



ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНЕЕМКОСТИ СИЛЬНООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ

УДК 628.165:541.183



**Игнарица Л.М.¹, начальник химической службы;
Молгачева И.В.¹, к.х.н., главный специалист химической службы;
Ананьева А.И., инженер химической службы
(Филиал ООО "КЭР-Инжиниринг" - Инженерный центр "Энергопрогресс")**

В статье изложены физико-химические характеристики различных марок сильноосновных анионитов. Исследованы процессы поглощения сильноосновными анионитами слабых кислот - кремнекислоты и углекислоты в различных соотношениях. Выявлена зависимость степени поглощения кремнекислоты от различных условий, определены оптимальные марки сильноосновных анионитов, более эффективных по степени поглощения кремнекислоты.

Ключевые слова: сильноосновные аниониты, качество воды, модельный раствор, анионы слабых кислот, сорбция, десорбция, кремнеемкость, углеемкость, общая удельная емкость поглощения анионов слабых кислот.

Надежность эксплуатации современных теплоэлектростанций (ТЭС) в значительной степени зависит от качества воды и пара.

На большинстве отечественных ТЭС технологические схемы подготовки добавочной воды включают в себя реагентную обработку в осветлителях, осветление на механических фильтрах, двух- или трех-ступенчатое обессоливание на ионообменных фильтрах [1].

На заключительной ступени анионирования используют сильноосновные аниониты, предназначенные для сорбции анионов слабых кислот. Разнообразие их торговых марок при примерно одинаковых технологических характеристиках, предоставляемых фирмами-производителями, приводит к необходимости проведения дополнительных исследований для оптимального выбора смолы с учетом специфики обрабатываемой воды и схемы водоподготовительной установки (ВПУ).

Основная задача при исследовании свойств сильноосновных анионитов заключается в изучении процессов сорбции и десорбции соединений кремния и углекислоты.

В мире около 15 фирм производят примерно 100 марок ионитов, большую часть которых применяют для водоподготовки. На Украине ионообменные смолы выпускает ОАО "Азот" (г. Черкассы). До 2009 г. в России высокоосновной анионит АВ-17-8 выпускался ОАО "Азот" (г. Кемерово). В настоящее время ведущее химическое производство Кузбасса - ООО ПО "Токем" - является крупнейшим в России производителем полимерных материалов, в том числе и АВ-17-8. Достаточ-

¹ 420080, Россия, РТ, г. Казань, пр. Ямашева, д.10



но широкий ассортимент предлагают китайские производители. Наиболее полно на российском рынке Китай представлен смолами марки "Гранион". Предлагаются и индийские смолы - продукт марки Tulsion, выпускаемый компанией Thermax. Шведская фирма Jacobi Carbons представляет ионообменные смолы под маркой Resinex, германская фирма Lanxess - под маркой Lewatit. Продукт фирмы Rohm and Haas, США - под маркой Amberlite.

Кремнеемкость сильноосновных анионитов в паспортных данных предприятий-изготовителей не нормируется, на практике определение кремнеемкости различных марок сильноосновных анионитов приобретает особую актуальность.

При выборе сильноосновных анионитов в схемах обессоливания воды на ТЭС очень важно знать их способность к сорбции и десорбции кремнекислоты [2], а также уделять внимание качеству воды после анионитов, которое строго регламентировано нормой по остаточному содержанию кремнекислоты - 100 мкг/дм³ [3].

Нами были исследованы процессы сорбции и десорбции соединений кремния и углекислоты [4] на сильноосновных анионитах следующих марок: Resinex A-4, "Гранион" 201-7 (Cl), Amberlite IRA 402 Cl, Lewatit K6367, Tulsion A-23 Cl, AB-17-8 ("Токем").

При этом сравнивалась глубина обескремнивания обрабатываемой воды, а также значения удельных обменных емкостей по анионам слабых кислот: кремнекислоте и углекислоте.

Значения динамической обменной емкости и физико-химические характеристики определялись по ГОСТ 20255.2-89 [5]. Данные представлены на рис. 1-2.

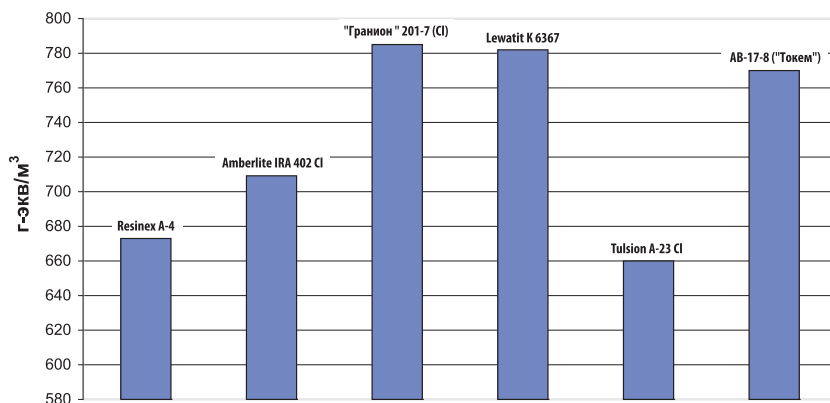


Рис. 1. Значения динамической обменной емкости

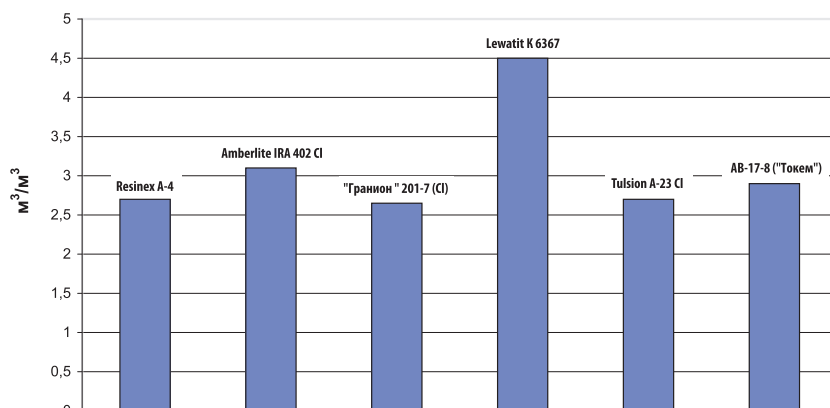


Рис. 2. Значения удельного расхода воды на отмывку



Наибольшее значение по динамической обменной емкости было выявлено у марок Amberlite IRA 402 Cl - 785 г-экв/м³, Lewatit K - 782 г-экв/м³ и АВ-17-8 ("Токем") - 770 мг-экв/дм³.

Для обескремнивания воды было важно практически полное удаление из нее катионов, в нашем случае катионов натрия, приближая условия фильтрования анионитов к эксплуатационным с содержанием натрия на входе сильноосновных анионитов не более 50 мкг/дм³. Поэтому модельный раствор натрия кремнекислого с концентрацией 7-9 мг/дм³ пропусклся через лабораторный фильтр, загруженный сильноокислотным катионитом КУ-2-8 в Н⁺-форме. Окончание работы фильтров-колонок с анионитами происходило при повышении концентрации кремнекислоты в фильтрате до 100 мкг/дм³ в соответствии с режимом работы фильтров II ступени на ВПУ.

Известно, что анионы слабых кислот имеют различную способность к сорбции на сильноосновных анионитах, для большинства из которых справедливым является следующее: $\text{HCO}_3^- > \text{HSiO}_3^-$. Это означает, что при одинаковой концентрации этих ионов анионит лучше поглощает ионы HCO_3^- , чем HSiO_3^- , то есть рабочая обменная емкость по аниону углекислоты в этом случае будет больше, чем по аниону кремнекислоты. В том случае когда концентрации ионов HCO_3^- и HSiO_3^- в растворе не одинаковы, будут поглощаться ионы, присутствующие в большей концентрации по закону действующих масс [6].

При наблюдении за влиянием углекислоты на процесс сорбции кремнекислоты в первом фильтроцикле на аниониты подавалось переменное количество углекислоты, поскольку регулировать ее содержание в модельном растворе, в отличие от кремнекислоты, сложно. Было отмечено, что пропускание раствора с более высоким содержанием углекислоты приводит к торможению процесса поглощения анионов кремниевой кислоты и увеличению поглощения анионов углекислоты [7]. Соответственно, рабочая обменная емкость по углекислоте оказывается значительно больше, чем по кремнекислоте. На рис. 3 представлена зависимость удельной емкости поглощения от соотношения между кремниевой и угольной кислотами.

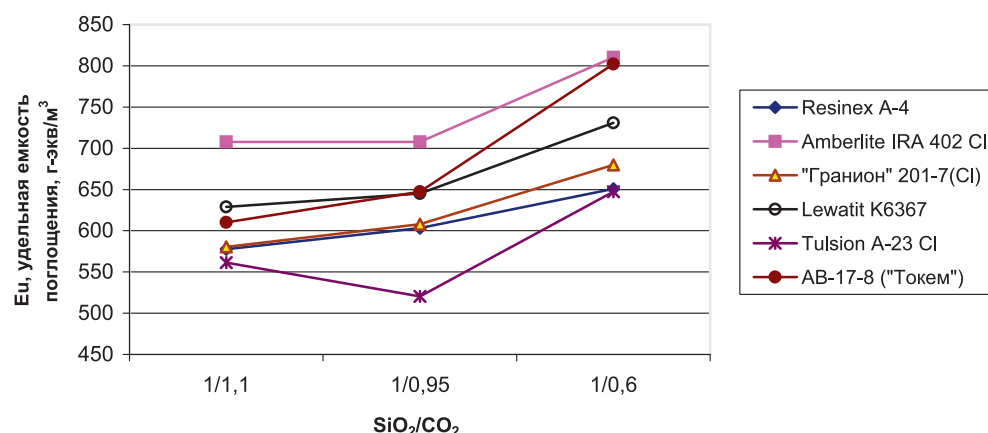


Рис. 3. Удельная обменная емкость анионитов при обескремнивании воды с различным соотношением слабых анионов в воде (SiO_2/CO_2)

Как следует из рис. 3, при уменьшении концентрации углекислоты общая емкость поглощения анионитов возрастает за счет увеличения поглощения кремнекислоты. Так, при уменьшении соотношения SiO_2/CO_2 от 1/1,1 до 1/0,95 обменная емкость возрастает на 2,5-6,1% (за исключе-

нием марки Tulsion A-23Cl). При соотношении SiO_2 и CO_2 1/0,6 обменная емкость возрастает более значительно - примерно на 24% для всех марок анионитов.

На рис. 4 показана степень поглощения сильноосновными анионитами углекислоты и кремнекислоты за фильтроцикл. Высокие значения по кремнеемкости показали пробы анионитов марок Amberlite IRA 402 Cl - 487 г-экв/м³, AB-17-8 ("Токем") - 480 г-экв/м³ Lewatit K 6367 - 414 г-экв/м³.

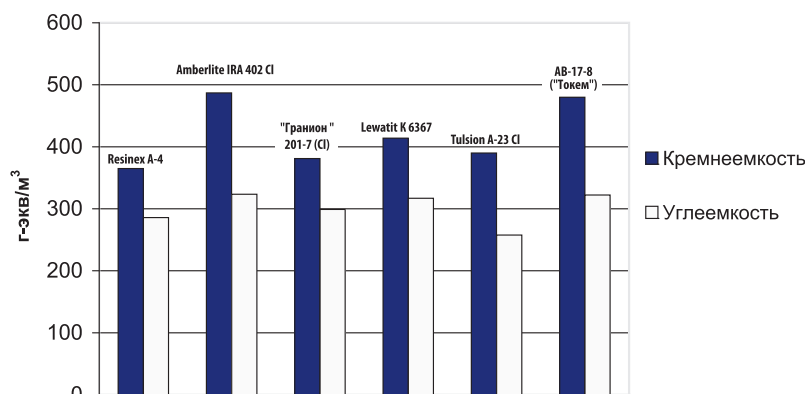


Рис. 4.
Характеристика общего количества анионов слабых кислот, поглощенных за фильтроцикл

В работе анионитов важным показателем является глубина обескремнивания. Она зависит от следующих причин: удельного расхода щелочи на регенерацию, температуры регенерационного раствора, содержания натрия и углекислоты в Н-катионированной воде. При равных условиях степень удаления кремнекислоты будет определяться силой основности анионита, которая, как выяснилось, зависит от марки анионита.

Если в первом фильтроцикле на свежем материале "проскок" кремнекислоты был примерно одинаков для всех марок анионитов (не более 5-7 мкг/дм³), то в последующих фильтроциклах различия в глубине обескремнивания стали очевидными. В последующих фильтроциклах было отмечено увеличение остаточного содержания кремнекислоты в фильтрате. Это явление связано с постепенной полимеризацией кремнекислоты на зернах анионитов.

На рис. 5 представлены кривые остаточного содержания кремнекислоты в фильтрате сильноосновных анионитов на протяжении всего фильтроцикла и средние значения кремнекислоты в середине фильтроцикла.

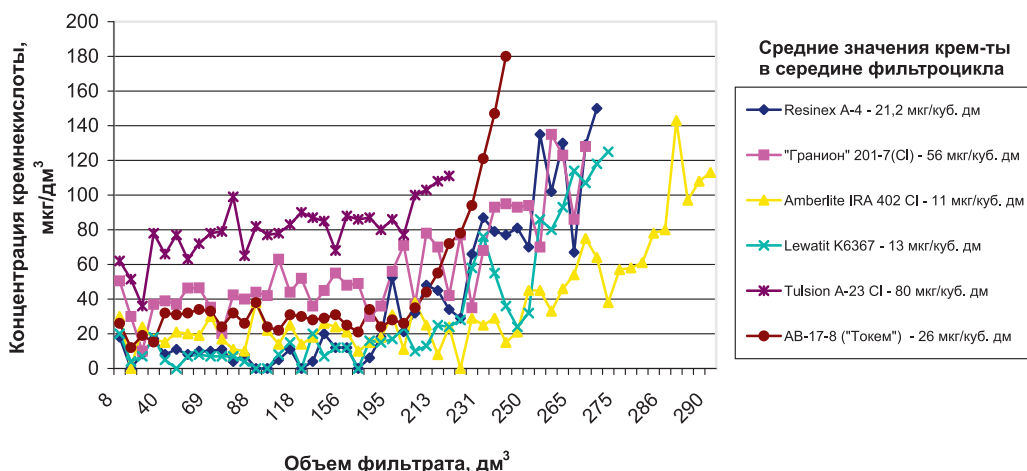


Рис. 5. Глубина обескремнивания фильтроцикла сильноосновных анионитов (объем загрузки Tulsion A-23 Cl и AB-17-8 - 80 см³)



Наиболее высокую глубину обескремнивания показали аниониты марки Amberlite IRA 402 Cl, Lewatit K6367, Resinex A-4, AB-17-8 ("Токем").

Для сравнения эффективности испытуемых анионитов была проведена оценка степени десорбции кремнекислоты при регенерации. При регенерации фильтров проводился сбор отработанных регенерационных и отмывочных растворов с последующим анализом кремнекислоты. Следует отметить, что количество кремнекислоты в отработанных растворах было ниже поглощенного, что подтверждает ее полимеризацию на зернах анионита. Степень десорбции кремнекислоты варьировалась в пределах 44-68% для импортных анионитов и анионита АВ-17-8 производства ООО ПО "Токем" (табл. 1).

Таблица 1. Степень десорбции после фильтроцикла

Проба анионита	Количество SiO_2 , поглощенное анионитом за фильтроцикл, мг	Количество SiO_2 в регенерационном и отмывочном растворах, мг	Степень десорбции, %
Resinex A-4	1883	1092	58
Amberlite IRA 402 Cl	2195	1493	68
«Гранион» 201-7 Cl	1898,5	831	44
Lewatit K 6367	2032	1321	65
Tulsion A-23 Cl	1619	971,4	60
AB-17-8 («Токем»)	2047	1368,5	67

Наиболее высокую степень десорбции кремнекислоты при регенерации показали аниониты марки Amberlite IRA 402 Cl, Lewatit K6367, AB-17-8 ("Токем").

Таким образом, по результатам проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Высокую кремнеемкость наряду с высокой степенью десорбции кремнекислоты при регенерации и наименьшем остаточном содержании кремнекислоты в фильтрате имеют сильноосновные аниониты марок Amberlite IRA 402 Cl, Lewatit K6367, AB-17-8 ("Токем").

2. При эксплуатации сильноосновных анионитов особое внимание необходимо уделять работе декарбонизаторов в схемах обессоливания воды с целью удаления углекислоты на входе в анионитовые фильтры второй ступени.

3. Показатель, характеризующий сорбционную способность сильноосновного анионита по анионам слабых кислот, должен быть включен в паспортные характеристики данных анионитов.

4. При выборе марки сильноосновного анионита, учитывая различия в их стоимости, целесообразно исходить из соотношения цены и качества. Исходя из стоимости сильноосновных анионитов различных марок наиболее оптимальным является выбор сильноосновного анионита марки АВ-17-8 производства ООО ПО "Токем".

Литература

1. Вихрев В.Ф., Шкроб М.С. Водоподготовка. // Энергия, 1973. - 416 с.
2. Основные требования к применению ионитов на ВПУ ТЭС. Технологические рекомендации по диагностике их качества и выбору. СТО ВТИ 37.002-2005.

3. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации. СПО ОРГРЭС, 2003.

4. Типовая инструкция по обслуживанию водоподготовительных установок, работающих по схеме химического обессоливания. М.,1975. - С.116-123.

5. ГОСТ 20255.1-89. ГОСТ 20255.2-89. Методы определения обменной емкости. М.,1989.

6. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. // Химия, 1980. - 256 с.

7. Алексеева Л.П. Кремнеемкость высокоосновных анионитов. М.,1973. - 87 с.

