

ОБРАБОТКА ВОДЫ НА АЭС

ЛЕКЦИЯ №5-8

Тайлашева Татьяна Сергеевна
Доцент НОЦ И.Н. Бутакова ИШЭ ТПУ

ТЕМА 4. МЕТОДЫ ОБЕССОЛИВАНИЯ И ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ

2

ГРУППЫ МЕТОДОВ

3

↓
Без изменения агрегатного
состояния

- Ионный обмен
- Мембранные технологии
- Электродиализ

↓
С изменением агрегатного
состояния

- Газогидратный метод
- Дистилляция
- Вымораживание

Выбор метода обессоливания, прежде всего, обусловлен качеством исходной воды, требованиями к качеству обработанной воды, производительностью установки и технико-экономическими расчетами.

ТЕМА 4. Часть 1. МЕТОД ИОННОГО ОБМЕНА

4

ИОННЫЙ ОБМЕН

5



Основан на явлении **обмена ионов** при контакте некоторых твердых веществ с растворами.

В настоящее время на практике используется большое число как **природных** ионообменных веществ, так и **искусственных** ионитов различного состава.

Иониты представляют собой органические или неорганические **вещества** практически **нерастворимые** в воде и большинстве растворителей, содержащие **активные группы** с подвижными ионами и способные **обменивать** эти ионы на эквивалентные количества ионов электролитов при контакте с их растворами.



ТИПЫ ИОНИТОВ

6

Неорганические иониты

<i>Природные</i>	<i>Синтетические</i>
1. Цеолиты	1. Плавленые цеолиты
2. Глинистые минералы	2. Цеолиты с плавленной кристаллической структурой
3. Глаукониты	3. Активированные минералы
4. Апатиты	4. Гелеобразные цеолиты
	5. Гидроокиси железа, алюминия, циркония

Органические иониты

<i>Природные</i>	<i>Синтетические</i>
1. Ископаемые угли	1. Активированные угли
2. Целлюлоза, крахмал, хлопок	2. Активированные органические вещества: шерсть, хлопок, древесина, бумага.
	3. Ионообменные смолы
	4. Ионообменные мембраны
	5. Электроионообменники
	6. Жидкие иониты

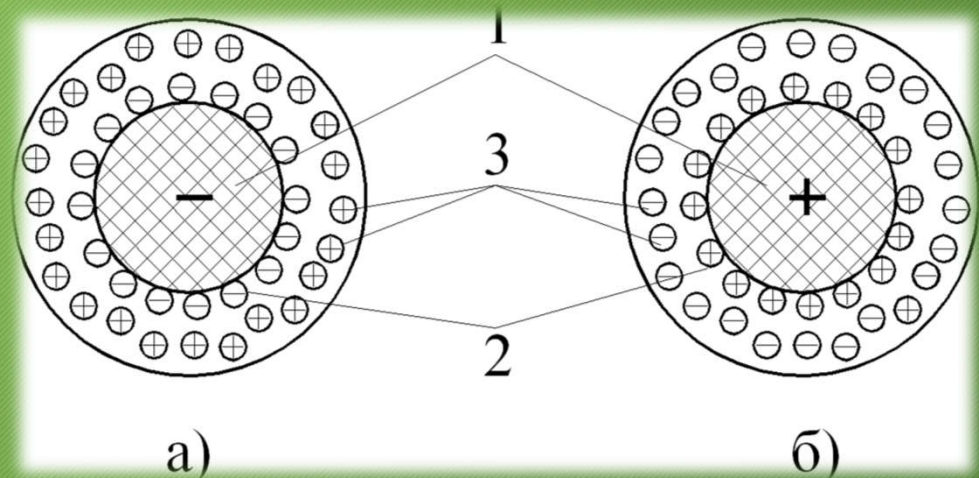
На АЭС наиболее широко используют синтетические ионообменные смолы

ИОННЫЙ ОБМЕН

7

Способность ионитов к ионному обмену объясняется их строением.

Иониты состоят из нерастворимой твердой основы (матрицы) - R, к которой привиты подвижные функциональные группы. Иониты, погруженные в воду, диссоциируют, вокруг их образуется ионная атмосфера, представляющая собой ограниченное вокруг молекулы ионита пространство, в котором находятся подвижные и способные к ионному обмену ионы. В зависимости от характера активных функциональных групп ионита его подвижные, способные к обмену ионы, могут иметь или положительные заряды и, тогда такой ионит называют **катионитом** или, отрицательные заряды и тогда такой ионит называют **анионитом**.



а - катионит; б – анионит
1 - матрица; 2 - потенциалообразующие фиксированные ионы; 3 - ионы диффузного слоя

КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНИТОВ

8

<i>Катиониты</i>		<i>Аниониты</i>	
Сульфогруппа SO_3H	Карбоксильная $COOH$, фенольная OH	Аминовые –первичные ($-NH_2$) –вторичные ($=NH_3$) –третичные ($=N$)	Аммониевые –четверичные $-NR_3OH$
Сильнокислотная , способна к обмену катионов при любом значении pH	Слабокислотная , обмениваются только при $pH > 7$	Слабоосновные , при $pH > 7$	Сильноосновные , обменивается при любом pH

СВОЙСТВА ИОНИТОВ

9

Физические:

- Гранулометрический состав;
- Насыпная масса;
- Механическая прочность;
- Осмотическая стабильность;
- Структура ионита;
- Степень набухания.



Химические:

- Химическая стойкость;
- Кислотность /Основность;
- Обменная емкость;
- Удельный расход реагентов и отмывочной воды;
- Термическая стойкость;
- Радиационная стойкость.



ПРИМЕНЕНИЕ СМОЛ НА АЭС

10



ООО ПО «ТОКЕМ»
Россия, Кемерово



TOKEM | ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ

КАТИОНИТ КУ-2-8
ГОСТ 20298-74



The Dow Chemical Company
США, Мидленд (3 офиса в РФ)



Product Data Sheet

AMBERLITE™ HPR650 H Ion Exchange Resin



Purolite
США, Бала (1 офис в РФ)

PRODUCT DATA SHEET

Purolite®
C100

Polystyrenic Gel, Strong Acid Cation Resin, Sodium form

PRINCIPAL APPLICATIONS

- Softening - Industrial
- Industrial demineralization when regenerated with acids

ADVANTAGES

- High operating capacity
- Good kinetic performance
- Excellent physical and chemical stability

SYSTEMS

- Coflow regenerated systems
- Conventional counterflow systems

REGULATORY APPROVALS

- IFANCA Halal Certified
- Kosher Certified
- Certified by the WQA to NSF/ANSI-61 Standard



LANXESS
Германия, Кёльн (2 офиса в РФ)

Информация о продукте
IONAC® NM-60



ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОННОГО ОБМЕНА

11

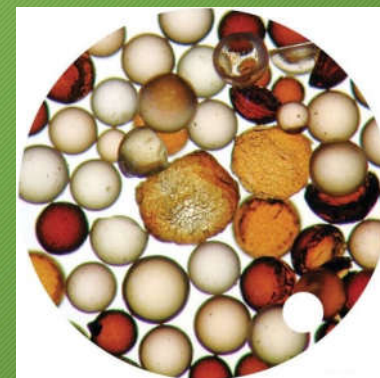
- Эквивалентность обмена (обменная емкость)
- Обратимость процесса обмена
- Селективность (преимущественная адсорбция)

Эквивалентность обмена ионов состоит в том, что 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.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОННОГО ОБМЕНА

12

Обратимость процесса обмена ионов является одной из важнейших закономерностей, позволяющих экономично использовать ионообменный материал в технологических схемах. Преимущественное направление реакции ионного обмена определяется согласно закону действующих веществ. При истощении ионита можно, повысив в растворе концентрацию первоначальных обменных ионов, сдвинуть реакцию ионного обмена в направлении восстановления ионита в исходное состояние, т. е. произвести регенерацию ионита.

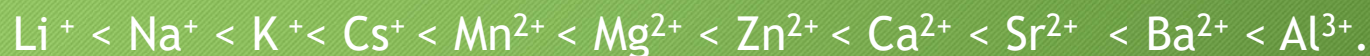


ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОННОГО ОБМЕНА

13

При обработке многокомпонентного раствора, каким является природная вода, большое значение имеет **преимущественная адсорбция** ионитами одних ионов по сравнению с другими. **Причиной**, вызывающей селективность ионного обмена, является различие энергий притяжения различных ионов твердой фазой, обусловленной величинами радиуса адсорбируемых ионов и их зарядов.

Ряд селективности для **катионов** имеет следующий вид:



Основные катионы природных вод могут быть выделены в следующий ряд селективности:



Анионы при обмене образуют ряд в виде:

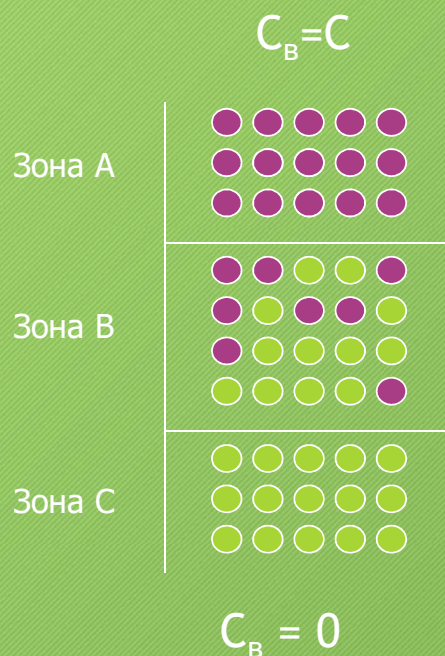


Основные анионы природных вод характеризуются следующим рядом селективности:



СХЕМА ИОНООБМЕННОГО ПРОЦЕССА В ИОНИТНОМ ФИЛЬТРЕ

14



- - ионит, насыщенный ионами А
- - ионит, насыщенный ионами В

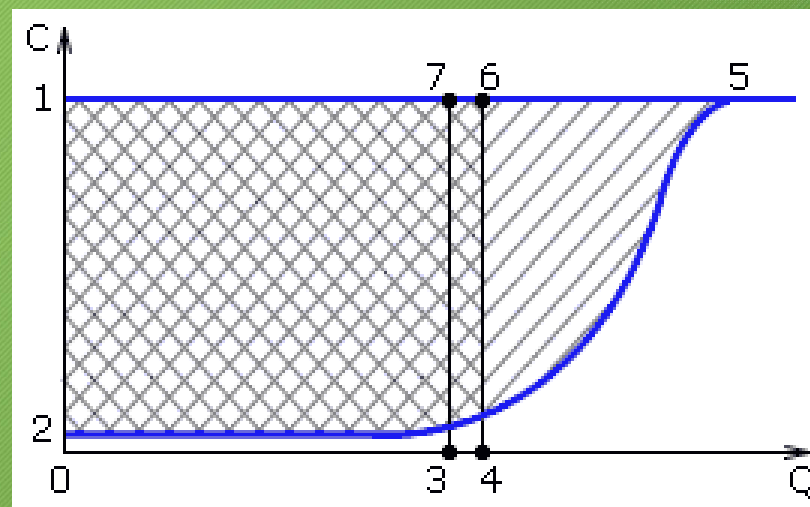
Протекая через ионит с ионами **А**, обрабатываемая вода, содержащая ионы **В**, контактирует со слоями свежего ионита, верхние слои ионита отдают все ионы **А** и теряют свою обменную способность - истощаются (**зона А**). Затем в обменный процесс вступают свежие слои ионита (**зона В**), зона, в которой происходит ионный обмен перемещается вниз по слою. Зона умягчения постепенно опускается. Распределение концентраций обменивающихся ионов в этой зоне называется **фронтом фильтрования**.

В нижних слоях (**зона С**) - ионит насыщен ионами **А**. Когда нижняя граница переходной зоны (**зона В**) достигнет конца слоя ионита, наступит проскок иона **В** в фильтрат.

СХЕМА ИОНООБМЕННОГО ПРОЦЕССА В ИОНИТНОМ ФИЛЬТРЕ

15

- 1 - исходная концентрация удаляемого иона;
- 2 - концентрация удаляемого иона в фильтрате;
- 3 - объем обработанного раствора «до проскока»;
- 4 - объем обработанного раствора за рабочий цикл



Величина рабочей обменной емкости ионитов не является постоянной, так как она зависит от концентрации и вида улавливаемых из воды ионов, соотношения солевых компонентов в обрабатываемой воде, значения pH, момента отключения ионитного фильтра на регенерацию, высоты слоя ионита, скорости фильтрования, удельного расхода регенерирующего реагента и других факторов.

ОБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ

16

Обменная емкость ионита является основной технологической характеристикой ионита и представляет собой число грамм-эквивалентов ионов, обмениваемых 1 м³ ионита во влажном состоянии. Обменная емкость выражается в г-экв/м³.

Различают **полную** и **рабочую** обменные емкости ионита. **Полная обменная емкость** - это емкость ионита при полной замене его обменных ионов на ионы обрабатываемой воды.

Чаще речь идет о **рабочей обменной емкости** ионита, когда фильтрование воды заканчивают при появлении «**проскока**» поглощаемого иона в фильтрате, т.е. **рабочая обменная емкость ионита** - это количество ионов, поглощенных 1 м³ ионита до начала проскока в фильтрат поглощаемых ионов.

ТЕХНОЛОГИЯ ИОННОГО ОБМЕНА

17

КАТИОНИРОВАНИЕ

H - катионирование
H - катионитный фильтр
H - катионированная вода

Na - катионирование
Na - катионитный фильтр
Na - катионированная вода

АНИОНИРОВАНИЕ

OH - анионирование
OH - анионитный фильтр
OH - анионированная вода

Обессоливание воды:

- ❖ Частичное химическое обессоливание
- ❖ Глубокое химическое обессоливание
- ❖ Полное химическое обессоливание

Умягчение воды

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КАТИОНИРОВАНИЯ

18

Na - катионирование



Остаточная жесткость фильтрата 5-10 мкг-экв/дм³.

Недостатки метода:

- гидрокарбонат натрия с добавочной водой превращается:



- гидрат натрия инициирует в щелочную коррозию;
- анионный состав Na-катионированной воды не меняется;
- щелочность не меняется;
- солесодержание увеличивается.



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КАТИОНИРОВАНИЯ

19

Na - катионирование

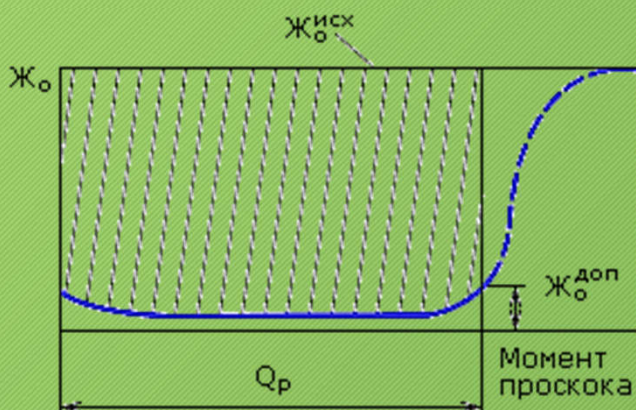
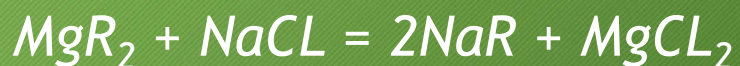


Рис. 1. Выходная кривая Na-катионитного фильтра

- Процесс восстановления обменной способности истощенного катионита называется **регенерацией**.
- Регенерация Na - катионитового фильтра проводят 6-12 %-ным раствором NaCl



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КАТИОНИРОВАНИЯ

20

Н - катионирование

- ✓ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2 \text{HR} = \text{CaR}_2 + 2\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ✓ $\text{CaSO}_4 + 2\text{HR} = \text{CaR}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- ✓ $\text{MgCl}_2 + 2\text{HR} = \text{MgR}_2 + \text{HCl}$
- ✓ $\text{NaHCO}_3 + \text{HR} = \text{NaR} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Достоинства метода:

- карбонатная жесткость (щелочность) полностью удаляется;
- сухой остаток уменьшается;
- общая жесткость снижается до 10-15 мкг-экв/дм³ и ниже.

Недостаток:

- общая кислотность воды равна сумме анионов минеральных кислот Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

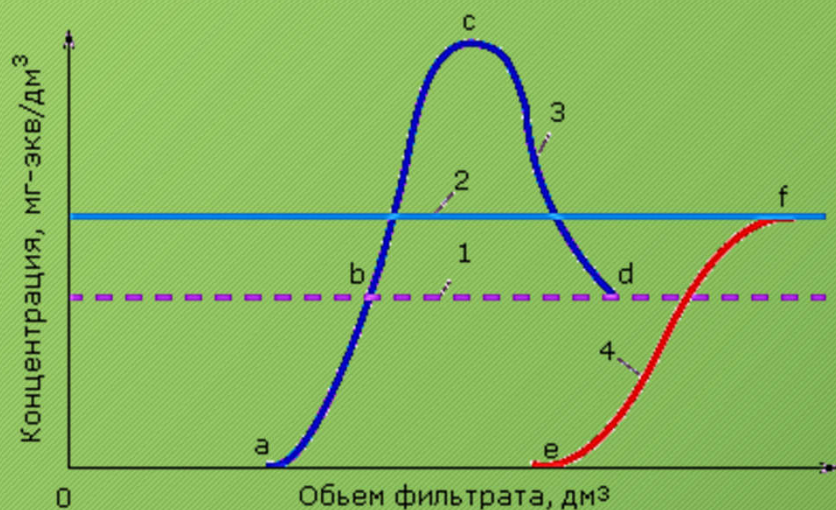
Фильтрат кислый. Процесс Н-катионирования сочетают с Na-катионированием или анионированием.



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КАТИОНИРОВАНИЯ

21

Н - катионирование. Изменение качества воды



- 1 - концентрация ионов Na^+ в исходном растворе;
- 2 - жесткость исходного раствора;
- 3 - концентрация ионов Na^+ в фильтрате;
- 4 - жесткость фильтрата;

Точки:

- a - проскок ионов Na^+ ;
- b - отсутствие поглощения ионов Na^+ ;
- c - максимум вытеснения ионов Na^+ из катионита;
- d - окончание вытеснения ионов Na^+ ;
- e - начало проскока жесткости;
- f - выравнивание жесткости в фильтрате и исходном растворе

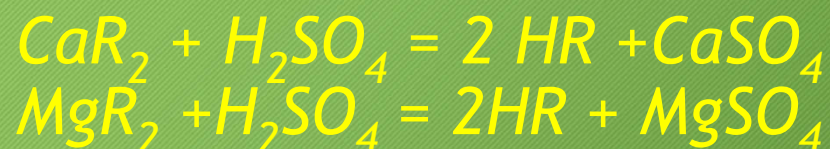


ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КАТИОНИРОВАНИЯ

22

H - катионирование

Регенерация H-катионитного фильтра проводится 1-1,5% раствором серной кислоты:



Ограничение концентрации раствора H_2SO_4 связано с выделением на зернах регенерируемого катионита $CaSO_4$ (гипс), т.е. происходит его загипсование.

Скорость пропуска раствора H_2SO_4 не менее 10 м/ч и ограничение времени контакта регенерационного раствора с катионитом.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КАТИОНИРОВАНИЯ

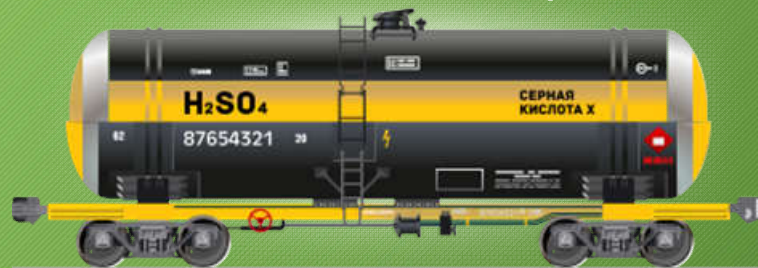
23

Н - катионирование с «голодной регенерацией»

Назначение: снижение только карбонатной жесткости (щелочности) до 0,7-1,5 мг-экв/дм³ без образования кислого фильтрата

Регенерация

Суть процесса заключается в недостатке количества кислоты H_2SO_4 , используемой для регенерации. Это приводит к расположению в верхних частях фильтрующего слоя катионита с обменным катионом водорода, а в нижних слоях - с обменными катионами кальция и магния

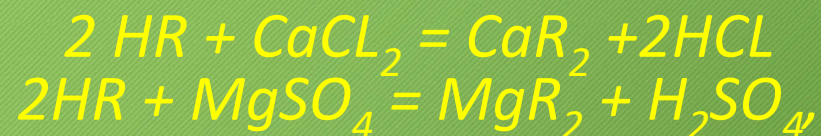


ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КАТИОНИРОВАНИЯ

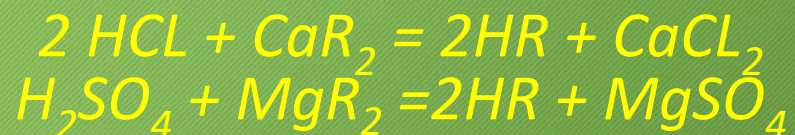
24

H - катионирование с «голодной регенерацией»

В верхних слоях катионита при пропуске умягчаемой воды будет происходить умягчение:



а образованные сильные минеральные кислоты, опускаясь в нижние слои катионита, будут их регенерировать:



Прошедшая через такой фильтр вода не содержит сильных кислот, имеет незначительную щелочность (0,6-0,8 мг-экв/дм³) и используется для подпитки теплосети или является исходной для последующего обессоливания.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА АНИОНИРОВАНИЯ

25

В состав анионитов введены различные обменные анионы: OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- . Аниониты ROH , RCO_3 , RHC_3 способны обмениваться на анионы, содержащиеся в воде.

Слабоосновные аниониты при анионировании способны обменивать свои активные обменные анионы только на анионы сильных кислот (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-):



В процессе анионирования Н-катионированной воды общее солесодержание снижается до 50-100 мкг/дм³.

Сильноосновные аниониты способны извлекать из воды анионы как сильных, так и слабых кислот:



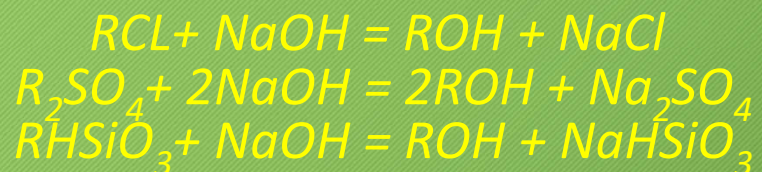
и предназначены для поглощения анионов кремниевой кислоты.



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА АНИОНИРОВАНИЯ

26

Регенерация анионитных фильтров производится 4%-ным раствором NaOH:



Для регенерации слабоосновных анионитов требуется избыток щелочи, т.е. 80 г/г-экв. Для сильноосновных анионитов – *повышенный* избыток щелочи.

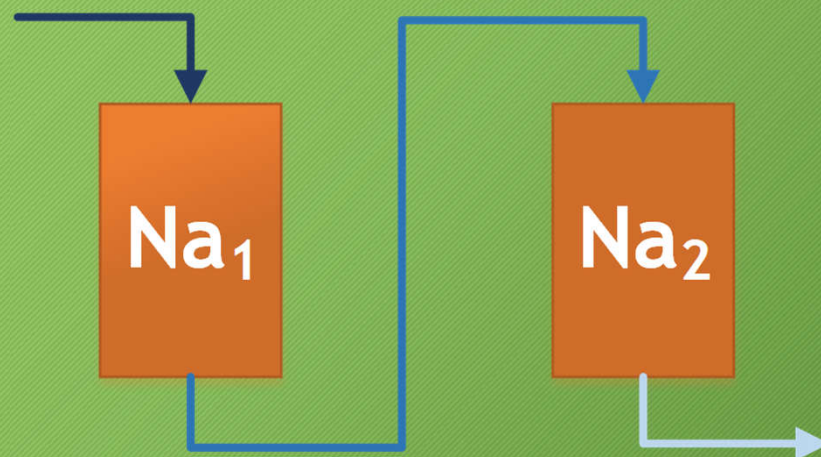
Для снижения удельного расхода щелочи регенерацию анионитных фильтров первой и второй степени проводят последовательно, либо используют противоточную или ступенчато-противоточную технологию.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

27

Na - катионирование



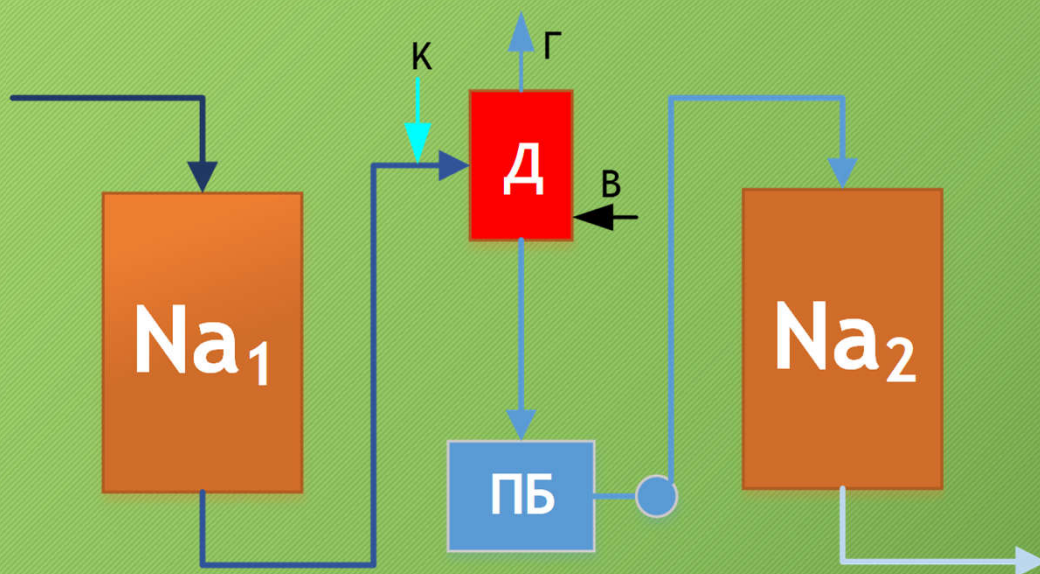
Для приготовления подпиточной воды для теплосети, а также дальнейшего термического обессоливания добавочной воды.

Применяется при обработке артезианской и водопроводной воды.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

28

Na - катионирование



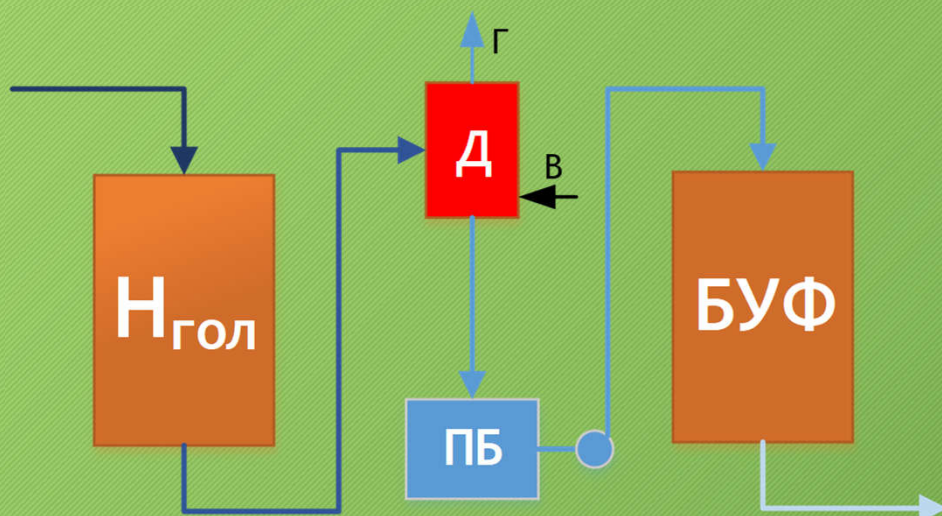
В данной схеме частичное разрушение щелочности происходит путем ввода кислоты в Na- катионированную воду:

$2\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
CO₂ отделяется в декарбонизатор перед Na-катионитовым фильтром второй ступени.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

29

Н - катионирование с «голодной регенерацией»

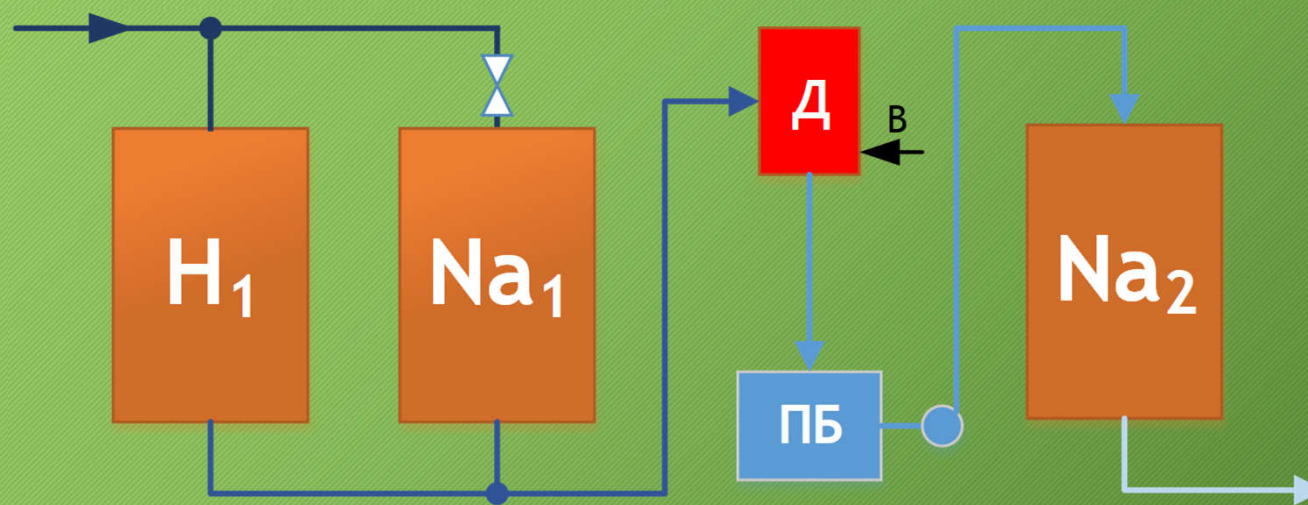


При $J_k > 0,5J_0$ и $\Sigma A_{СК} < 7$ мг/дм³.

Результат - частичное разрушение щелочности $\Sigma_{\text{ост}} = 0,3-0,5$ мг/дм³ с выделением CO_2 и удалением в декарбонизаторе.

Недостаток: уменьшение рабочей емкости Н-катионитных фильтров, снижение эффекта умягчения вод с высоким содержанием натриевых солей.

Параллельное H-Na - катионирование



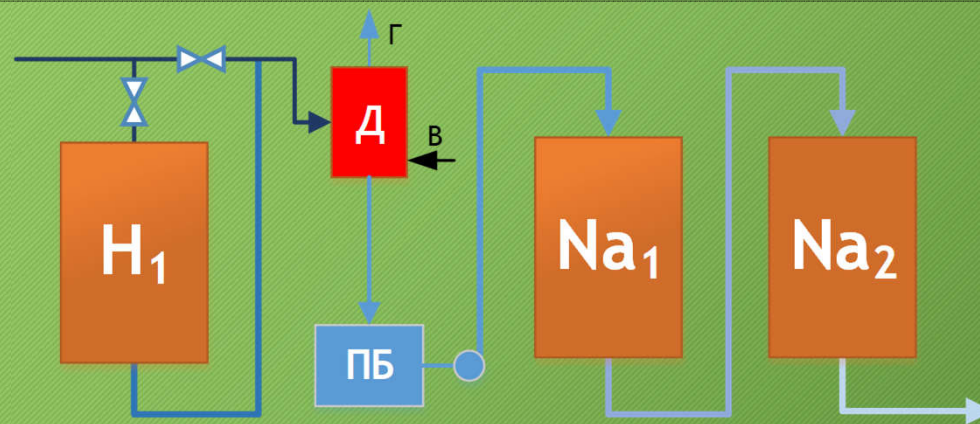
При $J_k > 0,5J_0$ и СС выше 1000 мг/дм^3 .

Результат-частичное разрушение щелочности $\text{Щ}_{\text{ост}} = 0,3-0,5 \text{ мг/дм}^3$ с выделением CO_2 и удалением в декарбонизаторе.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

31

Последовательное Н-Na - катионирование



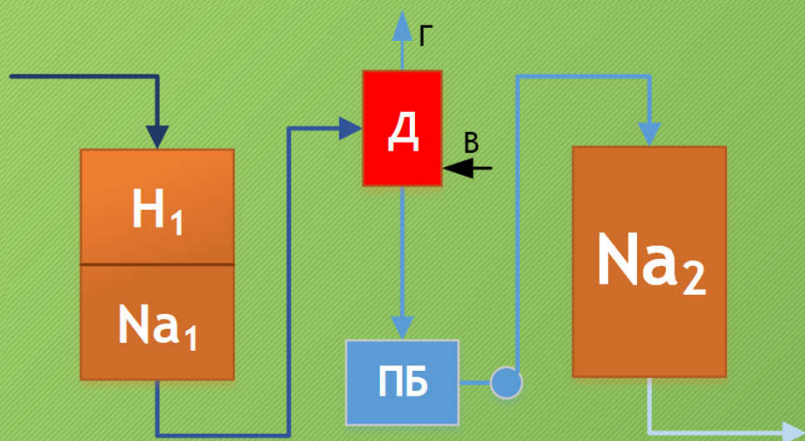
При $J_k > 0,5J_0$

Результат - частичное разрушение щелочности $Щ_{\text{ост}} = 0,3-0,5 \text{ мг/дм}^3$ с выделением CO_2 и удалением в декарбонизаторе.

Недостаток: уменьшение рабочей емкости Н- катионитных фильтров, снижение эффекта умягчения вод с высоким содержанием натриевых солей.

Совместное H-Na - катионирование

Применяется при сумме анионов сильных кислот не более $5,0 \text{ мг-экв/дм}^3$ и $\text{Щ}_{\text{ост}}=1,0-1,3 \text{ мг-экв/дм}^3$



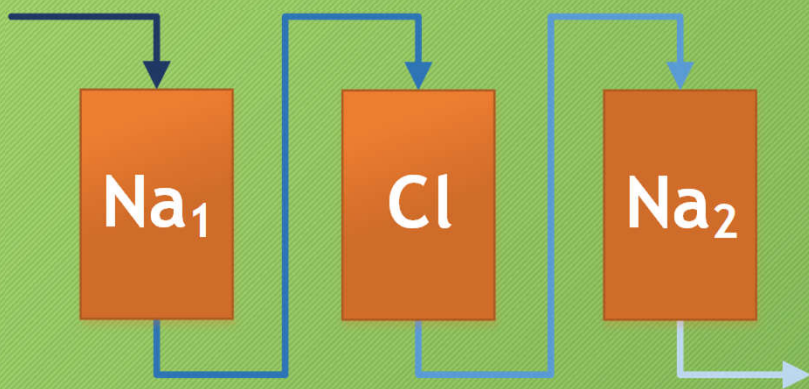
Катионит сначала регенерируется кислотой, а затем, после отмывки - раствором NaCl. В результате этого в верхних слоях катионита обменными катионами будут H, а в нижних - катионы Na.

При фильтровании умягченной воды обеспечивается устранение кислотности из раствора и поддержание в нем необходимой щелочности.

Преимущества:

- минимальный удельный расход кислоты на регенерацию;
- минимальные потребности в кислотоупорной арматуре;
- отсутствие сброса кислых вод.

Na-Cl - ионирование



Регенерация фильтров проводится 6-8%-ным раствором NaCl, который вначале контактирует с анионитом, а затем с катионитом.

Жесткость фильтрата снижается до 0,01 мг-экв/дм³ и щелочность до 0,2 мг-экв/дм³.

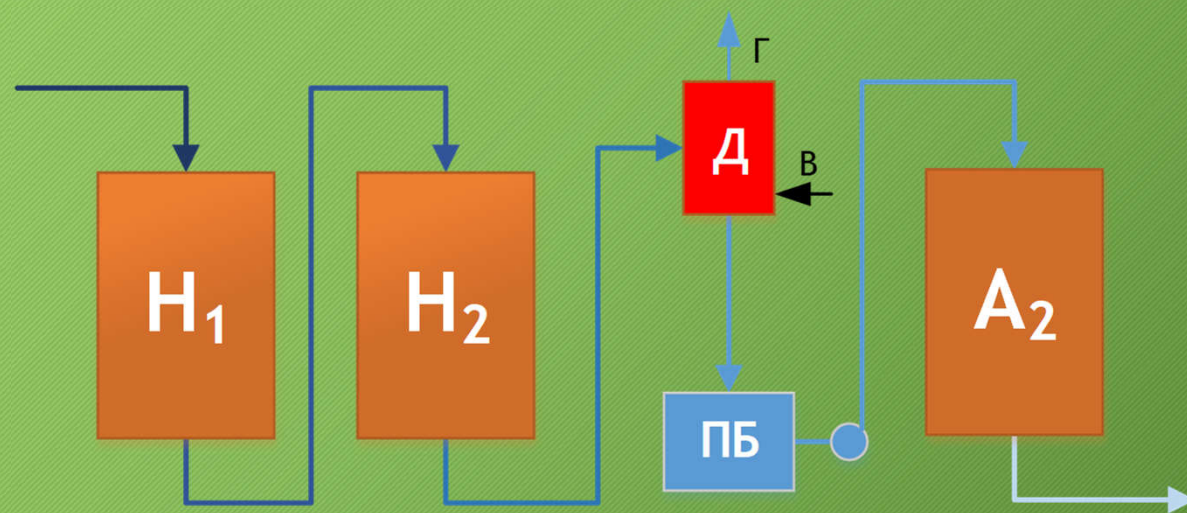
Преимущества:

- расходуется при регенерации только один реагент - NaCl;
- исключается коррозионно-активная кислота;
- схема основана на пропуске воды вначале через Na - фильтр, а затем через сильноосновный анионит в Cl- форме.

Не требуется значительного увеличения оборудования

Ограничение метода – в высокой стоимости анионитов и чувствительности анионитов к содержанию железа и органических веществ, которые выведут анионит из строя.

Частичное химическое обессоливание

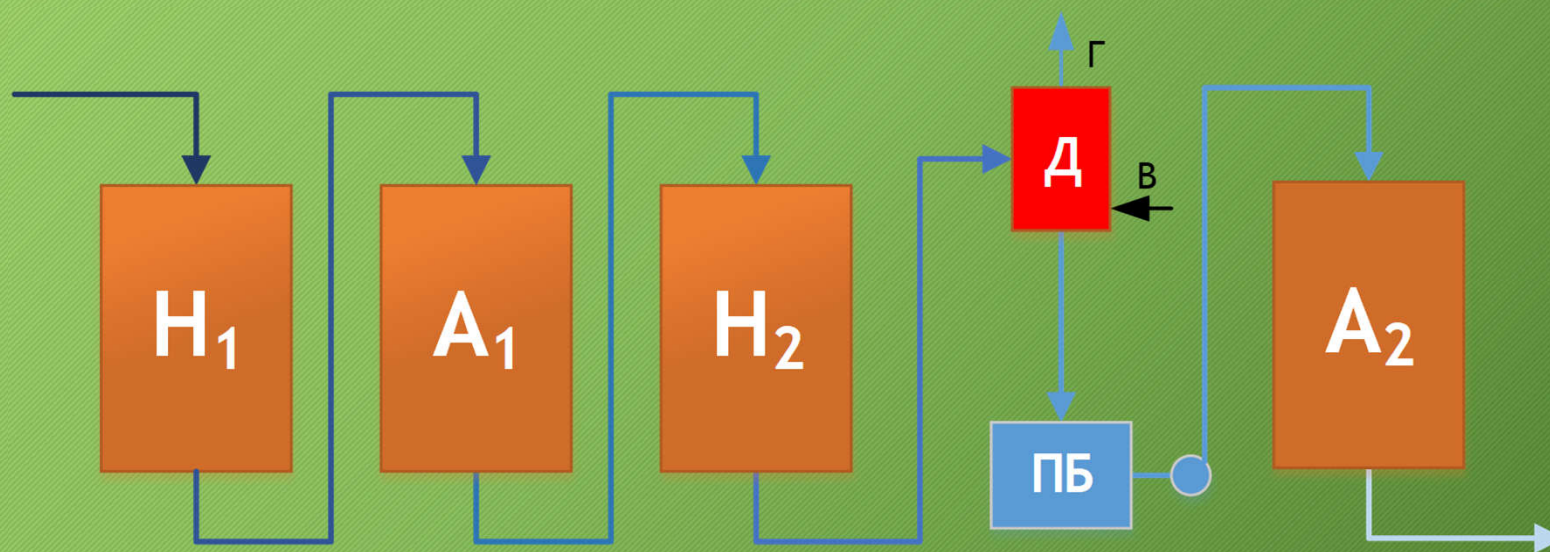


Достигается полное удаление всех катионов и частичное удаление ионов HCO_3^- и Cl^- . Анионитный фильтр загружен низкоосновным анионитом, не задерживающим HCO_3^- .

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

35

Глубокое химическое обессоливание

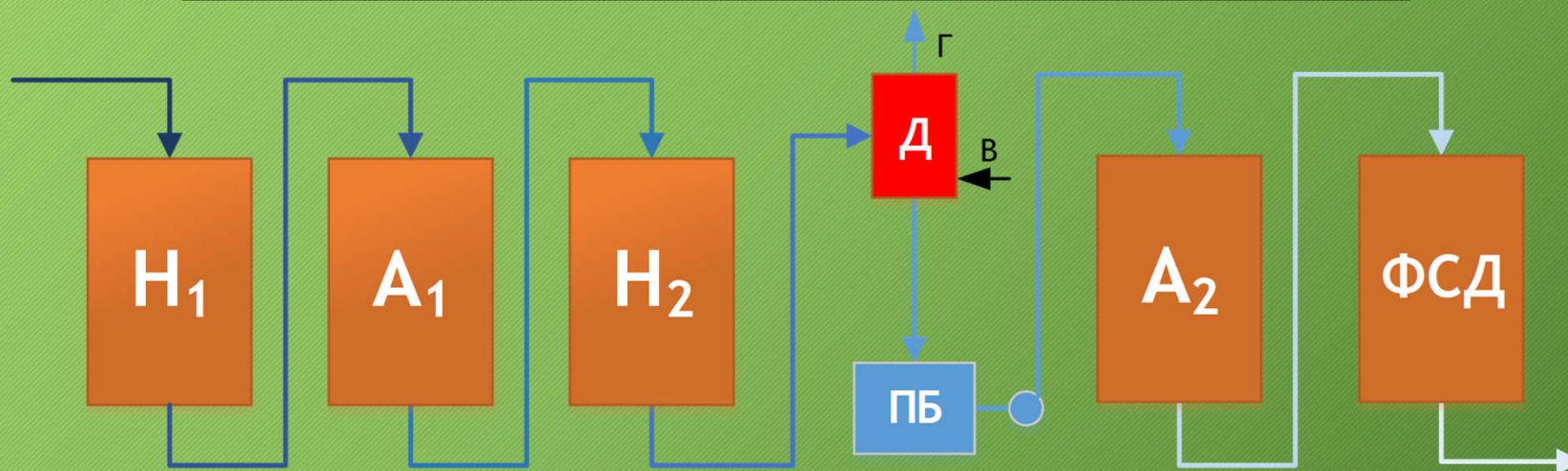


Наиболее распространенная схема
подготовки добавочной воды

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

36

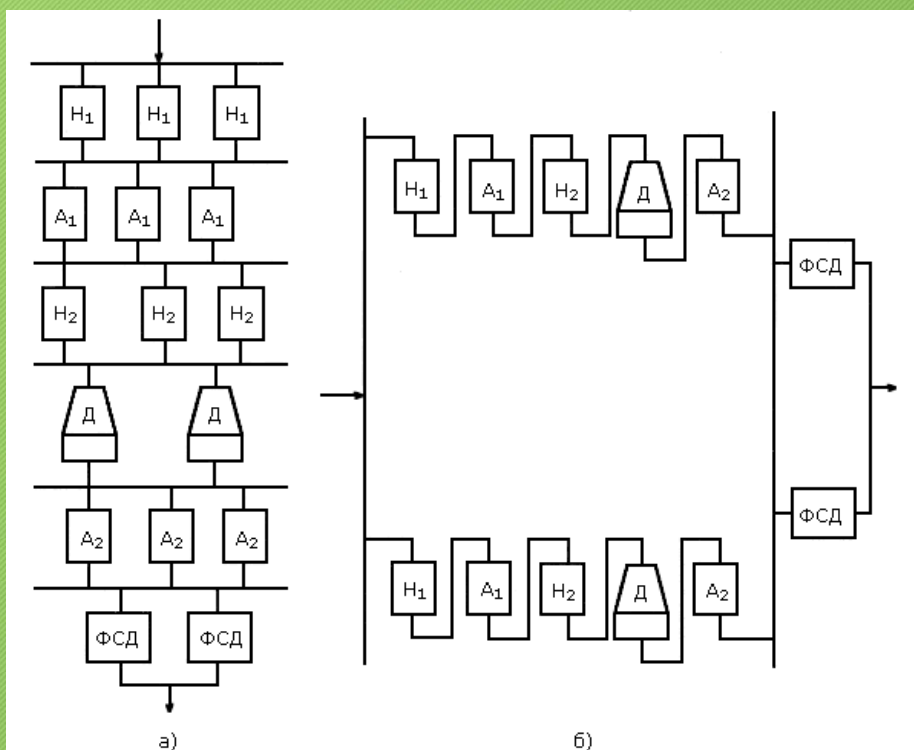
Полное химическое обессоливание



В схеме применяется ФСД, где достигается глубокое удаление всех ионов (применяются сильнокислотные катиониты и высокоосновные аниониты). Качество обессоленной H_2O оценивается остаточной концентрацией Na не >5 $мкг/кг$, $HSiO_3$ - менее 10 $мкг/кг$.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

37



При **секционной** схеме (а) каждая группа фильтров должна насчитывать не менее 3-х с учетом их регенерации и вывода одного из фильтров в ремонт. Рабочий цикл фильтров не должен быть менее 8 ч по условиям удобства эксплуатации. При **блочной** схеме ВПУ (б) должно быть несколько блоков с учетом того, что часть их находится в работе, один - регенерации и еще один - в резерве.

Преимущество блочной схемы - упрощение контроля за качеством обработанной воды и при проведении регенерации. При расчете схемы можно подобрать режимы, при которых рабочий цикл у всех фильтров цепочки будет заканчиваться практически одновременно, поэтому сигнал на отключение цепочки для ее регенерации достаточно получить с одного фильтра.

К недостаткам блочной схемы следует отнести необходимость ее переналадки при изменении качества исходной воды и повышенной расход ионитов.

ТИПЫ ФИЛЬТРОВ

38

- ❖ 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.

В условных обозначениях типоразмеров фильтров первое число после буквенных обозначений указывает на диаметр фильтра в метрах (1.0, 1.4, 2.0, 2.6, 3.0, 3.4), второе - на условное давление в МПа (0.6 или 1.0).

Конкретное технологическое предназначение фильтра (катионитный или анионитный) определяется типом загруженного в фильтр ионита.

Различия в конструкциях фильтров 1 и 2 ступеней связаны с расчетными скоростями фильтрования, составляющими соответственно 10 - 25 и 40 - 50 м/ч.

