9. Ionexové technologie v úpravě vody

Základy energetiky

Vyučující

Luděk Jelínek

OPPA

EVROPSKÁ UNIE

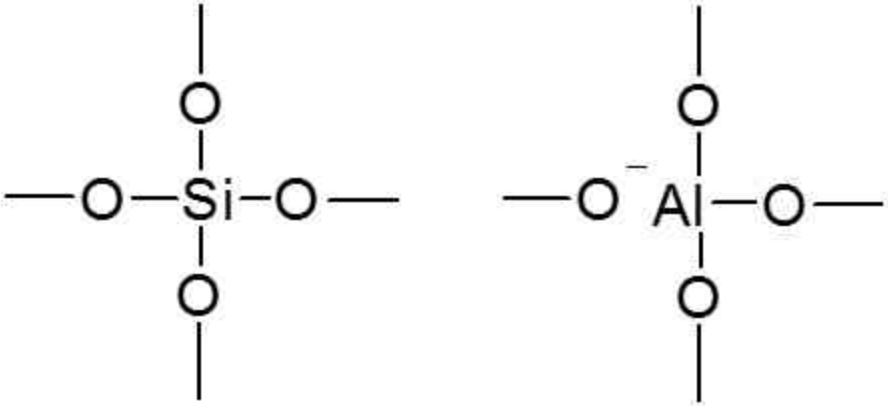
Evropský sociální fond

Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti

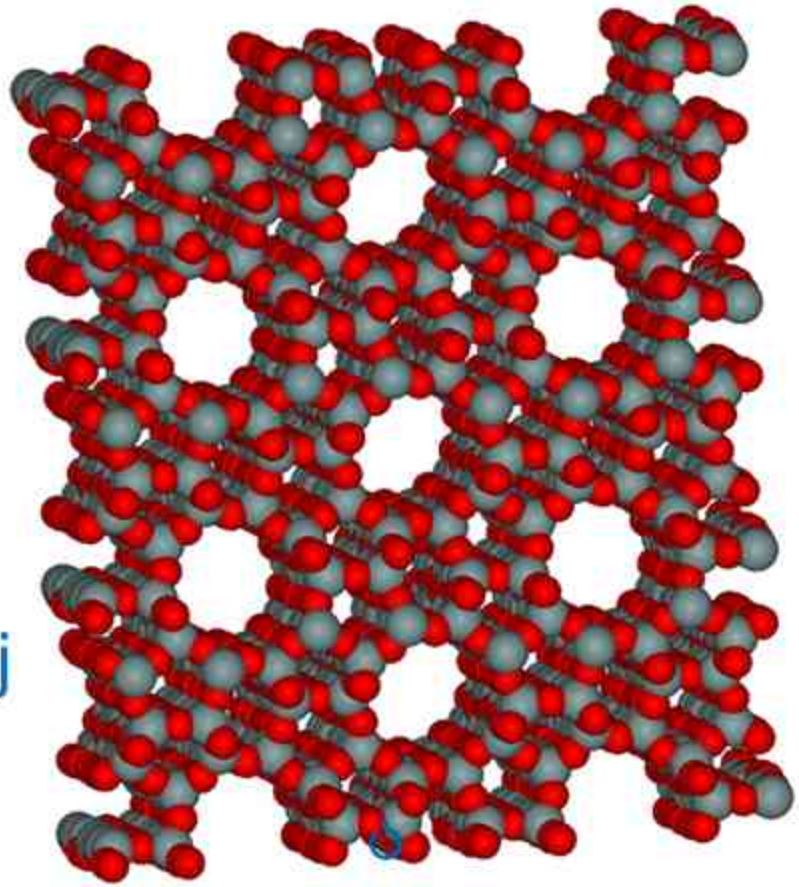
VŠCHT PRAHA

Zeolity

- Aluminosilikáty
- Vyšší podíl Al (dopování)



- Permanentní záporný náboj
- Vyměnitelné kationty
  - Na^+, K^+, Ca^+, Mg^+



Zdroj: Wikimedia Commons,
Autor: Benjah-bmm27

Polymerní ionexy

Průsvitné už průhledné

Neprůhledné perličky

- Gelová matrice
- asi 8% DVB ve směsi

- + vyšší kapacita
- - nutnost botnání
- - nižší tolerance zanášení

- Makroporézní matrice
  až 20% DVB ve směsi

- + mohou pracovat v nevodném prostředí
- + vyšší tolerance zanášení
- + mechanická stabilita
- - nižší kapacita

Funkční skupiny

Ionex	Funkční skupina
Silně kyselý katex	$-SO_3^-\ H^+$
Středně kyselý katex (fosfon.)	$-CH_2PO_3H_2$
Slabě kyselý katex	$-COOH$
Chelatační katex (IDA)	$-CH_2N(CH_2COOH)_2$
Silně bazický anex typ I.	$-N^+(CH_3)_3\ OH^-$
typ II.	$-N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH\ OH^-$
Slabě bazické anexy	$-\overline{N}(CH_3)_2$ a další aminy
Neionogenní sorbenty	-

Iontová výměna

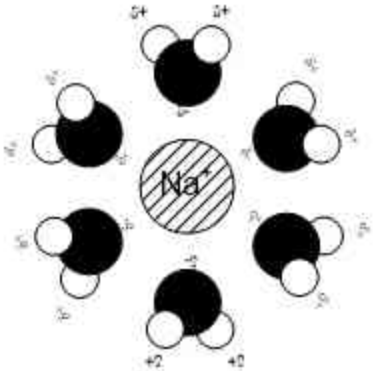
Iontová výměna je stechiometrická z hlediska molů chemických equivalentů

„Změkčování“

Desilikace

Selektivita ionexů

ionexy preferují ionty



r_H = 0,358 nm

- s vyšším nábojem $Ca^{2+} > Na^+$
- méně hydratované $K^+ > Na^+$
- schopné asociace s funkčními skupinami vázanými na skeletu
  - chelatační ionexy
  - částečně i slabě a středně kyselé katexy
- netvořící asociáty nebo komplexy v roztoku
  - konurence
  - sorpce celých komplexů

Zdroj obrázku: Jelínek L. a kol. : *Desalinační a separační metody v úpravě vody*, VŠCHT Praha, 2009

Selektivitní řady

Silně kyselý katex (SAC)

$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} >> Ni^{2+} >> Cu^{2+} >> Zn^{2+} >> Mg^{2+}$

$Ag^{+} > Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+} > \mathbf{H^{+}} > Li^{+}$

Silně bazický anex (SBA)

$SO_4^{2-} > I^{-} > HSO_4^{-} > NO_3^{-} > Br^{-} > NO_2^{-} > Cl^{-} > HCO_3^{-}$

$> H_2PO_4^{-} > F^{-} > \mathbf{OH^{-}}$

Více informací o selektivitě např. :

HELFFERICH, F. *Ion Exchange*, New York: Dover Publications, 1995
SAMUELSON, O. *Měniče iontů v analytické chemii*, Praha: SNTL, 1966
DEAN, J.A. *Chemické dělící metody*, Praha: SNTL, 1974

OPPA PRAHA PRAGUE PRAGA PRAG EVROPSKÁ UNIE
Evropský sociální fond
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti
VŠCHT PRAHA

Kinetika iontové výměny

Tři fáze:

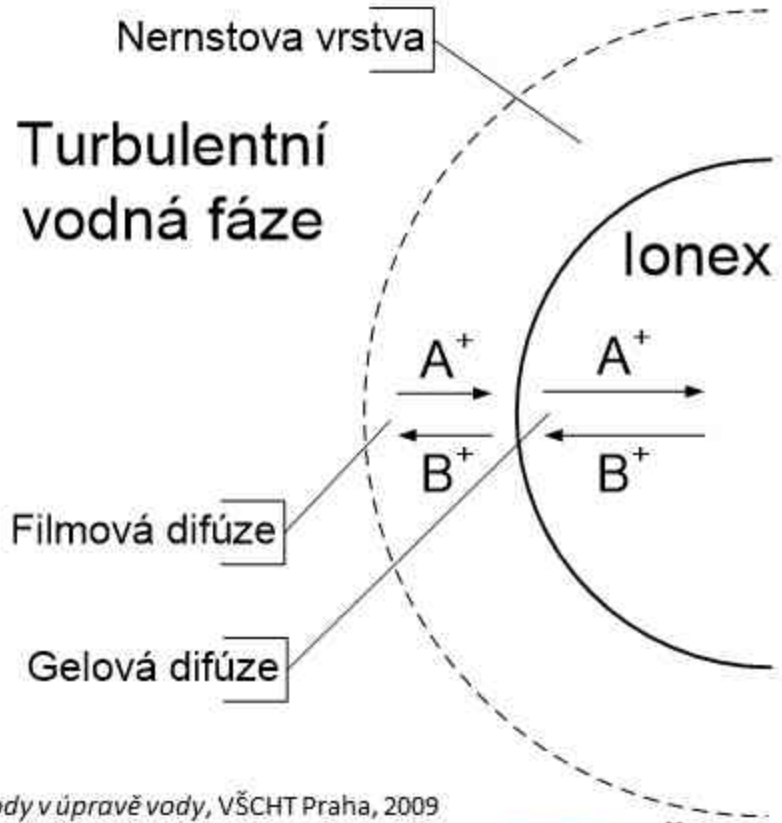
a) difúze kapalným filmem k povrchu ionexové částice

b) difúze gelem ionexu

c) reakce s funkční skupinou ionexu

Řídící děj:

- Většinou gelová dífůze
  - stupěň zesítění ionexu
  - hydratovaný poloměr iontu
- Reakce s funkční skupinou
  - chelatační ionexy

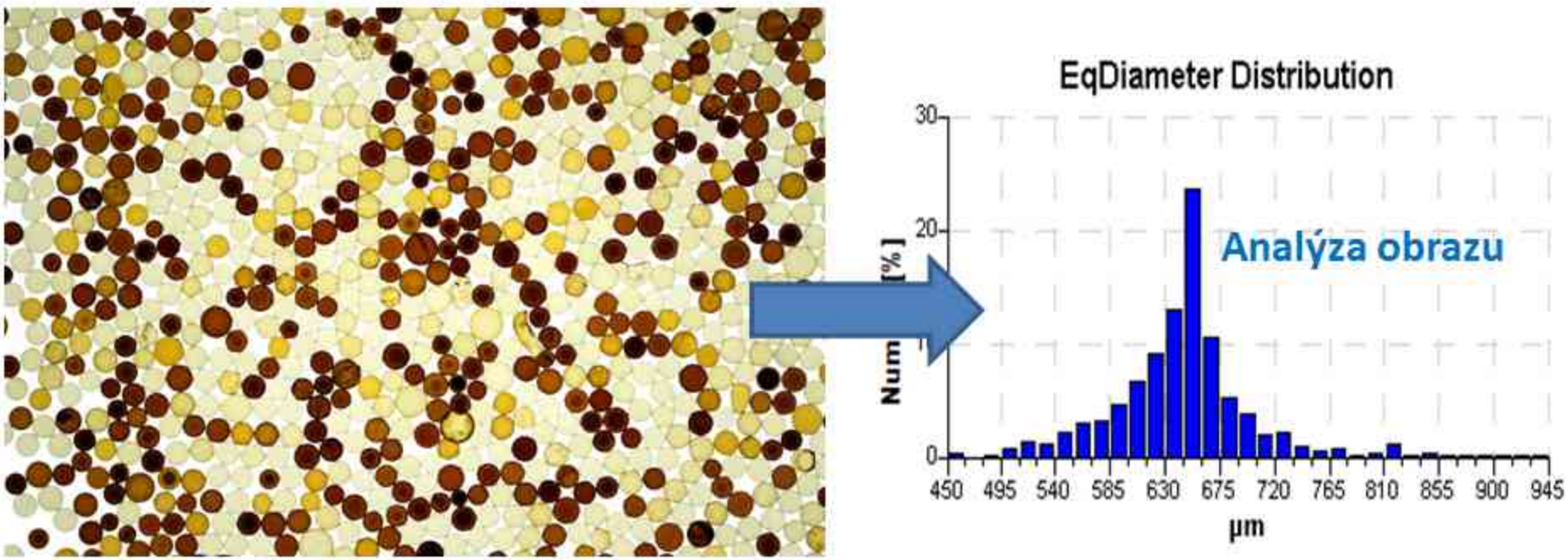


Zdroj obrázku: Jelínek L. a kol. : *Desalinační a separační metody v úpravě vody*, VŠCHT Praha, 2009

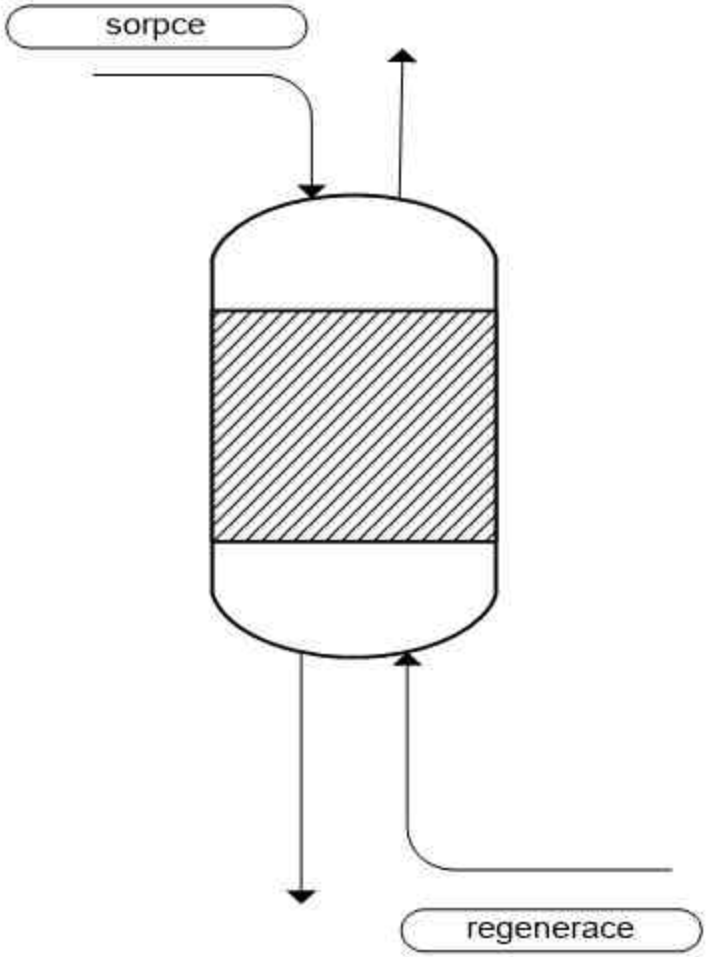
Granulometrie

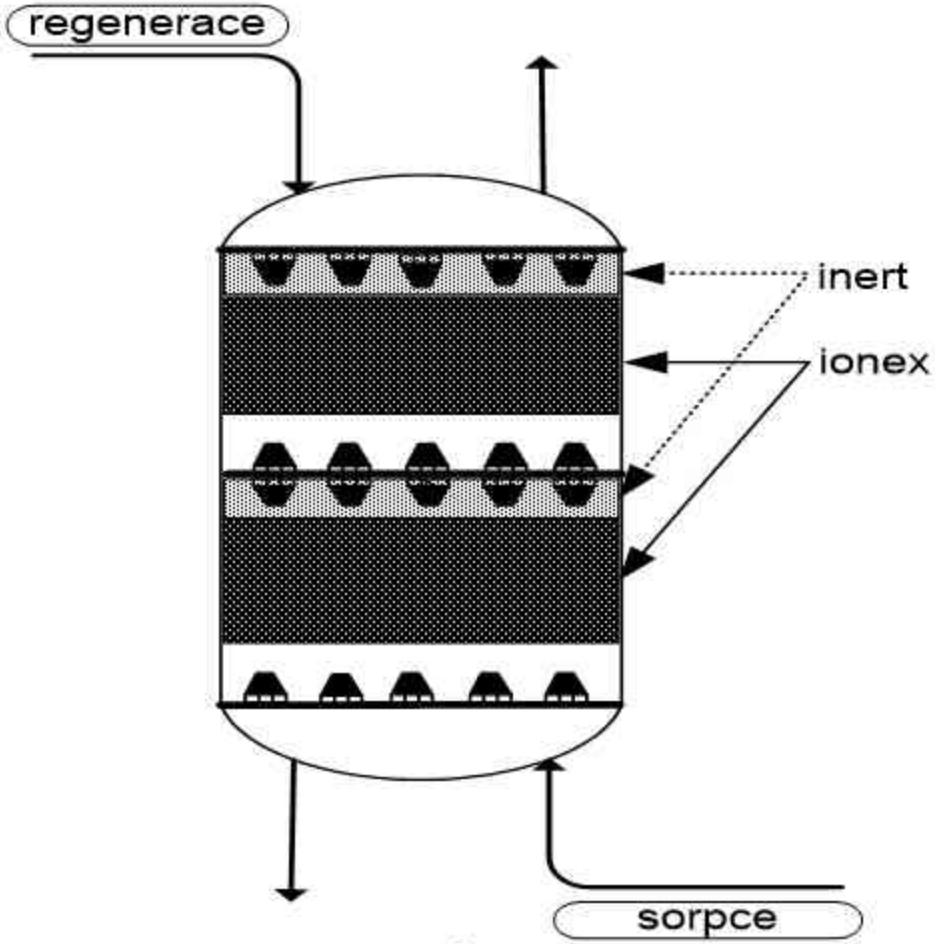
Střední velikost většinou

600-700 µm



Iontexové kolony





Zdroj obrázků: Jelínek L. a kol. : *Desalinační a separační metody v úpravě vody*, VŠCHT Praha, 2009

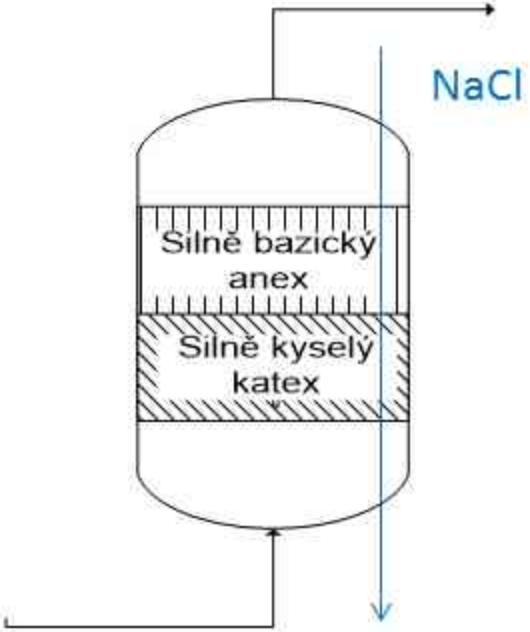
Dekarbonizace

- Kyselá
  - slabě kyselý katex
  - regenerace HCl
  - někdy doměkčení

$$2\ R\text{-}COO^-H^+ + Ca^{2+} \longrightarrow 2(R\text{-}COO^-)Ca^{2+} + 2H^+$$

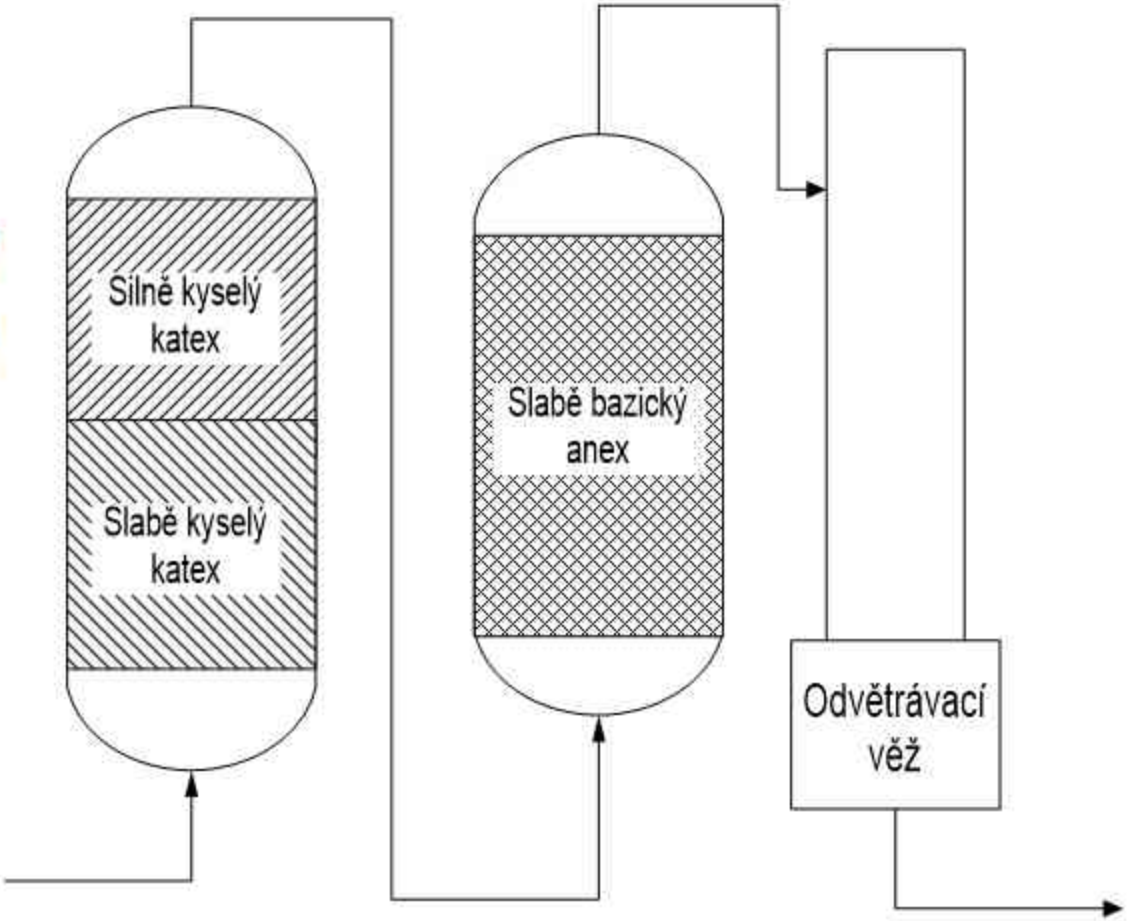
$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

- Neutrální
  - nízké solnosti vody
  - Regenerace NaCl
  - většinou kombinovaná se změkčováním (předřazené)



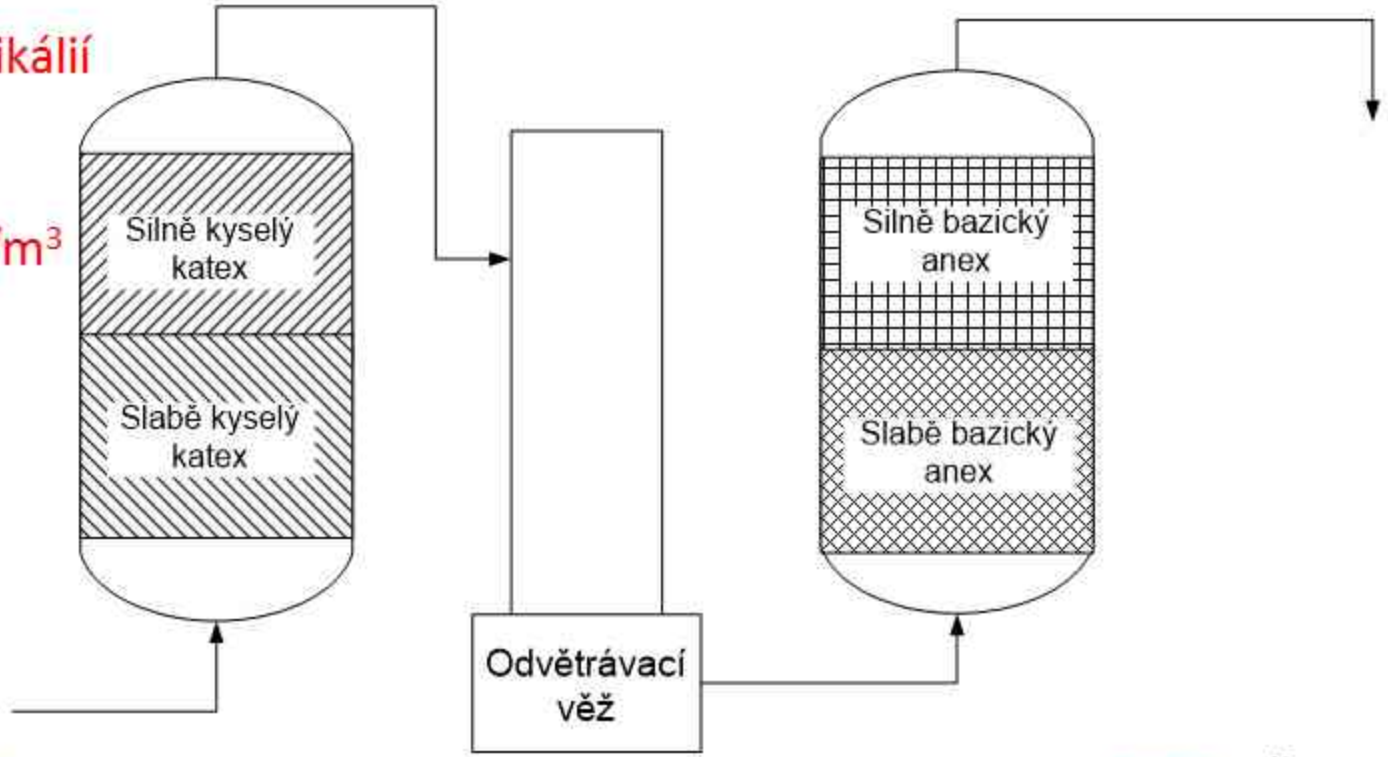
Deionizace

- odstranění iontů
- neodstraní anionty slabě disoc. kyselin
  - CO_2
  - SiO_2

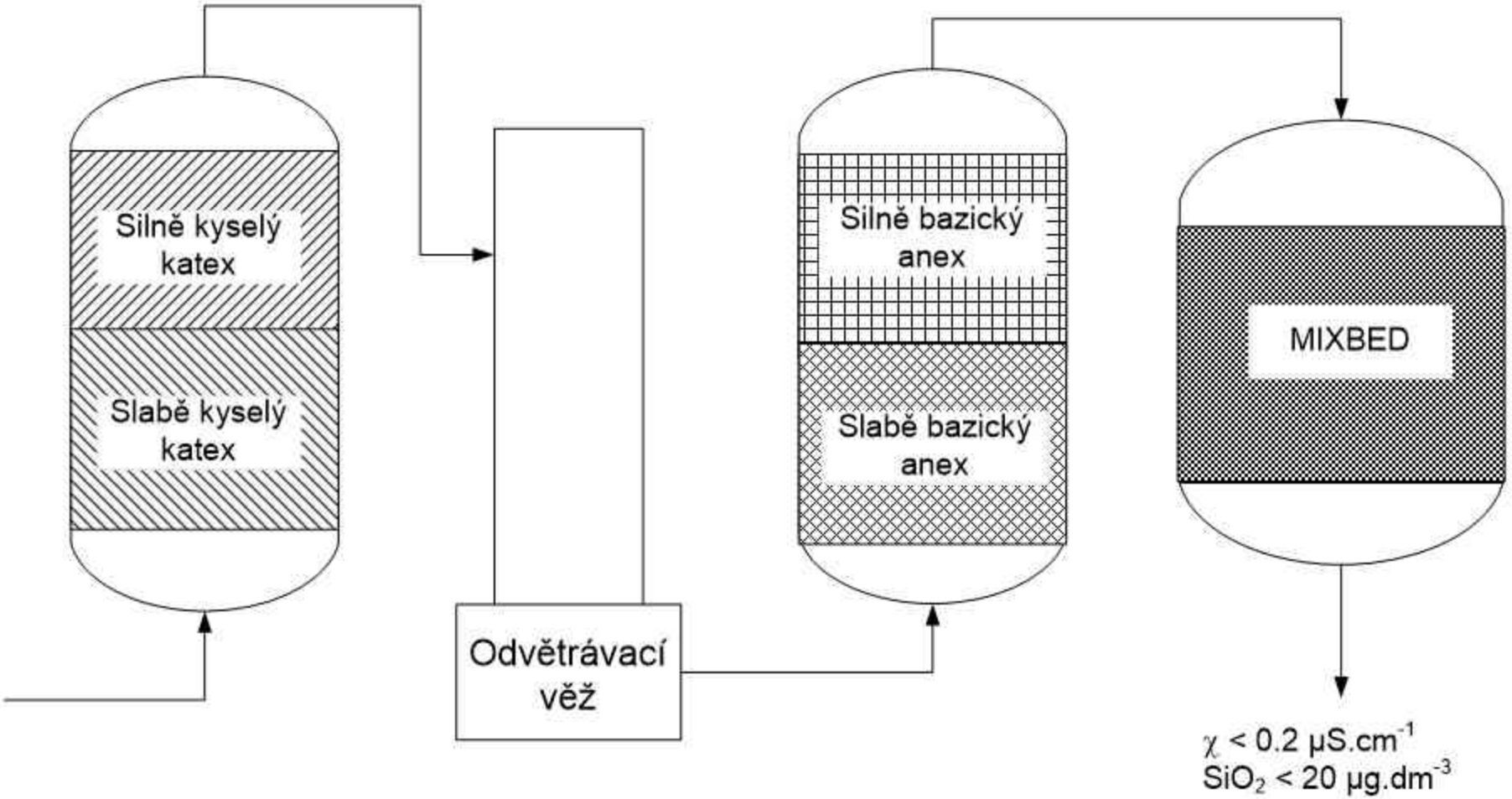


Demineralizace

- Vysoká kvalita upravené vody
  - < 0,3 µS/cm
  - < 20 µg/l SiO2
- Spotřeba chemikálií
  - NaOH
  - HCl
  - 100-300 g/m^3



Demineralizace s mixbedem



Požadované parametry napájecí vody pro průtlačné kotle

ČSN 07 7403 výtah parametrů napájecí vody

Parametr	Průtočný kotel			
	Podkritický tlak		Nadkritický tlak	
	< 350 [kW/m²]	> 350 [kW/m²]	< 350 [kW/m²]	> 350 [kW/m²]
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$ [µmol·kg^{-1}]	0,25	0,10	0,10	0,05
$Na^{+} + K^{+}$ [µg·kg^{-1}]	10			
Kond. při 25°C [µS·cm^{-1}]	**0,3***			
pH	8,7-9,2**			
SiO_2 [µg·kg^{-1}]	**20**			

* katexovaná vodivost **pro kyslíkový režim se připouštějí odchylky

Další normy např. **ČSN EN 12952-12**
VGB-R 450 Le

Pozn. teoretická vodivost vody při 25°C je 0,055 µS·cm^{-1}

Konduktivita vs. koncentrace iontů

$[H^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$

$\Lambda(H^+) = 350\ mS \cdot dm^3 \cdot cm^{-1} \cdot eq^{-1}$ $\Lambda(OH^-) = 198\ mS \cdot dm^3 \cdot cm^{-1} \cdot eq^{-1}$

$350*10^{-7} + 198*10^{-7} = 0{,}0000548\ mS/cm =$ **0,055 µS/cm**

Roztok NaCl popř. NaF katex. konduktivita **0,3 µS/cm**
$\Lambda(Cl^-) = 76{,}3\ mS \cdot dm^3 \cdot cm^{-1} \cdot eq^{-1}$

$X*350 + X*76{,}3 = 0{,}0003$
$426{,}3*X = 0{,}0003$
(při zanedbání iont. součinu H_2O)
$X = 0{,}7*10^{-6}\ eq/dm^3 = 0{,}7\ \mu mol/dm^3$

Cl^- ~ 24 µg/dm³

Proč „katexovaná vodivost“?

Náklady demineralizace

- Náklady na surovou vodu
  - jednotky kč/m^3 povodí, studniční voda vs. desítky kč/m^3 pitná voda
- Náklady na předúpravu (čiření)
  - jednotky kč/m^3
    - energie
    - $FeCl_3$ cca 1 mval/l
    - POF max. jednotky g/m^3
    - režie
- Náklady na demineralizaci
  - jednotky kč/m^3
    - energie
    - HCl , NaOH – specifická spotřeba ~ 100 g/m^3
    - ionexy – limit životnost
    - režie

Zdroje:

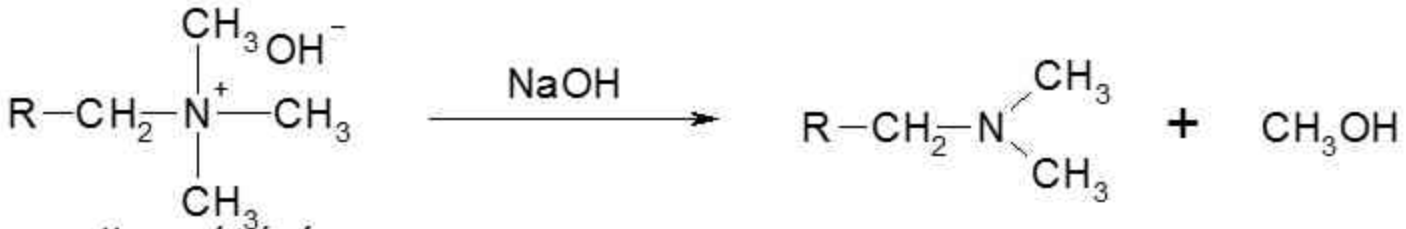
- Hübner, P.: Modernizace zařízení na úpravu vody, *Bulletin Energochemie* 4, 1997
- VA TECH WABAG Brno spol. s r.o., Nové realizace moderních ionexových technologií, seminář LANXESS, Hrubá skála, 11. – 12. 5. 2010

Degradace matrice ionexů

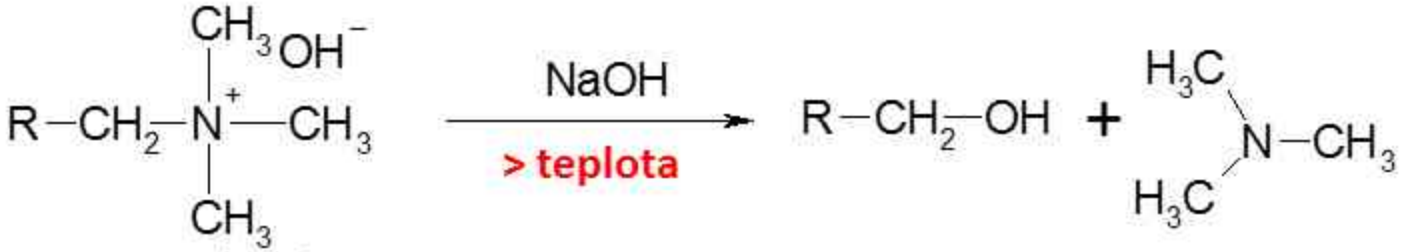
- Osmotické šoky
  - praskání perliček
  - zjevné u gelových matric

- Oxidační napadení
  - porušení řetězců polymeru
  - zvýšené botnání
  - pokles objemové kapacity (důsledek botnání)

Degradace anexů



Hoffmanovo odbourávání



Max. provozní teploty

typ I	do **60** °
typ II	do **30** °
akrylátový	do 35 °C

WBA PS/DVB do **60** °
WBA PA/DVB do 35 °C

ref. *Resin lifetime*, Rohm and Haas, Firemní Prezentace, Špindlerův Mlýn, 2008

Kdy ionexovou náplň vyměnit?

Nelze jednoznačně odpovědět

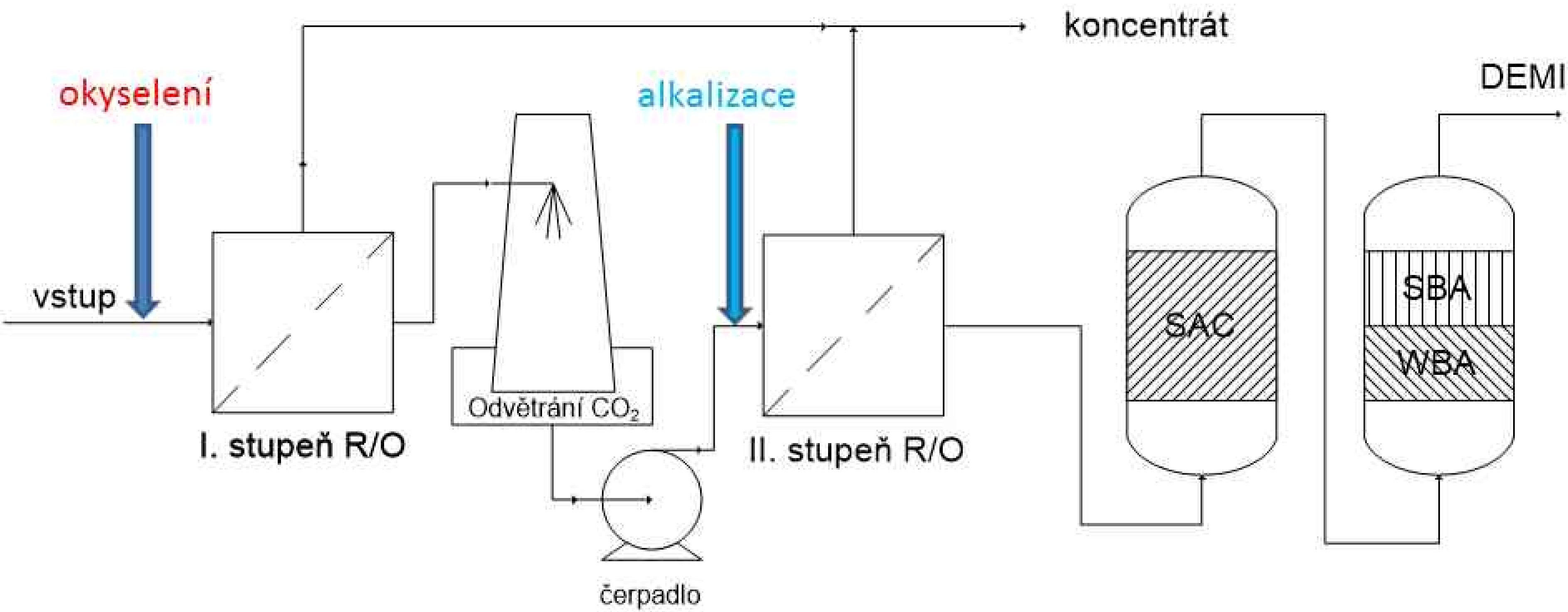
- **Degradace katexů**
  - praskání ionexových perliček
  - zvýšené botnání
  - dlouhodobě stabilní kapacita (vztažená na hmotnost)
  - ztráta kapacity jen hydrolýzou f. skupin za vysokých teplot

- **Degradace anexů**
  - ztráta bazicity
  - odbourávání funkčních skupin – ztráta kapacity
  - rychlost degradace závisí na četnosti regenerací

Ionexy pro úpravu odpadních a pitných vod

- Ionexové a odvozené sorpční technologie se používají i v úpravě vody a to jak pro průmyslové odpadní vody tak pro vody pitné
  - Odpadní
    - selektivní odstraňování kovů z oplachových vod v galvanice na chelatačích ionexech
    - odstranění hexafluoroarseničnanů z odpadních vod ve sklářském průmyslu na anexech
    - odstranění solí z organických látek na makroporézních ionexech
  - Pitné vody
    - **odstraňovaní dusičnanů na selektivních anexech**
    - odstraňování arseničnanů na kompozitních sorbentech $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ / slabě bazický anex
    - odstraňování karbonáto komplexů uranylu na anexech

Budoucnost ionexových technoligií

- Minimalizace odpadu / recyklace vody
  - **R**ozpuštěné **A**norganické **S**oli (RAS)
    - Limity pro vypouštění zasolených odpadních vod
  - maximální zkoncentrování odpadních vod?
    - vysokotlaká R/O
    - odparky
    - membránová destilace / krystalizace
- **Prosazování membránových technologií přinese => snížení spotřeby chemikálií**
  - tlakové procesy
    - UF, NF, R/O
  - elektro-membránové procesy
    - EDI, CDI

Kombinace 2 stupňové R/O s demineralizací