СОРБЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА НА СЛАБООСНОВНЫХ АНИОНИТАХ

Малахов И. А, д. т. н., Амосова Э. Г., Долгополов П. И., к. т. н., Гутникова Р. И., к. х. н., Долгополов А. П.
ООО НПФ «Экос Водгео» - ООО «Экоэнергосервис»

Ионообменные материалы, используемые на водоподготовительных установках тепловых электростанций, зачастую подвергаются необратимому отравлению железосодержащими соединениями, что приводит к значительным экономическим потерям. Факт отравления ионитов соединениями железа описан во многих работах [1-5]. Наиболее подвержены отравлению железом слабоосновные аниониты, которые наряду с сорбцией анионов сильных кислот из обрабатываемой воды, сорбируют и большую часть органических кислот. На скорость отравления анионитов органическими веществами (ОВ) существенно влияет специфика полимера, его проницемость (сшитость, пористость, аморфность). Например гелевые полистирольные аниониты имеют размеры пор 5-50 А в зависимости от процента стиролдивинилбензола, макропористые - 175-250 А. Т.е. у разных марок анионитов эти показатели различаются, и учитываются производителями смол при назначении допустимой органической нагрузки на анионит для предотвращения его отравления ОВ. Однако сведений по степени стойкости анионитов к отравлению железом в информации производителей смол отсутствует.

По данным ряда авторов причиной накопления железа в анионите является образование соединения -FeOOH, которое обладает малой химической реакционной способностью и инертно к обработке различными реагентами [1,2]. В связи с этим извлечение железа из смолы практически невозможно, т. е. процесс отравления анионита железом имеет необратимый характер. Таким образом, слабоосновные аниониты в процессе эксплуатации накапливают ионы железа, и рост этих соединений может вызвать растрескивание и разрушение гранул ионита. Известно, что ионы железа и других тяжелых металлов являются катализаторами химической деструкции анионитов 3.

Единственным рекомендуемым в настоящее время методом предотвращения отравления анионита соединениями железа является глубокая очистка воды от железа на стадии предочистки. По данным [6] концентрация соединений железа в воде, поступающей на слабоосновный анионит, не должна превышать 100 мкг/л. Отечественный опыт эксплуатации предочисток показал, что получение обработанной воды со столь низким содержанием соединений железа, весьма проблематично 7. Поэтому, наряду с усовершенствованием и модернизацией существующего оборудования предочисток, остается актуальной и оценка стойкости различных слабоосновных анионитов к отравлению соединениями железа. Именно проблеме взаимодействия слабоосновных анионитов с соединениями железа и посвящен предлагаемый к рассмотрению материал

исследований.

Для сравнительных испытаний были выбраны следующие марки слабоосновных анионитов:

-фирмы «ROHM and HAAS»:

Амберлайт JRA-67 - слабоосновная анионообменная смола гелевого типа с акриловой матрицей. Анионит в бюллетенях фирмы-изготовителя очень подробно охарактеризован по обменным свойствам относительно анионов, обладает высокой сопротивляемостью органическому загрязнению и более высокой основностью;

Амберлайт JRA-96 – слабоосновная анионообменная макропористая полистирольная смола. Высокая степень пористости обеспечивает эффективную адсорбцию больших органических молекул и их десорбцию во время регенерации;

-фирмы «BAYER» (LANXESS):

Леватит МР 62 – на 100% слабоосновная анионообменная макропористая полистирольная смола. Низкая основность обеспечивает высокую обменную емкость смолы;

Леватит МР 64 – среднеосновная анионообменная макропористая полистирольная смола;

Для упрощения описания результатов исследований из названия смол будут исключены слова «Амберлайт», «Леватит».

Фирмой «ROHM and HAAS» введены такие понятия как:

- индекс загрязнения N= ПО (мг/л по $KMnO_4$)/анионов (мг-экв/л)
- органическая нагрузка - количество ОВ, прошедших через смолу, но не удаленных смолой.

Характеристика испытуемых материалов

Таблица 1

Марка	Индекс загрязнения, г$KMnO_4$/г-экв	Органическая нагрузка г$KMnO_4$/л
IRA-67	20	25
IRA-96	12	12
МР-64	-	6
МР-62	-	9

Исследования проводились на стендовой установке, которая была смонтирована в цехе ХВО ТЭЦ параллельно анионитному фильтру I ступени. Т.е. на нее подавалась вода после Н- катионитного фильтра I ступени. Испытуемые смолы загружались в колонки из оргстекла диаметром 28 мм и высотой 1000 мм. Объем загрузки составлял 300 мл, высота слоя 500 мм.

Параметры работы установки выдерживались в строгом соответствии с рекомендуемыми данными технологических бюллетеней фирм - изготовителей для

каждой из смол в условиях параллельноточного ионирования.

Контроль показателей качества воды производился:

- в ходе фильтроцикла через заданные промежутки времени по окисляемости, содержанию хлоридов, железа в исходной и обработанной воде;
- в ходе регенерации в усредненных пробах отработанного регенерационного раствора щелочи и отмывочной воды по окисляемости, содержанию хлоридов, железа и щелочности.

Анализы вышеперечисленных показателей качества воды выполнялись по стандартным арбитражным методикам.

По результатам выполненных анализов строились выходные кривые сорбции и рассчитывались удельные количества поглощенных веществ, отнесенные к единице объема смолы.

Применительно к процессам регенерации и отмывки также рассчитывались удельные количества десорбированных веществ.

По аналогии с понятием «органическая нагрузка» нами в расчетах введено понятие «нагрузки на анионит по железу», характеризующее общее количество железа, поступившего на смолу за фильтроцикл (но не задержанное смолой), отнесенное к объему смолы.

Учитывая, что подлежащие испытаниям смолы поставляются в ОН – форме, первые регенерации фильтра не производились. После отмывки фильтров в течение одного часа до момента, когда содержание хлоридов в отмывочной воде снижалось до 3 - 5 мг/л, а щелочность – до 100 мкг/л, фильтр включался в работу. Отключение фильтров на регенерацию осуществлялось по проскоку хлоридов (проскоковая концентрация хлоридов составляла 3 - 5 мг/л).

В прямоточных фильтрах процессу регенерации предшествует стадия взрыхления загрузки. Скорость восходящего потока для взрыхления IRA 67 принималась равной 6 м/ч. Скорость взрыхления анионитов МР 62 и МР 64 была 3-4 м/ч.

Контроль показателей качества воды производился на 6, 14 и 20 фильтроциклах и сопутствующих им регенерациях.

Органическая нагрузка на материалы по методике «ROHM and HAAS» составляла 4,7 – 7,0 г$KMnO_4$/л смолы, что допустимо для всех смол Амберлайт и Леватит, кроме МР – 64.

Характерный вид выходных кривых фильтроцикла приведен на рис.1, 2, 3, 4. Из хода кривых сорбции органических загрязнений и железа видно, что к моменту срабатывания фильтра и проскока хлоридов происходит значительное увеличение их выноса из фильтра. Т.е. несвоевременное отключение фильтра на регенерацию может привести к резкому увеличению нагрузки по органическим загрязнениям и железу на вторую ступень обессоливания.

В результате обработки данных по всем фильтроциклам на испытуемых материалах, получены зависимости, представленные в таблице 2 и на рисунках 5, 6, 7, 6.

На основании результатов, полученных на стендовой установке, можно сделать следующие основные выводы:

1.1. Макропористые смолы IRA 96, МР 62 и МР 64 имеют более низкие

значения рабочей динамической обменной емкости (РДОЕ), чем гелевая акриловая смола JRA-67.

2. 2. Степень сорбции железа анионитами находится в пределах 90-50% и практически не зависит от времени работы и типа смолы.
3. 3. Рост содержания железа и ОВ в фильтрате происходит синхронно на всех типах анионитов при их истощении по анионам сильных кислот на 80 – 85%.
4. 4. Десорбция железа анионитами в целом имеет низкие значения и находится в пределах 5-20 г/м^3. Величина десорбции на всех анионитах имеет тенденцию к увеличению от фильтроцикла к фильтроциклу. Т. е. степень необратимой десорбции железа уменьшается.
5. 5. Очевидно, что в первых фильтроциклах новые смолы в большем количестве накапливают на поверхности и внутри зерен анионита соединения железа. После достижения определенной степени насыщения, смолы уже в меньшей степени склонны к его накоплению, и величина десорбции железа при регенерации увеличивается.
6. 6. По мере накопления железа на анионитах происходит заметное снижение величины РДОЕ на всех смолах.
7. 7. Особенно заметно влияние железа на РДОЕ анионитов в период проведения 8-го фильтроцикла, когда увеличение содержания железа в исходной воде до 690 мкг/л понизило РДОЕ почти на 20%. Уменьшение накопления железа на анионитах достигается снижением нагрузки на смолу по железу. При нагрузках по железу менее 40 г/м^3 (менее 80 мкг/л в исходной воде) происходит снижение степени необратимой сорбции железа анионитом до 25- 30%.

Для подтверждения сделанных выводов, в промышленных условиях на одной из ХВО ТЭЦ проведены испытания слабоосновного анионита МР 64. Выбор типа смолы и загрузка производилась силами ХВО без участия специалистов.

Исходная вода на ХВО в период наблюдений имела значительное органическое загрязнение природным гумусом и предварительно обрабатывалась на предочистке (известкование с коагуляцией сернокислым железом в осветлителях, осветлительные фильтры) и Н-катионитовых фильтрах 1 ступени.

В реальных условиях на первую ступень анионирования поступала вода с индексом органического загрязнения 10-16 г$KMnO_4$/г-экв, что является допустимым только для смолы IRA-67 (табл.1). Количество железа в воде находилось в пределах 100-500 мкг/л, что превышало рекомендуемую фирмой Байер величину до 5 раз 6.

Динамика изменения содержания железа на слабоосновных анионитах

Таблица 2.

Марка анионита	Номера фильтроциклов																			
	6	7	8	20	21															
	Нагрузка по железу г/м^3 смолы	Сорб. г/м^3	Десорб г/м^3	Степень необрат. сорбц. %	Нагрузка по железу г/м^3 смолы	Сорб. г/м^3	Десорб г/м^3	Степень необрат сорбц. %	Нагрузка по железу г/м^3 смолы	Сорб. г/м^3	Десорб г/м^3	Степень необрат сорбц %-	Нагрузка по железу г/м^3 смолы	Сорб. г/м^3	Десорб г/м^3	Степень необрат сорбц %	Нагрузка по железу г/м^3 смолы	Сорб. г/м^3	Десорб г/м^3	Степень необрат. сорбц. %
IRA-67	105,2	66,0	3,1	95,3	132,2	139,7	10,7	92,3	272,1	240,0	14,4	94,0	82,30	45,3	22,9	49,4	33,6	13,7	9,7	29,2
IRA-96	83,7	78,0	1,95	97,5	103,3	78,9	7,3	90,7	198,3	174,0	15,1	91,3	46,8	46,4	14,4	68,9	30,3	18,8	5,8	69,1
МР-64	76,7	43,3	6,6	84,8	95,6	68,3	15,0	78,0	196,4	172,0	7,26	95,8	84,2	43,3	22,8	47,3	23,4	8,9	6,8	23,5
МР-62	77,8	41,5	5,8	86,1	96,6	78,4	11,1	85,8	203,5	125,0	8,32	93,3	64,4	33,5	10,3	69,2	22,2	20,0		

Оценка работы смолы МР-64, в этих условиях, производилась нами на 26, 27, 33, 34, 40, 41 фильтроциклах. Были выполнены контрольные отборы, имеющие целью установление закономерностей снижения соединений железа и содержания органических веществ в течении фильтроцикла и их вытеснения при регенерации.

Полученные результаты приведены в табл.3.

Данные о работе промышленного фильтра AI, загруженного смолой МР 64

Таблица 3

№ фильтро-цикла	РДОЕ, г-экв/м^3	Индекс загрязнения, г$KMnO_4$/г-экв	Органич. нагрузка, г$KMnO_4$/л	Нагрузка По железу г/м^3	Удельный расход NaOH, г-экв/г-экв	Количество железа г/м^3 смолы	
						Сорбировано	Десорбир.
26	1070	14,2	14,3	250	2,6	214	2,0
27	1015	14,2	13,5	240	2,6	210	-
33	1194	12,4	14,8	37	2,6	35	2,8
34	992	14,0	13,9	181	2,8	56,2	-
40	743	16,2	12,1	40,6	2,8	8,87	30,8
41	884	18,3	16,2	73,1	3,7	55,7	-

Как видно из представленной таблицы, органическая нагрузка на смолу МР 64 превышала допустимые пределы в 2-2,5 раза (табл.1) на протяжении всего периода наблюдений. Нагрузка на анионит по железу также имела повышенные значения. Сорбция железа анионитом первоначально была высокой (до 85-95%) на фоне низкой десорбции, а затем произошло резкое снижение сорбции до 22-31%. Вместе с этим произошло заметное снижение значения РДОЕ и увеличение удельного расхода щелочи на регенерацию. Все эти данные подтверждают ранее сделанные выводы по стендовым испытаниям ионитов.

В ходе дальнейшей промышленной эксплуатации смолы МР 64 на ХВО, ее технологические параметры продолжали ухудшаться, а мероприятия по восстановительной обработке не дали результатов. Фактически полная деградация анионита произошла в течение одного года эксплуатации, после чего данный анионит был полностью заменен смолой IRA-67.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что для всех рассматриваемых типов слабоосновных анионитов очевидными и необходимыми условиями эксплуатации является соответствие фактических органических нагрузок – допустимым и соблюдение ограничения по содержанию железа в обрабатываемой воде - менее 100 мг/л. Выполнение этих условий в значительной степени продлит срок службы смолы.

Для снижения вероятности отравления соединениями железа и ОВ сильноосновных анионитов, рекомендуется не допускать проскоков этих соединений на слабоосновных анионитах и своевременно отключать фильтры первой ступени на регенерацию. Основным критерием срабатывания фильтра является повышение электропроводимости фильтрата, соответствующее началу проскока ОВ 4.

Характер поведения соединений железа на слабоосновных анионитах (низкая десорбция и накопление на смоле) в меньшей степени зависят от специфики рассматриваемых смол, что сильно отличает процесс загрязнения смол железом от загрязнения органическими соединениями. Поэтому, широкий спектр смол, специально разработанных производителями для применения в условиях высоких органических нагрузок и обладающих большой стойкостью к отравлению органическими загрязнениями, оказывается практически незащищенным от отравления соединениями железа. Это существенно сужает область применения этих смол и вместе с тем, увеличивает барьерную роль предочистки воды по соединениям железа. Поэтому работы по усовершенствованию и реконструкции действующих предочисток остаются весьма актуальными.

Учитывая, что разные типы анионитов имеют различные значения РДОЕ, производителям смол предлагается ввести дополнительную информацию по допустимым нагрузкам на анионит по железу. Очевидно, что для рассматриваемых смол эта величина не должна превышать 30 г/м^3 (при этом содержание железа в исходной воде будет находиться в пределах 50-100 мкг/л).

Кроме того, на основании накопленного опыта промышленных испытаний, рекомендуется разработать различные методики восстанавливающих промывок, для профилактической очистки смол от железа и органических загрязнений. Данные методики должны иметь допустимые области применения в зависимости

от фактических нагрузок по железу и органике на объектах использования, учитывать срок службы смолы, характер органического загрязнения, условия эксплуатации, отрицательные последствия от проводимых промывок. Все это позволит более грамотно применять слабоосновные смолы в схемах обессоливания и максимально использовать заложенный в них ресурс.

ЛИТЕРАТУРА.

1. 1. Гуцану В.Л. Сорбция и состояние ионов железа в ионитах //Химия и технология воды.-1990.-12.N12.-с.1074-1097.
2. 2. Гуцану В.Л., Туртэ К.И.,Лобанская Н.Я. Состояние железа в отработанных ионитах КУ-2-8, АН-31 и его десорбция // Химия и технология воды. -1987.- 9.N6.-с.514-517.
3. 3. Мамченко Т.В., Якимова Т.И., Кривдин В.Г. и др. Обессоливание воды ионитами.// Химия и технология воды.-1989.-11.N11.с.990-1011.
4. 4. Зройчиков Н.А., Малахов И.А., Амосова Э.Г., Долгополов П.И., Старцев В.И., Малахов Г.И. Результаты испытаний анионитов, поглощающих органические вещества, в схеме химического обессоливания добавочной воды на ТЭЦ. // Теплоэнергетика. 1999, №7-с.7-15.
5. 5. Молгачева И.В., Гоголашвили Э.Л., Исаков А.А. и др. О регенерации анионитов отработанными щелочными растворами.// Энергетик, 2002, №2, с.34-36.
6. 6. Требования к воде, предназначенной для очистки. Очистка ионообменных смол. Байер АГ. 1998.
7. 7. Кузнецова Е.В., Старцев В.И., Роговой В.А., Симкина В.М., Вольфтруб Л.И. Опыт совершенствования действующей предочистки ВПУ.// Энергетик, 2002, №5, с.34-35.