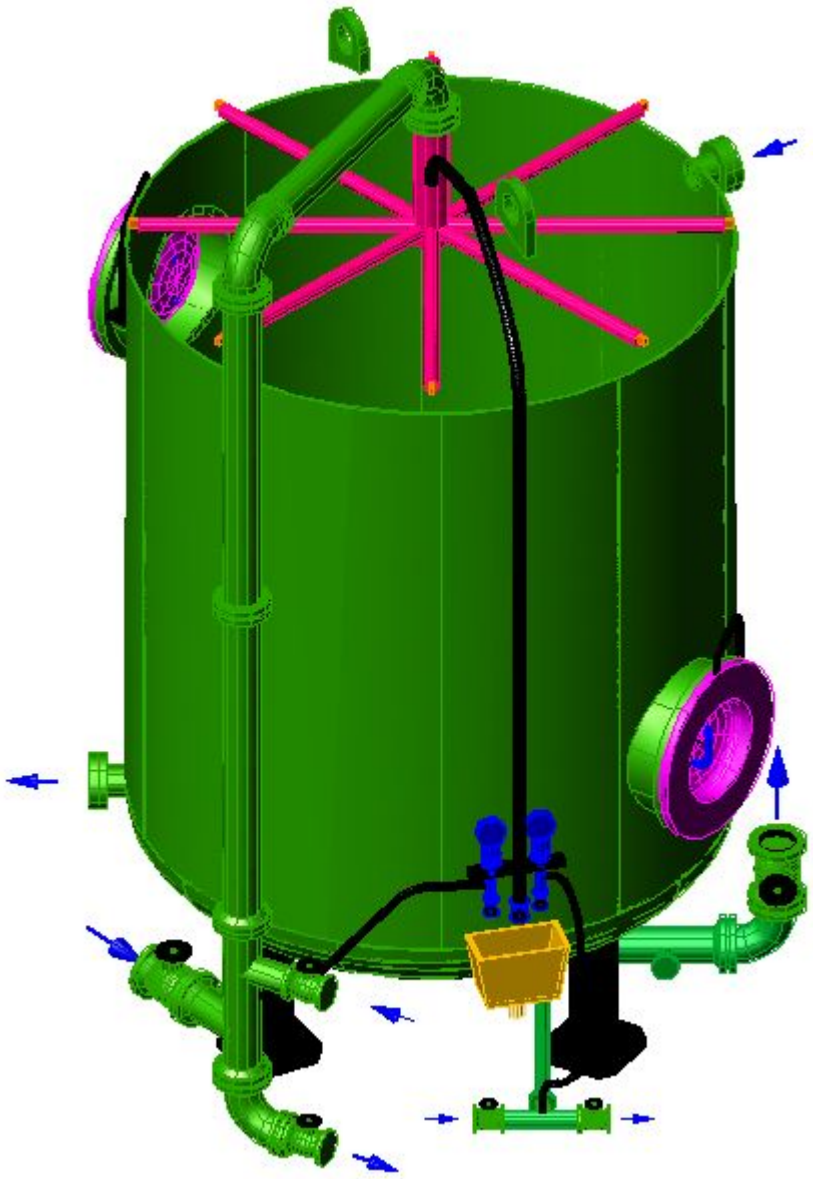
- ФИПа-I-3,4-0,6

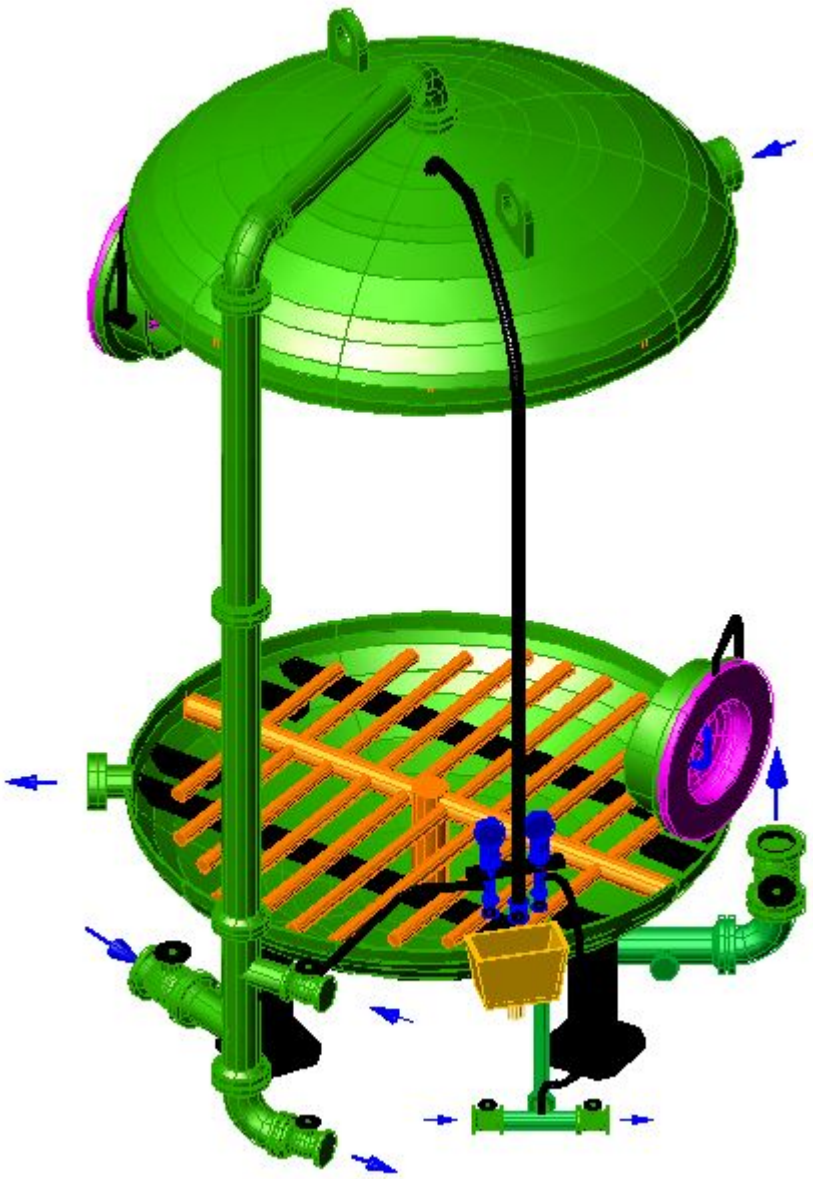
где:

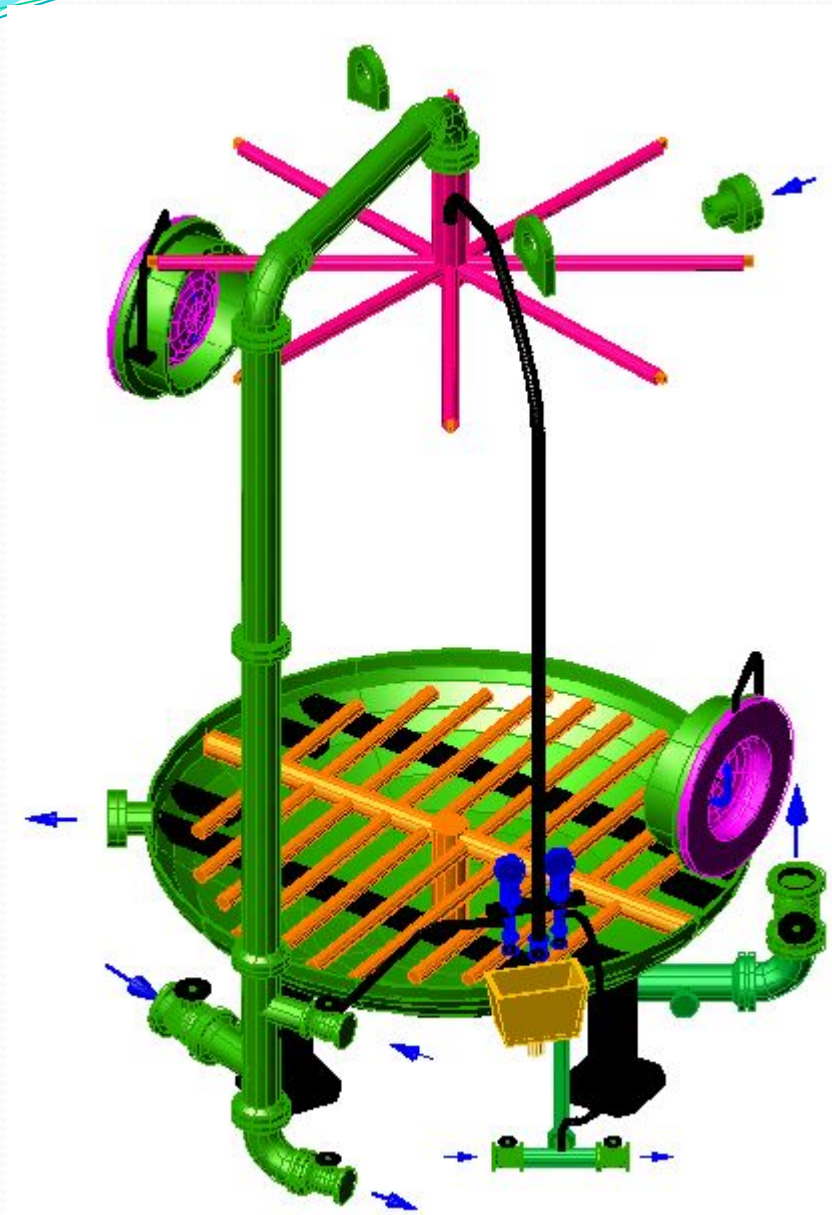
- ФИПа-I – фильтр ионитный параллельно-точный первой ступени
- 3,4 – диаметр фильтра (1,0; 1,4; 2,0; 2,6; 3,0; 3,4 м)
- 0,6 – рабочее давление, МПа

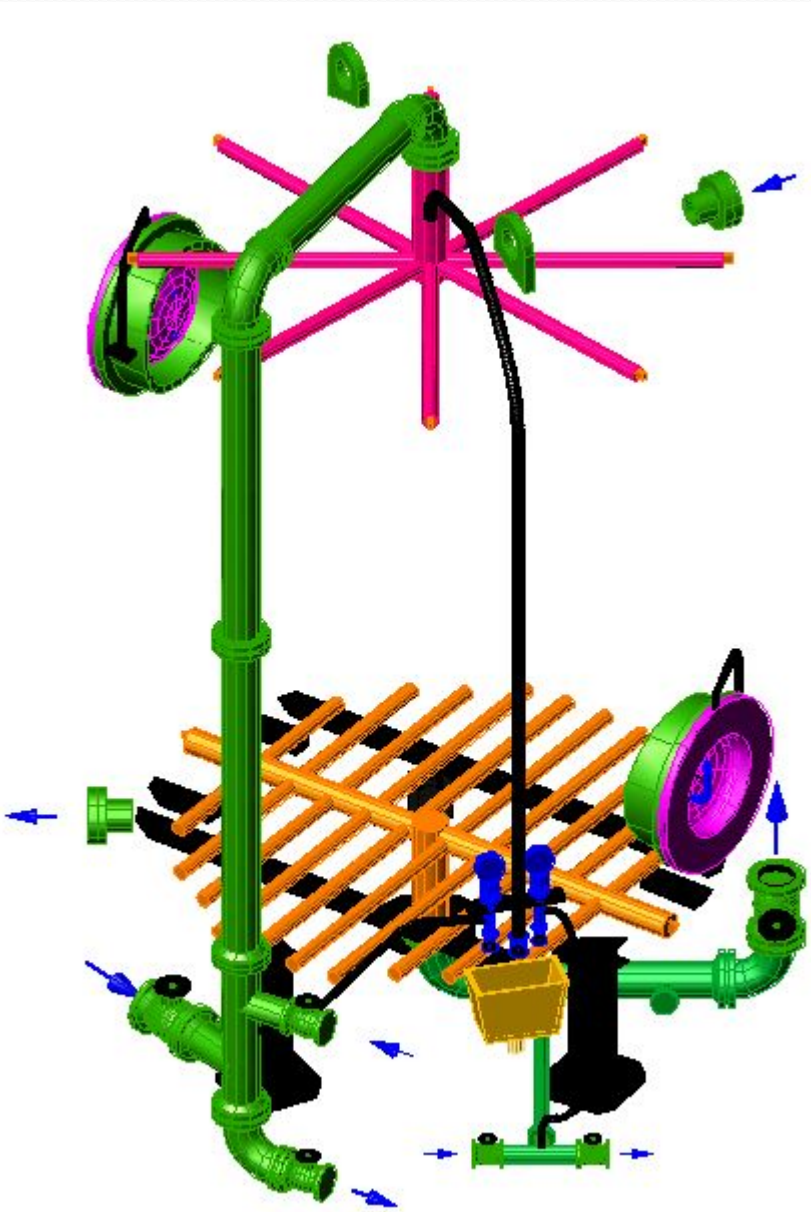
ФИПа-I



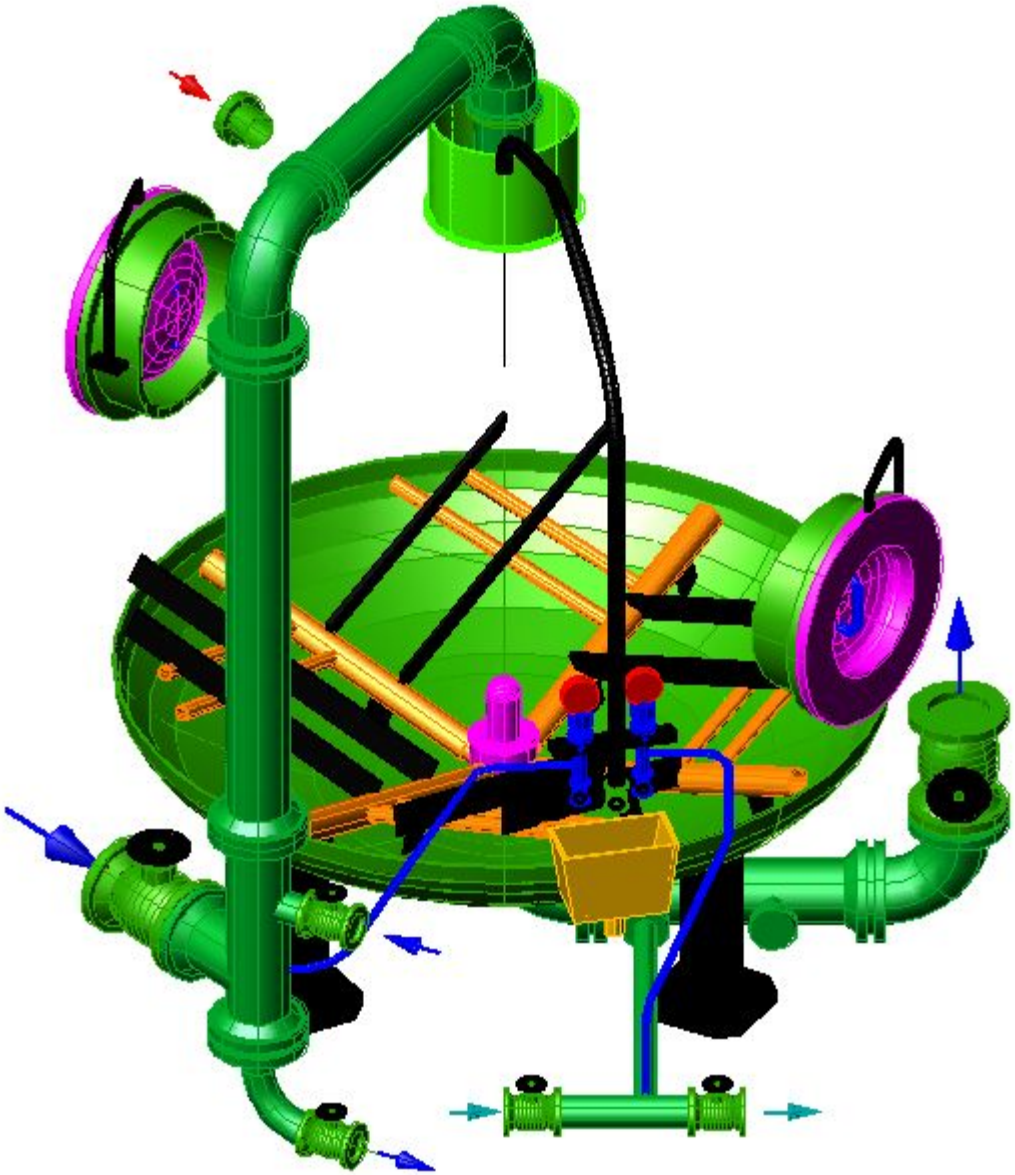






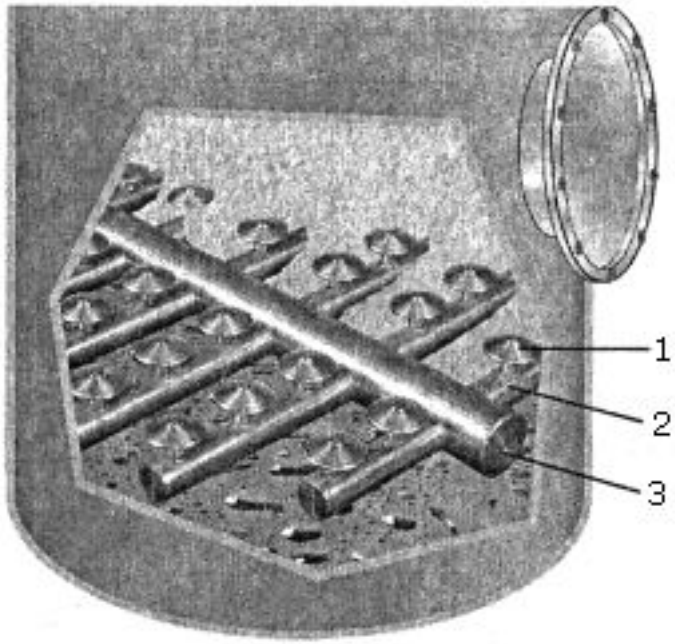


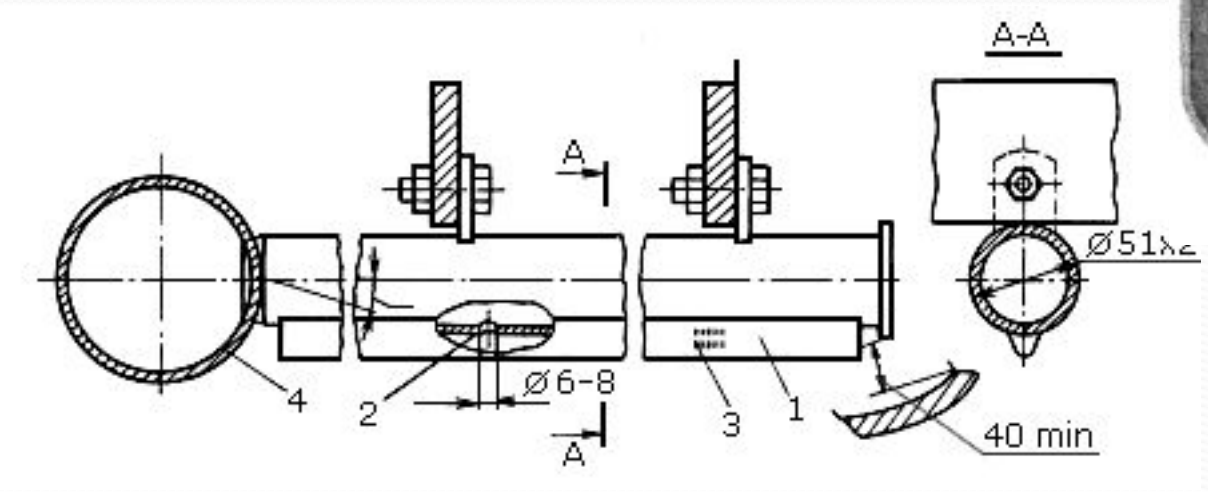
ФИПа-II



Нижние дренажно-распределительные устройства

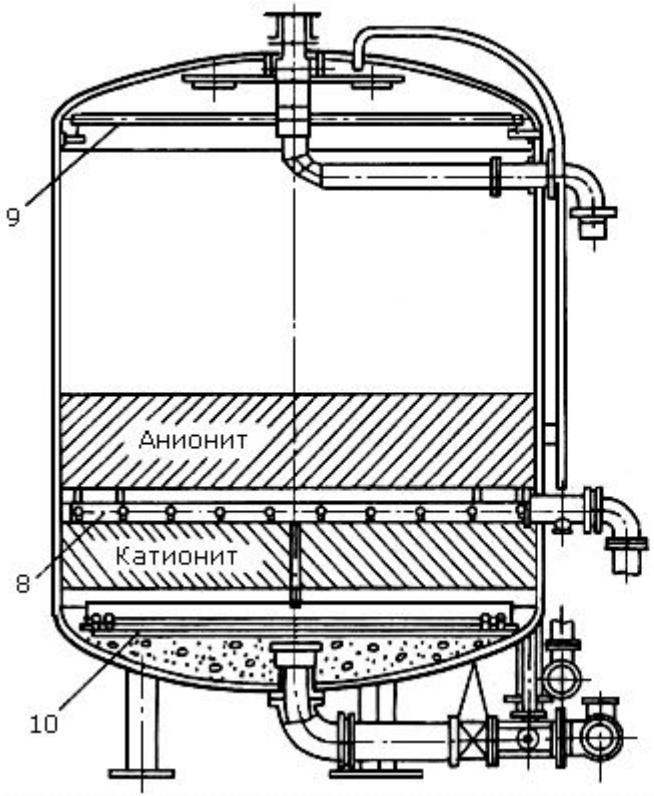
- щелевые колпачки "ТЭКО-ФИЛЬТР" (справа)
- щелевые дренажные устройства ТКЗ желобкового типа (снизу)

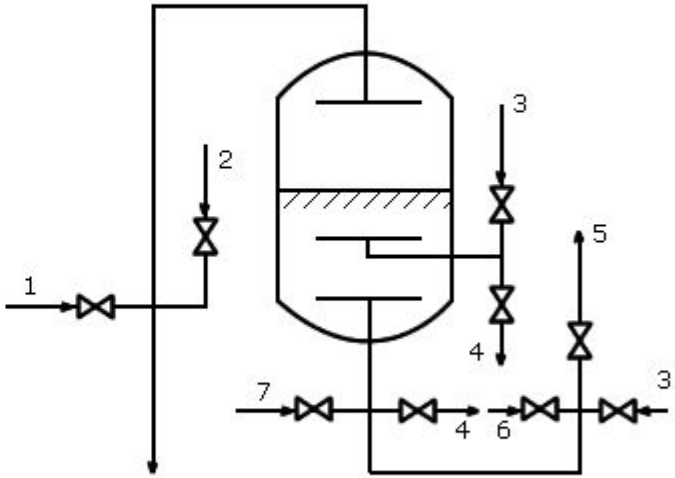




Фильтры смешанного действия

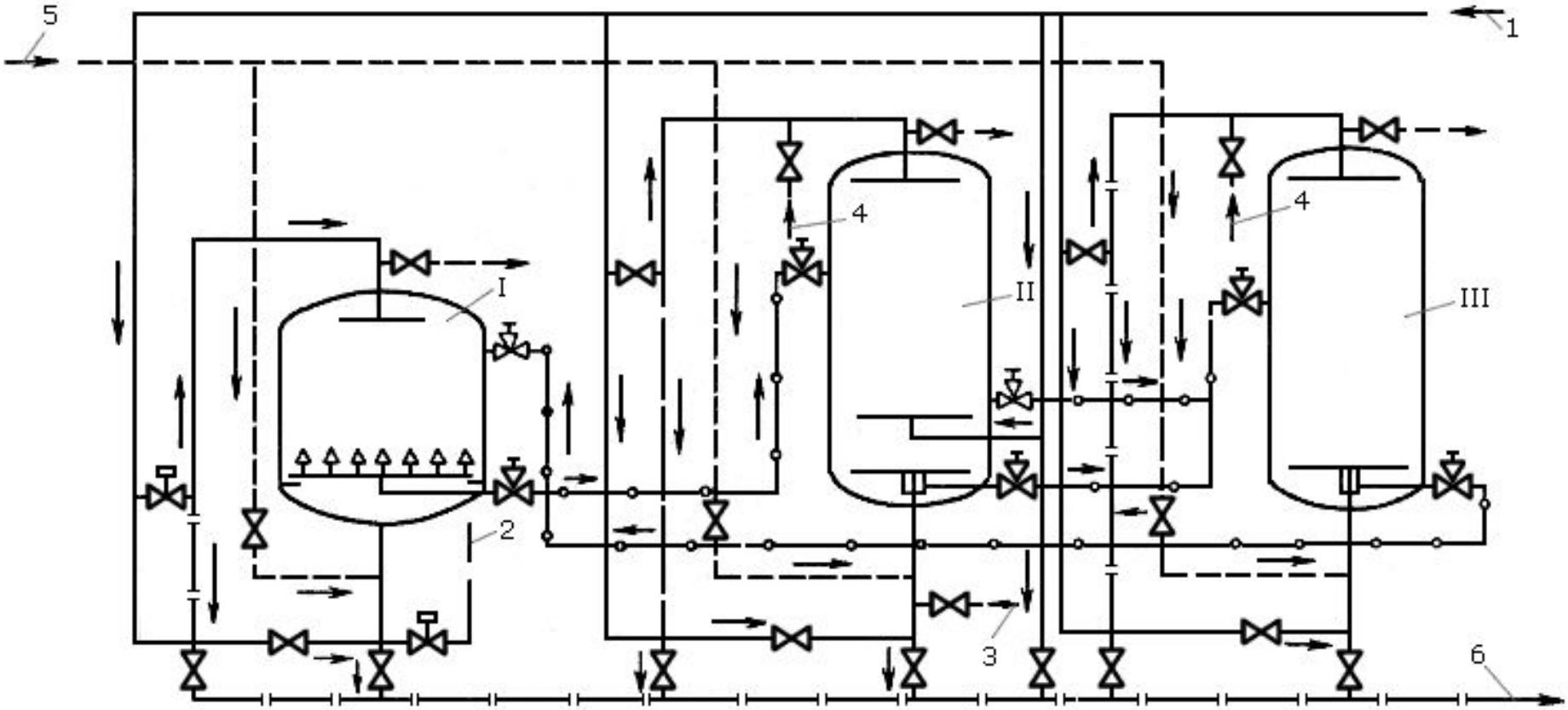
- Внутренняя регенерация





1 – подвод обрабатываемой воды; 2 – подвод регенерационного раствора щелочи; 3 – подвод обессоленной воды; 4 – спуск в дренаж; 5 – выход фильтрата; 6 – подвод регенерационного раствора кислоты; 7 – подвод сжатого воздуха; 8 – средняя дренажная система; 9, 10 – верхняя и нижняя дренажные системы

ФСД с наружней регенерацией



I – фильтр смешанного действия; II – первый фильтр-регенератор; III – второй фильтр-регенератор; 1 – подвод турбинного конденсата на обработку; 2 – отвод очищенного конденсата; 3 – подвод регенерационного раствора H_2SO_4; 4 – подвод регенерационного раствора NaOH; 5 – подвод сжатого воздуха; 6 - сброс на нейтрализацию стоков; *а* – конденсат; *б* – воздух; *в* – гидроперезагрузка ионитных материалов; *г* – дренаж; *д* – задвижка с приводом; *е* – клапан шланговый; *ж* – задвижка или вентиль

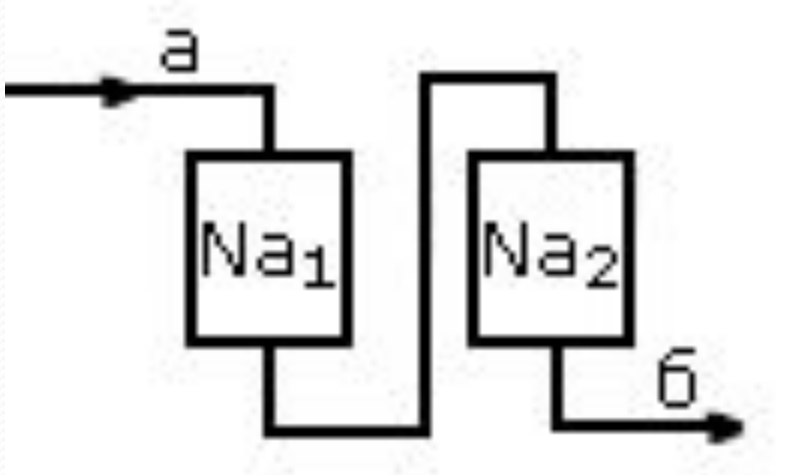
Ионный обмен

Технологические схемы ионитных установок

Na-катионирование

$$2R\mathrm{Na} + \mathrm{Ca}^{2+} \rightleftharpoons R_2\mathrm{Ca} + 2\mathrm{Na}^{+}$$

$$2R\mathrm{Na} + \mathrm{Mg}^{2+} \rightleftharpoons R_2\mathrm{Mg} + 2\mathrm{Na}^{+}$$



Недостатки: щелочность (HCO_3^- – без изменений)

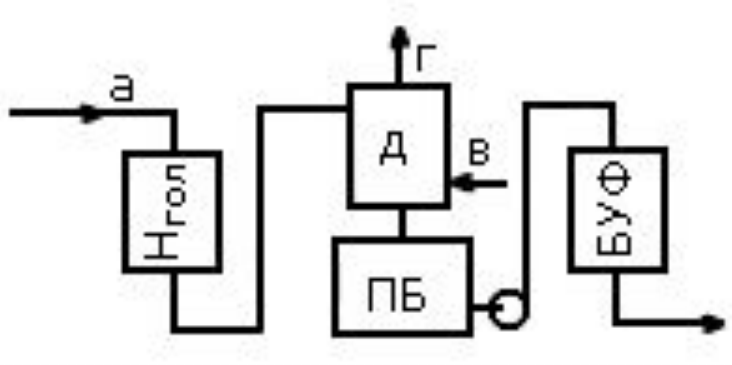
Н-катионирование с "голодной" регенерацией

Используется слабокислотный катионит (сульфоуголь) на основе карбоксильных (COOH) функциональных групп:

$$2RCOOH + Me(HCO_3)_2 \rightarrow 2RCOOMe + 2H_2CO_3$$

На выходе: щелочность 0,4-0,7 мг-экв/дм^3

БУФ – буферный фильтр для выравнивания углекислотного равновесия

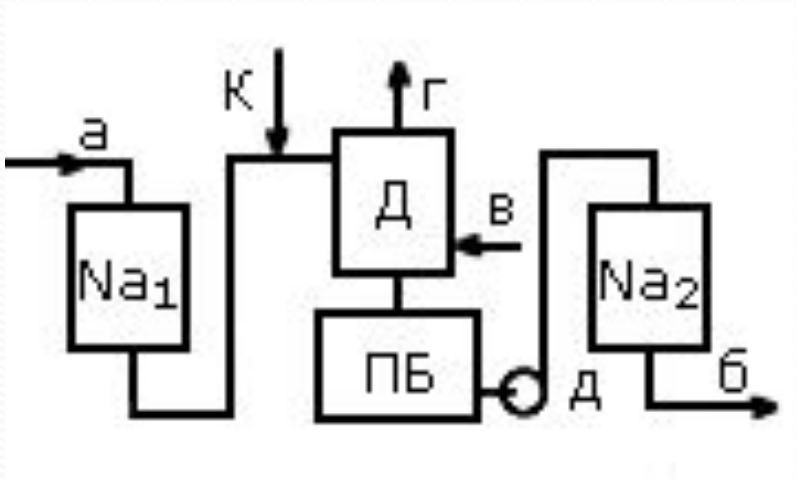


Na-катионирование с дозированием кислоты

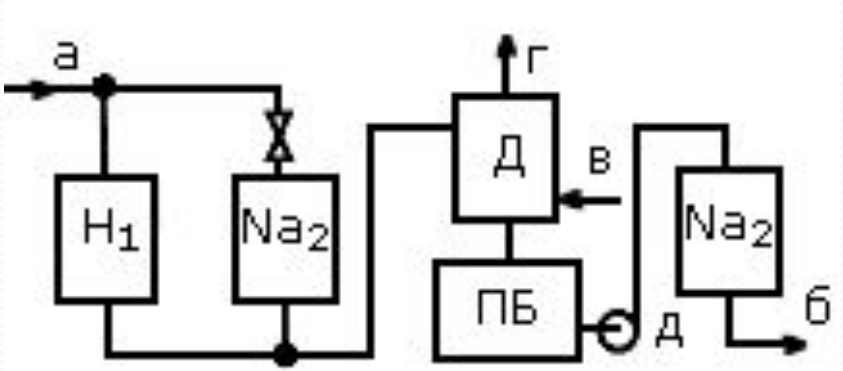
Дозируется H2SO4:

$$2NaHCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

CO2 удаляется в декарбонизаторе (Д)



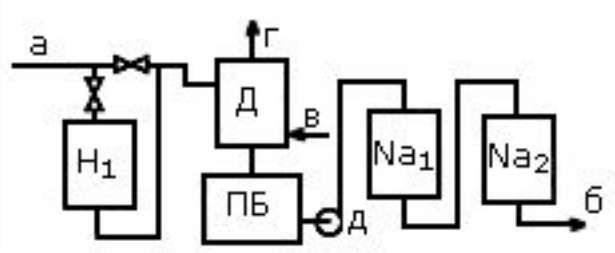
Параллельное Н-Na-катионирование



- Условия:
  - $Ж_к > 0.5 \cdot Ж_о$
  - суммарная концентрация анионов сильных кислот менее 7 мг-экв/дм^3
- Баланс точки смешения:

$$(1 - x) \cdot C_{HCO_3^-} - x \cdot (C_{SO_4^{2-}} + C_{Cl^-}) = Щост = 0{,}3\text{-}0{,}5 (мг\text{-}экв/л)$$

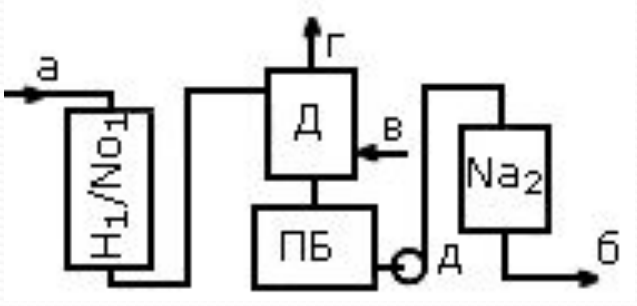
Последовательное H-Na-катионирование



- Аналог предыдущего, но отключение H_1 производится не по проскоку жесткости, а при повышении щелочности до 0,7-1,0 мг-экв/л

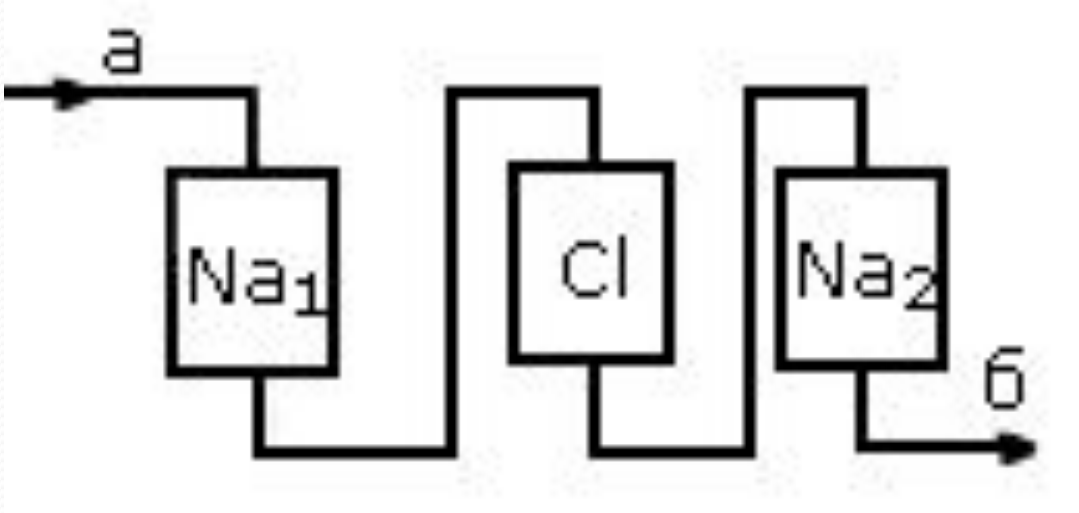
Совместное H-Na-катионирование

- сумма анионов сильных кислот в обрабатываемой воде не превышает 3,5 - 5.0 мг-экв/л
- Щост = 1.0 - 1.3 мг-экв/л



Преимущества: отсутствуют кислые стоки

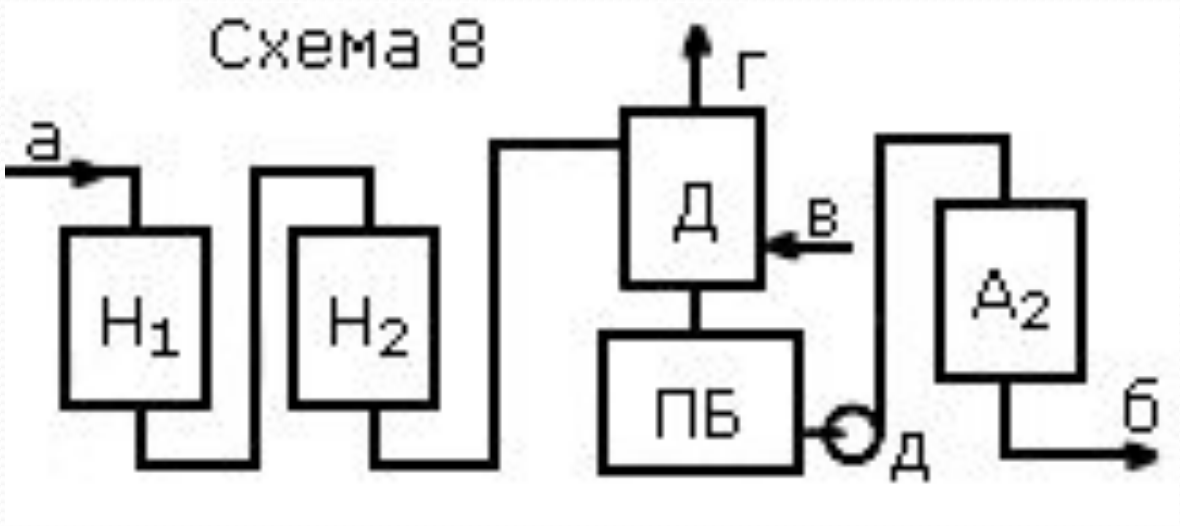
Na-Cl-ионирование



Подготовка химически обессоленной воды

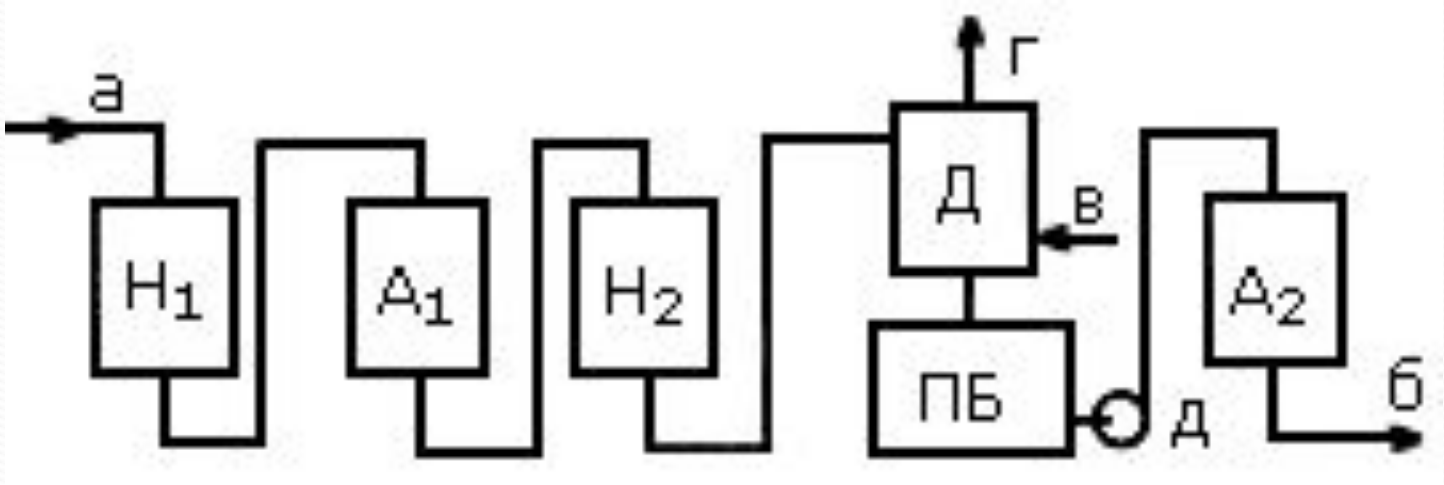
- частичное химическое обессоливание
- глубокое химическое обессоливание
- полное химическое обессоливание

Частичное химическое обессоливание



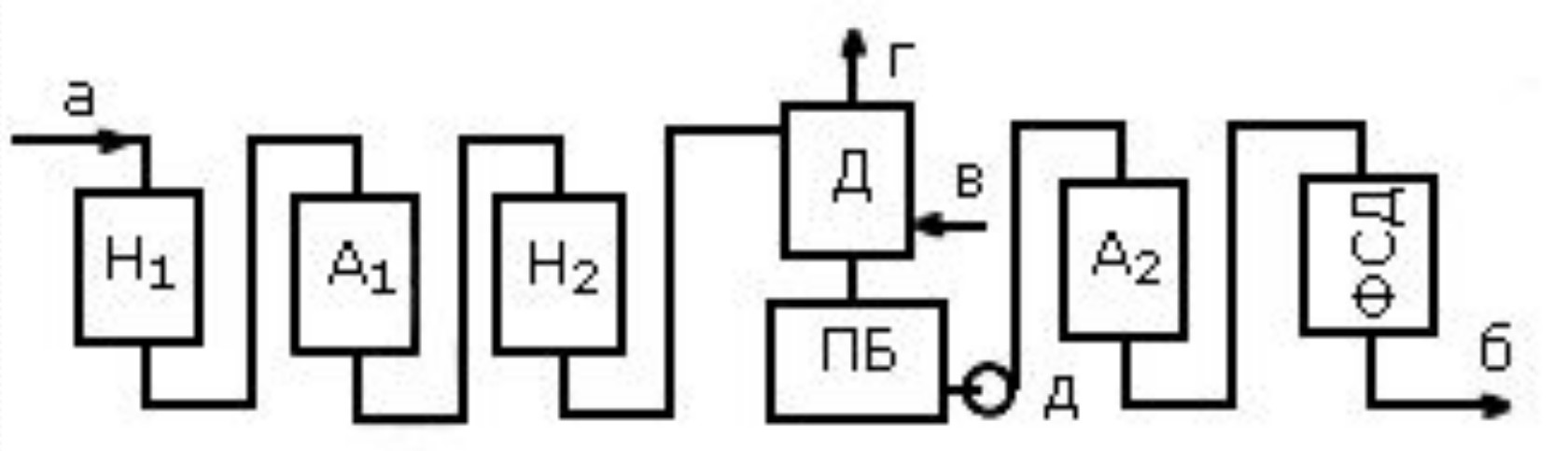
Барабанные котлы низкого и среднего давлений

Глубокое химическое обессоливание

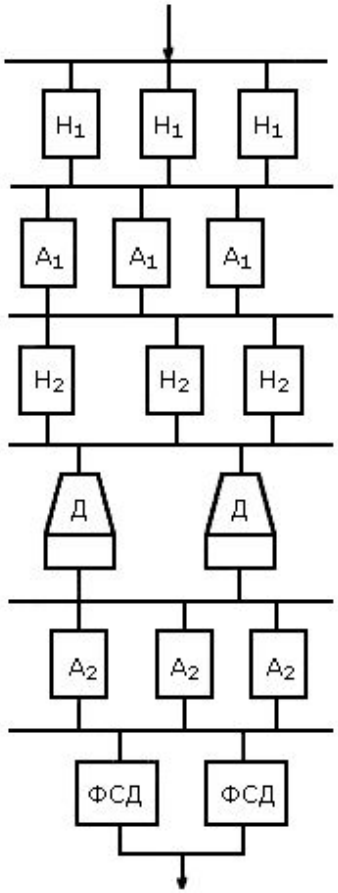
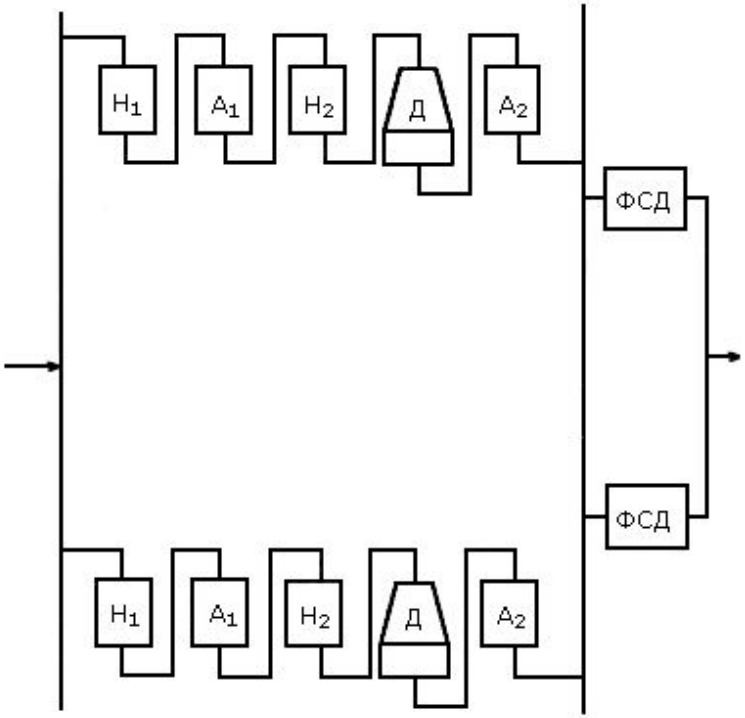


Барабанные котлы среднего, высокого и сверхвысокого давления

Полное химическое обессоливание



Прямоточные котлы и ядерные реакторы
Кремнекислота – менее 10 мкг/л

Схемы соединения фильтров

- секционная (параллельное включение)
- блочная (цепочки)