Dow Liquid Separations

Ионообменные смолы

DOWEX™

Преимущества ионообменных смол с однородным распределением размеров частиц

Преимущества ионообменных смол с однородным распределением размеров частиц

1. Описание

Технология изготовления ионообменных смол мало изменилась со времени разработки первых синтетических стирольно-дивинилбензольных смол в 40-х годах прошлого столетия. Производство смол в перемешиваемых реакторах приводит к образованию смолы с полидисперсным распределением размеров частиц. И хотя разработка новых смол ограничивалась этим производственным процессом, технология применения ионного обмена продолжала развиваться с внедрением, например, фильтров смешанного действия, с чередующимися слоями и с зажатыми слоями. С целью преодоления недостатков полидисперсного распределения размеров гранул и получения изделий, отвечающих постоянно возрастающим требованиям к технологическим процессам, в которых используются ионообменные смолы, эти смолы приходилось сортировать и просеивать.

С выпуском компанией DOW в 80-х годах смол с однородным распределением размеров появилась возможность «кроить» смолы и оптимизировать их свойства в соответствии с конкретными требованиями. В этой статье приведено описание свойств смол с однородным распределением размеров частиц и демонстрируются их улучшенные эксплуатационные качества по сравнению с традиционными смолами в ряде областей применения.

В противоположность технологическому процессу с перемешиваемым реактором смолы DOWEX™ MARATHON™ и DOWEX MONOSPHERE™ изготавливаются непосредственно в виде однородных гранул. Они не подвергаются рассеву в отличие от традиционных смол. Они обладают высокой степенью однородности размеров гранул: 90–95 % гранул имеют отклонение от среднего диаметра в пределах ± 50 мкм и обычно изготавливаются со средним диаметром в диапазоне 300–1000 мкм. Эта разница в распределении размеров частиц показана на рис. 1 для обычной полидисперсной смолы и для смолы с однородным размером гранул 500 мкм.

Просеивание обычной смолы представляет собой другой возможный метод изготовления смолы с однородным распределением размеров частиц. Однако, такой метод изготовления смолы обладает рядом недостатков. Для уменьшения расходов, полученные мелкие и крупные фракции приходится смешивать, тем самым, ухудшая качество других партий продукции. Любая однородная смола, полученная путем просеивания, конечно, будет сохранять свойственные ей характеристики исходного базового материала. Просеивание не улучшает механическую прочность смолы, а на самом деле, скорее всего, вызывает повреждение смолы. Улучшенные механические свойства придаются смолам DOWEX MARATHON и DOWEX MONOSPHERE в процессе изготовления.

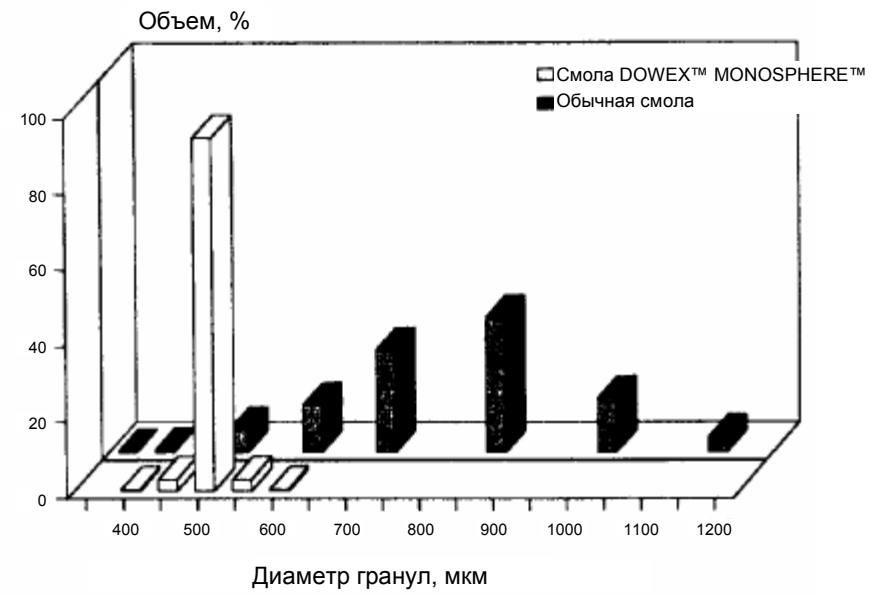

Рис. 1. Распределение размеров частиц смолы

2. Свойства смолы

Эксплуатационные качества ионообменной смолы зависят от ряда факторов, включая природу очищаемого раствора, тип матрицы смолы и химические свойства функциональных групп. Важность размеров гранул смолы широко освещена в технической литературе [1–4] и является прямым следствием эффекта переноса масс, как изложено далее.

2.1. Кинетика ионного обмена

Одним из решающих факторов, управляющих реакцией ионного обмена, является время диффузии, необходимое для равновесия между жидкой и твердой фазами. Перенос ионов управляется диффузией и описывается уравнением Фика [1]. Необходимо рассмотреть три основных этапа:

(а) Перенос ионов из объема раствора к диффузионному слою (пленке), окружающему гранулу смолы. Этот процесс не зависит от размеров гранул.

(б) Перенос ионов через диффузионный слой на поверхность гранулы. Скорость этого процесса диффузии является функцией $1/r$, где r – радиус гранулы. При очистке раствора скорость появления ионов на грануле смолы выше, чем скорость диффузии ионов через поверхностный слой. У более мелких гранул смолы площадь поверхности больше и скорость диффузии возрастает.

(в) Перенос ионов внутри гранулы. Скорость этого процесса диффузии в частице является функцией $1/r^2$. При регенерации повышенная концентрация ионов в растворе увеличивает скорость диффузии через поверхностный слой и диффузия в частицах, таким образом, становится ограничивающим фактором. В мелких частицах путь в твердой фазе короче и скорость диффузии в частицах возрастает.

Следовательно, последствия уменьшения размеров заключаются в улучшении кинетики смолы, как при очистке раствора (б), так и при регенерации

(в). Преимущества мелких гранул при гауссовом распределении не реализуются из-за наличия крупных частиц с более медленной кинетикой.

На рис. 2 показаны относительные скорости диффузии частиц в зависимости от диаметра гранул. При уменьшении диаметра частиц смолы от нормального гауссового среднего значения между 700 и 800 мкм до 300–600 мкм скорость диффузии существенно увеличивается.

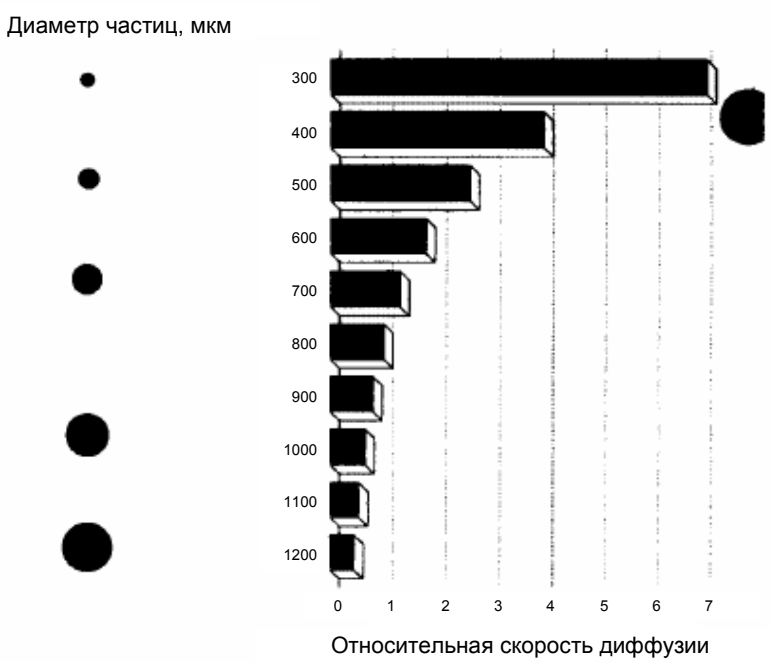

Рис. 2. Относительная скорость диффузии в частицах

2.2. Механическая прочность и химическая стабильность

Стандартные испытания на хрупкость смолы (напряжения), истираемость (сдвиг) и осмотический шок (усыхание/набухание) показывают, что смолы DOWEX™ MARATHON™ и DOWEX MONOSPHERE™ обладают более высокой механической прочностью, чем обычные смолы. Это частично можно отнести на счет структуры матрицы смолы (степени сшивки) и на счет процесса производства, который вызывает меньше механических повреждений гранул смолы. Сводные данные приведены в табл. 1.

Улучшенные механические и химические свойства обеспечивают более длительный срок службы смолы и существенно меньшее образование микроскопических частиц при работе.

На рис. 3 показаны результаты испытаний на устойчивость к окислению для двух катионитов с размерами гранул 350 и 400 мкм (DOWEX MONOSPHERE C-350 и C-400) по сравнению обычными смолами с 8-процентным и 10-процентным эквивалентом сшивки. Окислительная деградация у смол с однородным распределением размеров частиц (измеряемая по увеличению емкости удержания воды) существенно меньше, чем у 8-процентной смолы и сравнима с 10-процентной обычной смолой.

Таблица 1

Механическая прочность смол

Свойство смолы	Обычные гелевые смолы	Гелевые смолы DOWEX™ MONOSPHERE™	Обычные макропористые смолы
Хрупкость (разрушение), г/гранулу	400–700	600–800	400–800
Сферичность гранул после истирания	75–95	98	60–85
Сферичность гранул после осмотических циклов с кислотой и NaOH	50–95 (2N)	95–99 (2N)	95 (8N)

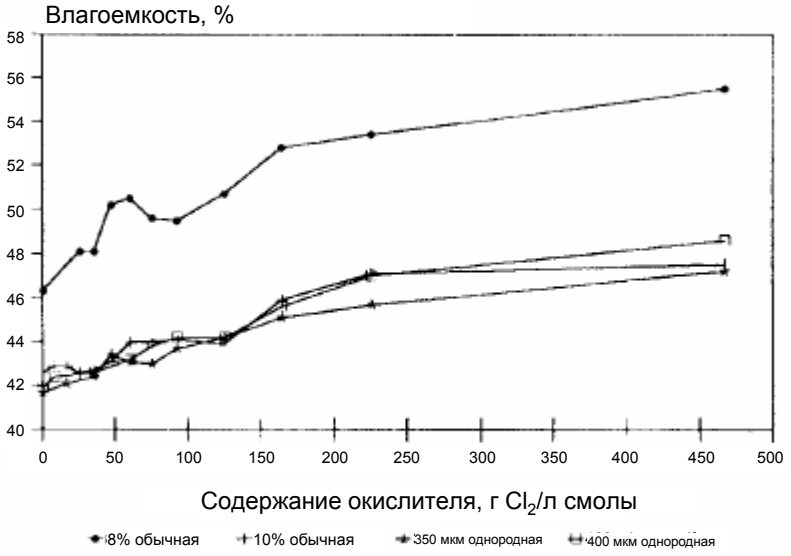

Рис. 3. Устойчивость к окислению смол

2.3. Гидравлические свойства

Потеря напора (ΔP) в колонне с гранулами смолы описывается уравнением Лева [5]. Важными факторами, связанными с самой смолой, является диаметр гранул и пористость слоя смолы. Присутствие более мелких гранул в полидисперсной смоле ведет к заполнению пространства между более крупными частицами, что уменьшает пористость и увеличивает падение напора. Этот эффект сводит на нет преимущество более крупного среднего диаметра полидисперсных смол. Поэтому смолы с малыми гранулами и однородным распределением размеров частиц обладают характеристиками потерь напора, аналогичными характеристикам обычных смол. Это отражено на рис. 4.

Рис. 4. Потери напора для однородных и обычных смол

3. Эксплуатационные параметры смолы

Преимущества смол с однородным распределением размеров частиц по сравнению с обычными смолами были продемонстрированы как в лаборатории, так и на работающих установках при разных эксплуатационных условиях. Три основных области применения рассмотрены в следующих разделах в качестве примеров, иллюстрирующих достоинства этих смол.

3.1. Умягчение

Традиционно фильтры для умягчения работают с большим избытком регенерационного раствора (обычно более 250 % от стехиометрии) при низких скоростях фильтрования (менее 40 объемов слоя/ч). Быстрая кинетика смол с однородным распределением размеров небольших частиц обеспечивает возможность эксплуатировать фильтры с более высокими скоростями фильтрования и с существенно улучшенной химической эффективностью. Это приводит к существенному уменьшению объема стоков в окружающую среду (в 3–5 раз при концентрации 70–200 г/л). Проскок жесткости также минимизируется за счет улучшенной кинетики смол с мелкими частицами.

В сравнительных исследованиях смол с размерами частиц 350 и 400 мкм и обычных смол была показана возможность увеличения динамической обменной емкости от 30 до 100 % по сравнению с обычными смолами в зависимости от конкретных рабочих условий. Это преимущество продемонстрировано на рис. 5. Нечувствительность к скорости фильтрования позволяет смолам с однородным

распределением размеров частиц эффективно работать в широком диапазоне рабочих условий.

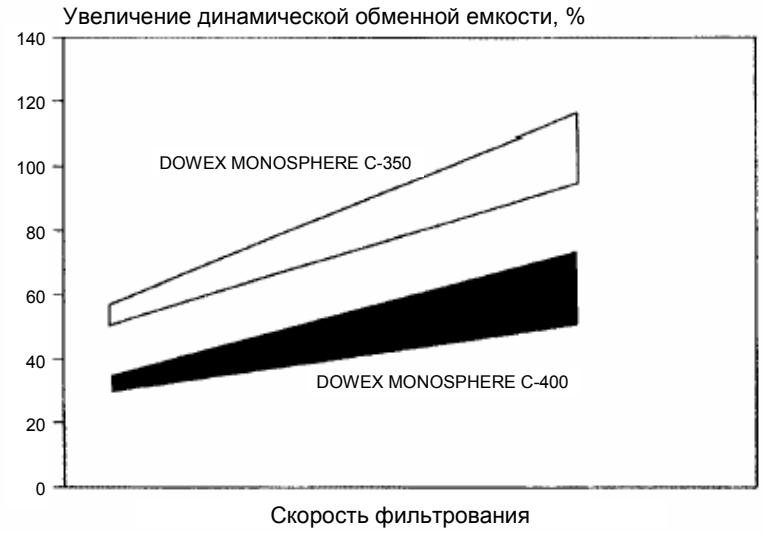

Рис. 5. Динамическая обменная емкость смол при умягчении

3.2. Обессоливание воды

Сравнительные исследования смол с однородным распределением размеров частиц и обычных смол в области обессоливания воды демонстрируют те же самые преимущества, которые были продемонстрированы в области умягчения воды с точки зрения химической эффективности, динамической обменной емкости и характеристик отмывки наряду с более высоким качеством очищенной воды. Эти эффекты показаны на рис. 6 для условий прямотока при использовании анионита DOWEX™ MARATHON™ A2 типа 2 с размером частиц 520 мкм по сравнению с обычной смолой при скорости фильтрования 20 объемов слоя/ч.

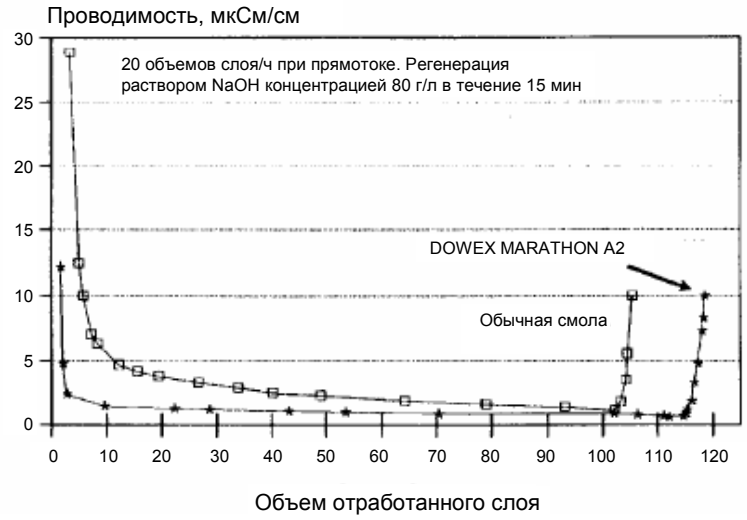

Рис. 6. Проводимость обессоленной воды

Аналогичные преимущества были продемонстрированы при использовании фильтров с зажатым слоем при регенерации противотоком. Благодаря улучшенному процессу регенерации моносмолы DOWEX™ UPCORE™ по сравнению с обычными смолами, экономия регенерационного раствора может достигать 20–25 % для катионитов и 15 % для анионитов по сравнению с обычными смолами. Это достигается при той же производительности установки.

3.3. Ультрачистая вода для электронной промышленности

Для производства некоторых изделий электронной промышленности требуется вода почти теоретической чистоты (18 МОм/см). В дополнение к солесодержанию концентрация общего органического углерода является важной при определении качества воды. Для получения такой воды ионообменные смолы используются в смешанных слоях в первой ступени обессоливания для удаления большей части растворенных примесей и в ионитных мембранах во второй ступени для обеспечения необходимой чистоты воды перед ее использованием.

Эти два метода очистки воды выдвигают совершенно разные требования к ионообменным смолам. Смешанные слои ионитов должны отличаться высокими рабочими обменными емкостями, хорошей разделяемостью и регенерируемостью, механической прочностью и сопротивляемостью к загрязнению. Осмотическое напряжение в смоле, вызываемое загрязнением регенерационными растворами, привело к использованию в прошлом в смешанных слоях обычных макропористых смол. Однако эти смолы известны своей склонностью к истиранию и выбросу мелких частиц смолы в очищенную воду. Это хорошо видно на рис. 7, где сравнивается истирание как гелеобразных, так и макропористых смол. Гелевая матрица отличается более высоким качеством.

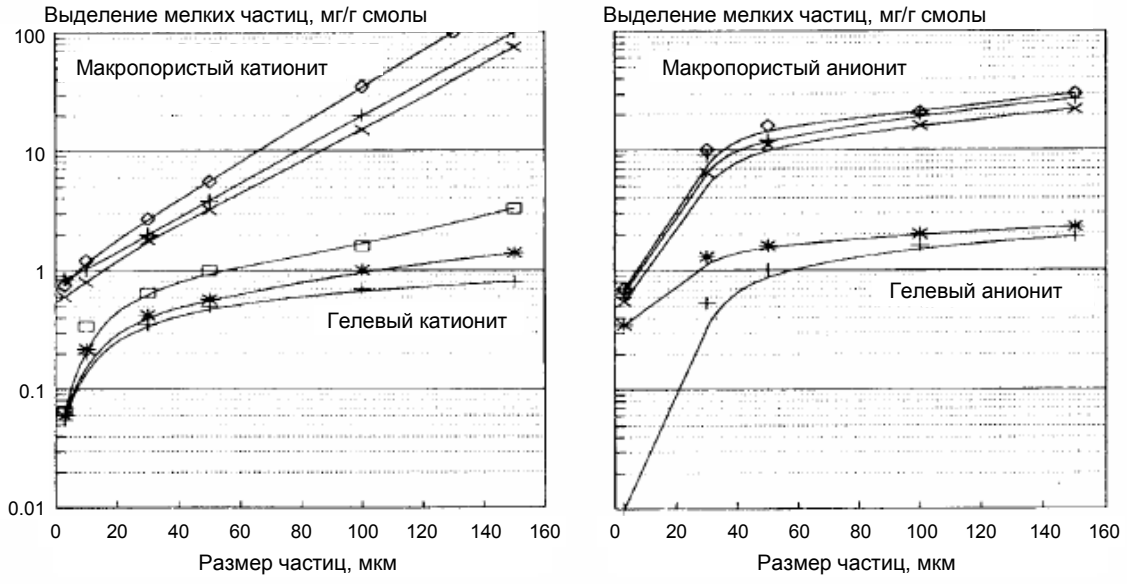

Рис. 7. Поступление мелких частиц смолы в очищенную воду

При использовании гелеобразных смол с однородным распределением размеров частиц дополнительные преимущества высоких рабочих обменных емкостей и лучшей регенерируемости сочетаются с оптимальным разделением и минимальным взаимным загрязнением и осмотическими повреждениями.

Требования, предъявляемые к ионитным мембранам, полностью отличаются от требований к рабочим смешанным слоям. При отсутствии необходимости в регенерации важно, чтобы смолы оставались хорошо перемешанными во время работы для сохранения состояния равновесия между катионами и анионами. Любое разделение ухудшает качество воды. Низкая ионная нагрузка означает, что в этом случае динамическая обменная емкость является соображением второго порядка. Способность улавливать и удерживать ионы, низкое содержание общего органического углерода, выброс частиц и малое время отмывки являются самыми важными параметрами для качества очищенной воды.

Смесь катионита с размером частиц 350 мкм с анионитом с размером частиц 550 мкм (DOWEX™ MONOSPHERE™ MR-450 UPW) обеспечивает существенно более высокие кинетические качества по сравнению с обычным смешанным слоем (рис. 8). Даже при скоростях фильтрования выше 400 объемов слоя/ч качество очищенной воды остается прекрасным по сравнению с обычным смешанным слоем.

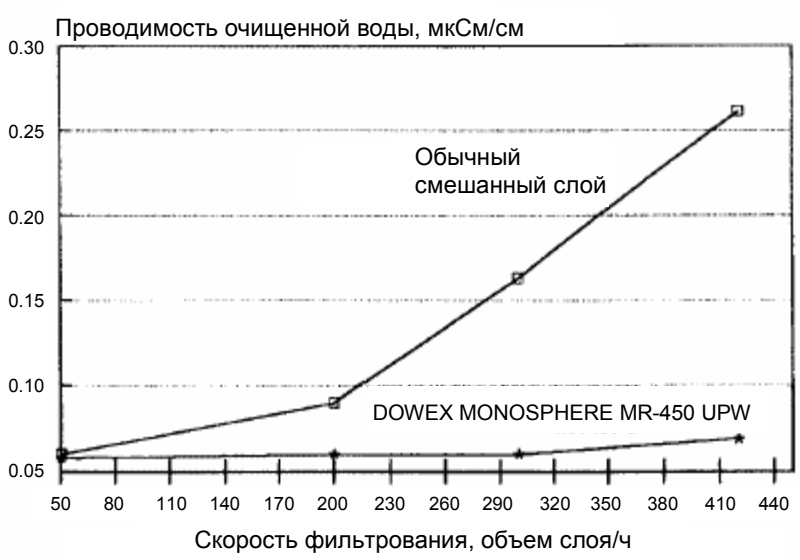

Рис. 8. Зависимость проводимости очищенной воды от скорости фильтрования

™® Торговая марка The Dow Chemical Company

Способность смол с однородным распределением размеров частиц удалять органические примеси показана на рис. 9, где приведена серия кривых вымывания общего органического углерода для смешанного слоя смол DOWEX™ MONOSPHERE™ MR-450 UPW. Испытания проводились в соответствии с методом AFNOR [6], когда сначала проводится отмывка при объеме воды, равном 20 объемам слоя, а затем вымачивание смолы в течение 24 ч. После этого отмывка продолжалась и, наконец, производилось фильтрование воды, содержащей 500 мкг/л общего органического углерода.

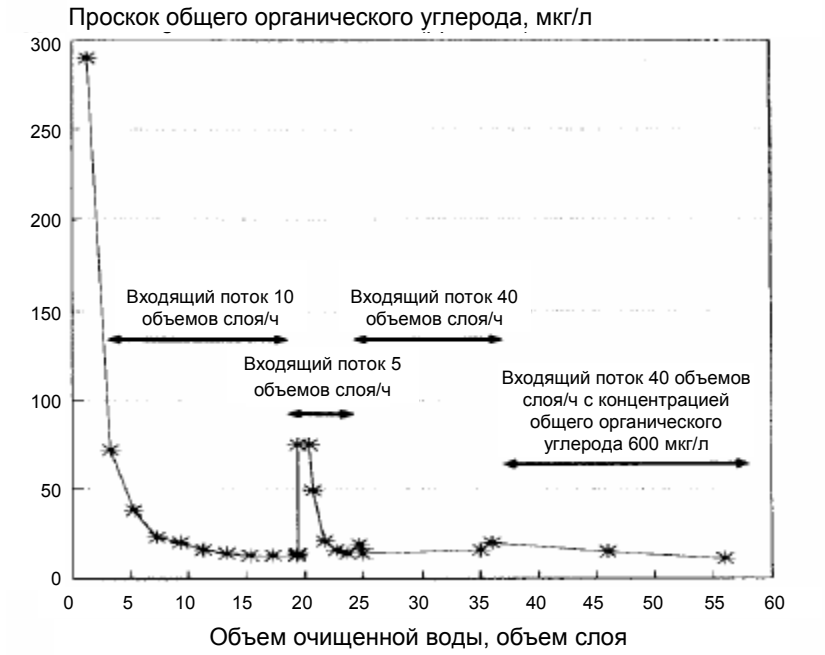

Рис. 9. Проскок общего органического углерода из смолы DOWEX MONOSPHERE MR-450 UPW с использованием теста AFNOR PrT 90601 при концентрации общего органического углерода в очищаемой воде 500 мкг/л

Проскок общего органического углерода при таких жестких условиях находился в пределах 10 мкг/л, что подтверждает прекрасные эксплуатационные качества смолы.

Вымывание ионов при отмывке, как показано на рис. 10, доказывает, что профиль проводимости для смолы DOWEX MONOSPHERE MR-450 UPW короче, чем у обычных смешанных слоев. Это подтверждает превосходную кинетику и приводит к сокращению как времени, так и расхода воды.

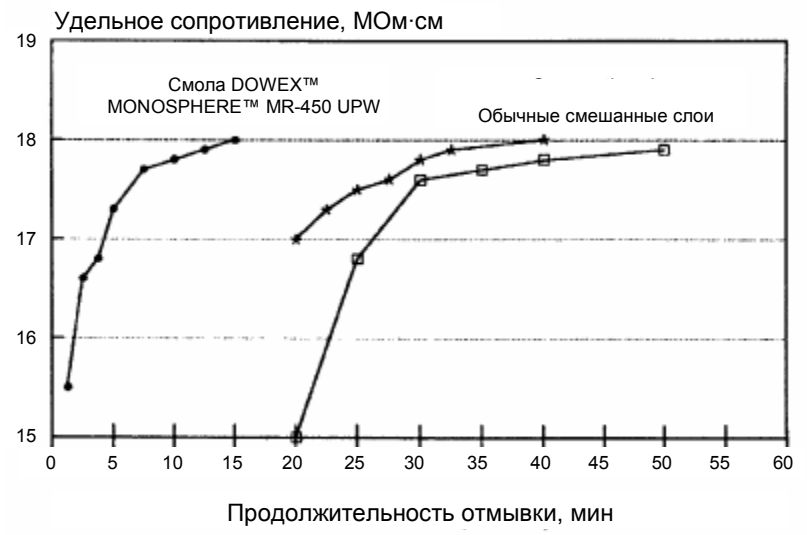

Рис. 10. Проводимость при отмывке смешанных слоев

4. Выводы

Приведены описания характеристик и свойств смол с однородным распределением размеров частиц. Приведенные в этой работе данные сравнительных испытаний показывают, насколько эти смолы превосходят обычные смолы:

- Химическая эффективность
- Динамическая обменная емкость
- Органическая обратимость
- Вымывание (общий органический углерод и проводимость)
- Качество очищенной воды
- Механическая/химическая стабильность
- Разделяемость (в смешанном слое)

По мере ужесточения требований к качеству воды и увеличению потребности в высокопроизводительных установках с минимальным объемом сточных вод в будущем спрос на ионообменные смолы будет возрастать. Смолы с однородным распределением размеров частиц способны удовлетворить этих потребности.

Литература

1. Ion exchange Technology. F.C. Nachod; S. Schubert. 1956. p.68.
2. Water Purification by ion exchange. TV Arden. 1968. p. 41.
3. Separation par echangeur d'ions. Tremillon. 1965. p. 64.
4. R. R. Harries; CEGB. The role of pH in ion exchange kinetics. SCI Cambridge. 1988 presentation.
5. Leva, Chem. Eng. 56 (5) 1 15-1 17 (1949).
6. AFNOR PrT 90601 test.

Офисы Dow Liquid Separations
За дополнительной информацией обращайтесь по следующим адресам:

Dow Europe
Dow Customer Information Group
Liquid Separations
Prins Boudewijnlaan 41
B-2650 Edegem
Belgium
Tel. +32 3 450 2240
Tel. +800 3 694 6367 †
Fax +32 3 450 2815
E-mail: dowcig@dow.com

Dow Pacific
Customer Information Group – Liquid Separations
All countries except Indonesia and Vietnam:
Toll free phone: +800 7776 7776
Toll free fax: +800 7779 7779

All countries:
Tel. +60 3 7958 3392
Fax +60 3 7958 5598
E-mail: dowcig@dow.com

Dow North America
The Dow Chemical Company
Liquid Separations
Customer Information Group
P.O. Box 1206
Midland, MI 48641-1206
USA
Tel. 1-800-447-4369
Fax (989) 832-1465

Dow Japan
Dow Chemical Japan Ltd.
Liquid Separations
Tennoz Central Tower
2-24 Higashi Shinagawa 2-chome
Shinagawa-ku, Tokyo 140-8617
Japan
Tel. +81 3 5460 2100
Fax +81 3 5460 6246

Dow China
Dow Chemical (China) Investment Company Ltd.
Liquid Separations
23/F, One Corporate Avenue
No. 222, Hu Bin Road
Shanghai 200021
China
Tel. +86 21 2301 9000
Fax +86 21 5383 5505

Dow Latin America
Dow Quimica S.A.
Liquid Separations
Rua Alexandre Dumas, 1671
Sao Paulo – SP – Brazil
CEP 04717-903
Tel. 55-11-5188 9277
Fax 55-11-5188 9919

Internet
http://www.dowex.com

† Номер бесплатного телефона для следующих стран: Австрия, Бельгия, Дания, Финляндия, Франция, Германия, Венгрия, Ирландия, Италия, Нидерланды, Норвегия, Португалия, Испания, Швеция, Швейцария и Соединенное Королевство

Предупреждение: Такие окислители, как азотная кислота, при некоторых условиях разъедают органические ионообменные смолы. Это может вызывать все, что угодно: от незначительного разложения смолы до бурной экзотермической реакции (взрыву). Перед использованием сильных окислителей получите квалифицированную консультацию по обращению с такими материалами.

Примечание: Никакое освобождение от требований патента, принадлежащего Продавцу, не подразумевается. Поскольку условия использования и соответствующее законодательство могут отличаться от места к месту и могут изменяться со временем, Заказчик должен сам определять, соответствуют ли изделия и информация, приведенная в этом документе, целям Заказчика и сам решать. соответствует ли его рабочая площадка и методы утилизации требованиям соответствующих законов и других правительственных постановлений. Продавец не несет никакой ответственности за информацию, приведенную в этом документе. НИКАКИЕ ГАРАНТИИ НЕ ПРЕДОСТАВЛЯЮТСЯ. ВСЕ ПОДРАЗУМЕВАЕМЫЕ ГАРАНТИИ КОММЕРЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ И ПРИГОДНОСТИ ДЛЯ КОНКРЕТНЫХ ЦЕЛЕЙ ПОЛНОСТЬЮ ИСКЛЮЧАЮТСЯ.

™® Торговая марка The Dow Chemical Company

Form No. 177-02096-0406