

958/99 30733

逆流再生工艺

固定式单层床离子交换器

华东电业管理局中心试验所



水利电力出版社

逆流再生工艺

固定式单层床离子交换器

华东电业管理局中心试验所

水利电力出版社

内 容 提 要

本书内容主要阐述的是离子交换剂的性能和分类，逆流再生的原理和应用范围，固定式单层床逆流再生的设备结构、再生方法、操作程序和实践效果；此外，对使用离子交换树脂时的注意事项及有关水质的分析方法等，作为附录附于书后。

本书可供电厂和有关工业企业从事水处理工作的工人和技术人员阅读参考。

逆流再生工艺

固定式单层床离子交换器

华东电业管理局中心试验所

*

水利电力出版社出版

(北京德胜门外六铺炕)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

水利电力出版社印刷厂印刷

*

1977年10月北京第一版

1977年10月北京第一次印刷

印数 00001—7090 册 每册 0.20 元

书号 15143·3282

前 言

固定床逆流再生离子交换水处理技术，是在无产阶级文化大革命运动中，广大电业职工以阶级斗争为纲，高举“鞍钢宪法”旗帜，大搞技术革新和技术革命的成果。同志们遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”、“独立自主，自力更生”的教导，在实践基础上，对逆流再生工艺，不断总结经验，不断完善发展。现在“逆流再生”技术在电业系统中已经采用得比较普遍，并收到良好效果。

再生离子交换器内的饱和树脂，过去采用的再生方法大都是以再生液流向和运行水流向相同的顺流再生方式。这种再生方式的再生树脂效率较低，出水质量比较差，酸、碱、盐的耗量也较大；当再生方式改用了再生液流向和运行水流向相对进行的逆流再生后，不仅节省了酸、碱、盐的耗量、提高了出水质量、降低了清洗水耗，而且因排出再生废液中的酸、碱、盐浓度也有降低，这就既便于中和，又能减轻对环境的污染。

“逆流再生”工艺可用于固定式单层床、双层床、浮动床和混合床等离子交换器的再生。近年来，在固定式单层床逆流再生设备结构和操作方法等方面，已经取得了比较成熟的经验。为了推广逆流再生技术，仅就固定式单层床逆流再生工艺，总结编写成这本小册子，供有关同志参阅。

在编写这本小册子的过程中，得到了各兄弟单位的大力支持和协助，特在此表示衷心感谢。限于我们的水平，书中错误和不妥之处在所难免，希各兄弟单位和读者给予指正。

华东电业管理局中心试验所

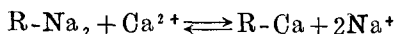
目 录

前 言	
第一节	离子交换剂的分类及性能····· 1
第二节	逆流再生原理····· 6
第三节	逆流再生的应用范围·····13
第四节	固定式单层床离子交换器逆流再生的设备 结构·····15
第五节	固定式单层床离子交换器逆流再生的方法 及操作程序·····33
第六节	固定式单层床离子交换器逆流再生的实践 效果·····42
附 录	使用离子交换树脂的注意事项及有关水质 的分析方法·····51

第一节 离子交换剂的分类及性能

为了除去水中溶解的各种离子，现在使用最普遍的处理方法是离子交换。它可将水中离子清除得比较彻底，达到比普通蒸馏水质量还要好的纯水或高纯水。

离子交换水处理是利用离子交换剂与水接触时，交换剂本身所具有的活性基团和水中同符号的离子相互交换，使水中杂质，如钙离子（ Ca^{2+} ）被吸着在离子交换剂上，而交换剂上原有的钠离子（ Na^+ ）转入水中，这样水中的 Ca^{2+} 就被除掉，从而得到了软化。例如：



而由此转变成的Ca型离子交换剂，可以用通过钠盐（ NaCl ）溶液的方法，使其再生成Na型的交换剂，如此往复循环使用。现把离子交换剂的分类及性能分述如下：

一、离子交换剂的分类

离子交换剂种类很多，一般分类如表1所示。

由于合成离子交换树脂的性能好，故目前除部分软化系统尚采用磺化煤外，其它都为合成树脂所替代。

合成树脂主要由两个部分组成：一部分是不溶于水的高分子化合物，称为“骨架”；另一部分是带有可交换离子的基团，称为“活性基团”，它化合在分子骨架上。所以，制造离子交换树脂，就是制备高分子化合物和引入活性基团的

表 1

离子交换剂的分类

无机质		人 造 有 机 质					
天然	人造	碳质	合 成 树 脂				
海 绿 砂	合 成 沸 石	磺 化 煤	阳离子交换树脂		阴 离 子 交 换 树 脂		
			强 酸 性 (磺酸基团, -SO ₃ H)	弱 酸 性 (羧酸基团, -COOH)	强 碱 性		弱碱性 (伯、仲、 叔胺基 团, -NH ₂ , -NH, 三N)
					I 型 三甲基铵基团, -N(CH ₃) ₃	II 型 二甲基乙醇胺基 团, -N $\left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ C_2H_4OH \end{array} \right\}$	

过程。

强酸阳树脂能置换水中所有的阳离子，但再生效率较差；弱酸阳树脂的交换容量大，再生效率高，但只能置换水中重碳酸盐碱度的阳离子，对中性盐的阳离子则不能交换，因此对硬度/碱度比值接近 1 的水质，用弱酸树脂较为合理。

强碱阴树脂分 I 型和 II 型：I 型的碱性强，能置换水中所有阴离子，包括硅酸根及二氧化碳；II 型的碱性较弱，但交换容量较 I 型的大，对置换硅酸根的效果及耐温性不及 I 型树脂。因此当水质要求不严，水温不高时用 II 型树脂是比较经济的。弱碱阴树脂的交换容量大，再生效率高，但只能置换强酸性阴离子，对硅酸及碳酸则不能置换。

目前，在我国水处理系统中，常用的树脂有 001×7 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂（#732 强酸阳树脂）及 201×7 强碱性季铵 I 型阴离子交换树脂（#717 强碱阴树脂）。最近已经投入生产使用的还有 #763 强碱 II 型阴树脂，#702 弱碱阴树脂和 #111 弱酸阳树脂等等。

弱酸、弱碱树脂一般都与强酸、强碱树脂串联运行，由于他们的再生效率高，所以都用强酸、强碱的再生废液进行串联再生，因此一般都采用顺流再生。强酸、强碱（包括Ⅱ型）树脂在固定床（又称离子交换器）设备中都可采用逆流再生工艺。

二、离子交换剂的性能

为了正确使用及选择树脂，现将离子交换树脂的基本性能简单介绍如下：

1. 外形及粒度

离子交换树脂是一种透明或半透明的球状物质，颜色依其组合成分的不同而各异，但与其性能的关系不大。树脂的粒度对水流分布的均匀性及床层压降等都有很大的影响，一般水处理常用的树脂粒度为0.3~1.2毫米（16~50目）。

2. 含水量

离子交换树脂的含水量，可以间接地反映树脂交联度的大小。树脂的含水量越大，其孔隙率越大，而交联度越小，就越易破裂。树脂的含水量一般为50%左右。

3. 比重

树脂的比重对其在交换器中装载量（即用量）的计算，以及其在混合床、双层床中对树脂的选择都是很重要的。离子交换树脂的比重，根据其含义的不同，有以下三种不同的表示方法：

（1）干真比重。干真比重即在干燥状态下树脂的比重，一般为1.6左右。这个数值的实用意义不大，常用在研究树脂性能方面。

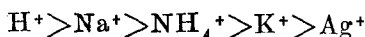
(2) 湿真比重。湿真比重是指树脂在水中经过充分膨胀后(即含有一定量的化合水分的树脂)的比重,一般约为1.04~1.3。树脂的湿真比重对交换器反洗强度、混合床再生前分层的好坏,都有影响。阳树脂比阴树脂的湿真比重大,但都必须大于1。

(3) 视比重。视比重是指树脂在水中充分膨胀时的堆积密度,一般在0.60~0.85之间。在实际应用中,常以此值来计算交换器中一定体积树脂层所需装载湿树脂的重量。

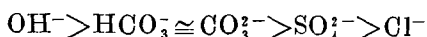
4. 膨胀性

干燥树脂浸入水中,水便会扩散到树脂的交联网孔内。此时,树脂交换基团在水中产生离解,形成水合离子(水合离子的体积较原相应离子的体积为大),从而使树脂交联网孔增大,发生膨胀;当同一种交换树脂呈不同型时,其膨胀率也各不相同,所以在运行中和再生时,其体积会发生胀缩。这种树脂体积胀缩的变化,会引起其机械强度变弱,使颗粒容易破碎,因此在实用上是不利的。

强酸阳树脂膨胀率大小的次序为:



强碱阴树脂膨胀率大小的次序为:



一般强酸阳树脂由Na型变为H型,膨胀率增加7~10%左右;强碱阴树脂由Cl型变为OH型膨胀率增加约15~17%。

5. 机械强度

树脂的机械强度都不一样,一般取决于树脂的合成工艺过程及实际使用情况。当树脂用于水处理设备中,由于相互磨轧和膨胀收缩,使树脂机械强度降低,产生碎裂现象,直接影响到树脂的使用寿命。一般树脂的机械强度,应能保证

每年的树脂耗损量不超过 3 ~ 7 %。

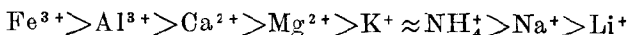
6. 耐热性

各种树脂都有一定的耐热极限，一般阳树脂的耐热性能比阴树脂的好；强酸阳树脂的使用温度为小于 100℃，强碱阴树脂为小于 50℃。如温度过高树脂就会产生热分解，影响树脂的交换容量及使用寿命；如温度过低(达到 0℃)，则因树脂孔眼中水分结冰，会使树脂的机械强度降低，颗粒破碎。

7. 选择性

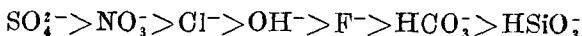
一种离子交换树脂对各种离子的交换能力不一样，有些离子容易被交换，但交换后的置换却比较困难；而另一些离子很难被交换，但交换后置换下来却比较容易，这种性能称为离子交换剂的选择性。这种选择性影响到离子交换树脂的交换和再生过程，所以在实际应用中是一个重要问题。

阳离子交换树脂对各种常见离子的选择性次序为：



离子交换的选择性除了和交换离子有关外，与离子交换树脂的活性基团也有关系。例如磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)的强酸阳离子交换树脂对 H^+ 的交换能力并不很强，在选择性次序中 H^+ 居于 Li^+ 和 Na^+ 之间；而含羧酸基团($-\text{COOH}$)的弱酸阳离子交换树脂，则特别容易交换 H^+ ，所以在选择性次序中 H^+ 在 Fe^{3+} 之前。因此，在实际应用中，用酸再生弱酸树脂比再生强酸树脂容易。

强碱阴离子交换树脂对各种常见离子的选择性次序为：



弱碱阴离子交换树脂对各种常见离子的选择性次序为：



所以弱碱树脂对交换 HCO_3^- 的能力很弱，不能交换 HSiO_3^- ，

但再生弱碱树脂比再生强碱树脂容易。

8. 交换容量

交换容量是表示一种离子交换树脂中可交换离子量的多少，是离子交换树脂的一个重要技术指标。其表示方法主要有：

(1) 全交换容量。将树脂中所有活性基团全部再生成可交换的离子后，测定其全部交换下来的离子容量，称为全交换容量，以毫克当量/克（干树脂）或毫克当量/毫升（树脂）来表示。

(2) 工作交换容量。工作交换容量是指在动态的工作情况下，按现场具体控制的失效指标所测得的可交换容量。影响此数值的因素很多，主要有：入口水中离子浓度、再生剂量、终点控制指标、树脂层高度和交换流速等。其常用单位为克当量/米³（树脂）或毫克当量/升（树脂）。

第二节 逆流再生原理

固定床离子交换水处理中，过去通常采用的方式是运行时水流的方向及再生时再生液流动方向是一致的，都是自上而下地通过离子交换剂。这种同一方向的再生方式，称为“顺流再生”。如果再生时将再生液自下而上地通过交换剂，与运行中水流方向相反，则称为“逆流再生”。图1为顺流再生与逆流再生两种工艺的情况。此外，在固定床内同时存放强、弱两种同类型的离子交换树脂（即双层床），运行时水自上而下流过再生液自下而上地通过交换剂；还有在

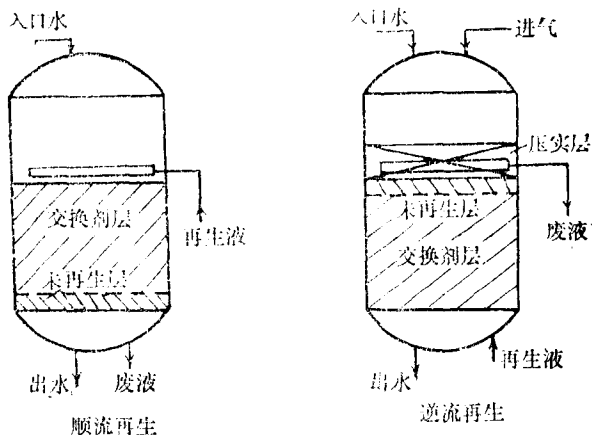


图 1 两种再生工艺的示意

运行时水流方向自下而上，而再生液自上而下通过交换剂（即浮动床）。因这两种再生液的流向与运行时水流方向都是相对的，故也属逆流再生。这本小册子主要介绍的是固定式单层床（通常称为“固定床”）逆流再生工艺。

在介绍固定床“逆流再生”前，首先应了解一下离子交换的原理。现以固定床离子交换器为例说明，在运行中的离子交换剂层是固定不动的，水由上向下地不断通过交换剂层而流出。这样由于水和离子交换剂不断接触，就使水中离子与交换剂中的离子不断进行交换反应，从而达到除去水中离子把水净化的目的。在进行水处理时，在交换剂的不同高度处其交换作用也不相同。

首先观察一下，当水中仅含有钙离子（ Ca^{2+} ）时，通过钠离子（ Na^+ ）交换剂层进行交换的情况。当水是由离子交换器的上部进入交换剂时，水中的 Ca^{2+} 首先遇到处于表

面层的交换剂，与 Na^+ 进行交换，所以表面层交换剂中的 Na^+ 很快就为 Ca^{2+} 所置换而失效；再继续通水，水中 Ca^{2+} 已不能和此表面层已失效的交换剂进行交换，而是与下一层交换剂中的 Na^+ 进行交换反应。这样整个交换剂层，可分为三个区域如图 2 所示：上部是已失效的交换剂层，呈 Ca 型；在其下面的一层称为工作层（即交换层），呈 Ca 型及 Na 型，当水经过此层时，水中 Ca^{2+} 和交换剂中的 Na^+ 逐步进行交换反应，直到它们达到平衡；最下面的交换剂层是未参加工作的一层，全部呈 Na 型，因为通过工作层后的水质，已达到和这里的离子交换剂成平衡状态。这样，交换器的运行，实际上是其中交换剂工作层自上而下不断移动的过程，当工作层还处于离子交换剂的中部时，出水中的 Ca^{2+} 与交换剂中的 Na^+ 交换得比较完全，水质一直是良好的；当工作层移到离子交换剂的下部时，如再继续运行，势必因交换不完全而使水中 Ca^{2+} 的残留量增加（相当于图 3 中的 B 点）；如继续运行，那么出水中 Ca^{2+} 的残留量就会迅速上升。运行时出水水质变化如图 3 曲线所示。为了保证出水水质，当出水

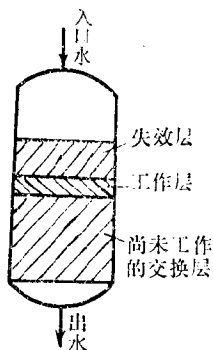


图 2 离子交换器的工作情况

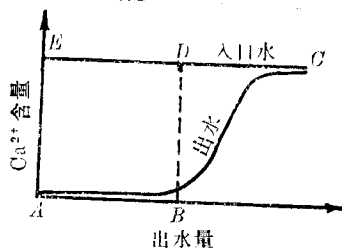
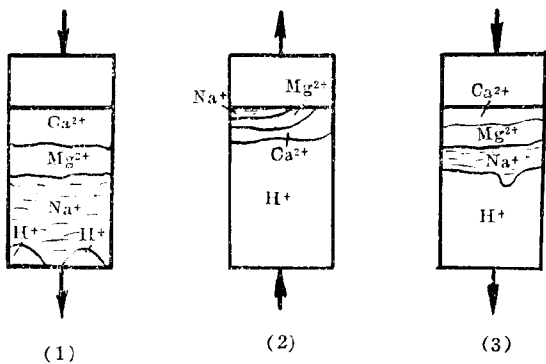


图 3 出水中残留 Ca^{2+} 含量的变化

中的钙离子达到B点时就应该停止运行。因此，在离子交换器的最下部一层交换剂，不能发挥其全部离子交换能力，只能起保护出水水质的作用，所以这一部分交换剂层又称“保护层”。当工作层移向保护层时，交换器必须停止工作，进行再生。保护层的厚度，一般按水中的含盐量、运行流速和出水水质等要求而定。

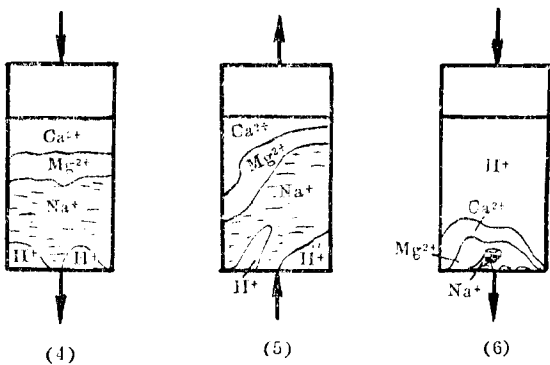
实际运行中，水中含有的离子并不仅仅只有一种，而是有很多种，此时交换器中的交换过程，除按以上所述的分层失效原理外，还按照离子选择性能力的大小，自上而下依次分布。强酸阳树脂的上部为交换能力大的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，最下部为交换能力最小的 Na^{+} ；强碱阴树脂的情况也是如此，最下部为 HSiO_3^- 。在实际运行的离子交换器中，由于各处离子交换剂再生条件的差异，以及水在交换器同一断面上流速不一致等因素的影响，可能使交换剂层中的离子分布要乱一些，但大致上是符合以上规律的。

按上述原理，采用顺流再生或是逆流再生，阳离子交换器失效后离子在交换剂中分层分布情况基本差不多，如图4（1）及图4（4）所示，交换剂上层为完全失效的交换剂，都是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，底部是部分失效的交换剂。当逆流再生时，再生液由下而上，交换器底部的交换剂先与新鲜的再生液相接触，使其得到极高的再生度，如图4（2）交换器底部基本上全部是再生彻底的阳树脂。这样，运行时（见图4（3））出水最后接触的是这部分再生得最彻底的交换剂，使出水中的泄漏量基本上被消除，即使有也是相当少的，因此可以得到极好的出水水质。在交换器上部的交换剂层虽不能获得很高的再生度，但在运行时，这部分交换剂是首先与入口水相接触，因此时水中的反离子浓度很小，故这些交换剂



逆流再生

(1)运行失效时, (2)逆流再生, (3)运行中



顺流再生

(4)运行失效时, (5)反洗时, (6)顺流再生后

图 4 离子在交换剂层内分布情况

还是能够朝着除盐方向进行的。那就能充分利用这一部分交换剂的交换容量，提高其经济性。

顺流再生的再生方式从化学平衡原理来看是不理想的，因为再生液是自上而下通过交换剂的，它首先接触的是完全失效的交换剂，即使再生前进行大反洗，但在其上部还全是失效的交换剂，见图4(5)所示。这样，当底部交换剂接触到再生液时，再生液中已混有相当数量的反离子（对阳离子交换器来说，即为再生下来的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等），严重影响了大部分交换剂向再生的方向进行交换，使其不能获得比较彻底的再生，致使底部交换剂中残留有部分 Na^+ ，甚至残留有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，见图4(6)。因为出水最后接触的是这部分再生得不彻底的交换剂，因此，出水质量就不能保证符合要求。例如图5为阳离子交换器中，底层 Na 型交换剂残留量对出水水质的影响(实验数据)。图5中的曲线是在下列的条件下进行试验

后，所得数据绘制的：
 入口水水质为：阳离子总含量为 2 毫克当量/升，其中 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 为 0.8 毫克当量/升； $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 为 1.2 毫克当量/升；碱度为 0.4 毫克当量/升。由图5可以看出交换器再生后，底部 Na 型交换剂的残留量（即再生得是否彻

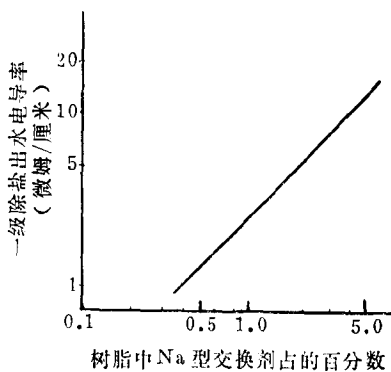
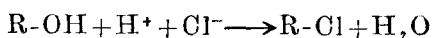


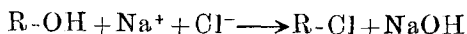
图5 交换器底层Na型交换剂残留量对出水水质的影响

底)越大,一级除盐水的电导率就越大。为了提高这一部分交换剂的再生度,在顺流再生设备中唯一的办法就是增加再生液剂量,但其再生度的提高并不和再生剂的增加量成比例地增加。故这种方法不论从经济上和技术效果上来看,都是不够理想的。

对阴离子交换器来说,在除盐系统中因为是串联在阳离子交换器以后的,所以在处理过程中实际上是一种中和反应:



因此,从理论上讲阴离子的泄漏量应该是零。但是在阳离子交换器实际运行时,总是有 Na^+ 的泄漏,这些 Na^+ 经过阴离子交换器后,都生成 NaOH ,这个 NaOH 是造成除盐水漏硅的主要原因。



在顺流再生的设备中,这些酸性很弱的硅酸多半是以吸附的状态积聚在树脂层的下部,除非用很过量的氢氧化钠进行再生,否则这些微量积聚的硅酸,一般是不易彻底清除掉的。运行时,因阳离子交换器漏钠而使阴离子交换器出水的 pH 略有升高,积聚在交换器底部的硅酸转化成硅酸根,使出水中的硅酸根含量比较高。在逆流再生设备中,由于再生时新鲜的氢氧化钠经常同底部的阴树脂相接触,因此就不存在硅酸的积聚问题,运行中的漏硅量也就显著减少。