

УДК 661.183.123.3

Разработка технологии и опыт эксплуатации анионита АВ-17-8 с улучшенными кинетическими свойствами

Д. В. ШЕВЕЛЕВ, О. М. ВЛАДЕНКОВА

Кемеровское ОАО “Азот”,
ул. Грузовая, стр. 1, Кемерово 650021 (Россия)E-mail: sdv1@azot.kuzbass.net

(Поступила 06.04.09; после доработки 10.06.09)

Аннотация

Представлены сведения о применяемой в промышленности технологии производства анионита АВ-17-8 в сравнении с разработанной на Кемеровском ОАО “Азот” и опыту эксплуатации полученного по новой технологии анионита АВ-17-8 с улучшенными кинетическими свойствами на стадии финишной очистки воды водоподготовительной установки.

Ключевые слова: анионит АВ-17-8, качество, применение, производство

ВВЕДЕНИЕ

Практически все тепловые и атомные станции для превращения тепловой энергии в электрическую используют замкнутый паротурбинный цикл. Процесс очистки воды от примесей, как правило, осуществляется с применением ионообменных смол, в частности классического анионита АВ-17. Вместе с тем необходимость оптимизации работы водоподготовительной установки (повышение качества вырабатываемой воды и пара, улучшение состояния оборудования, снижение расхода реагентов на регенерацию, увеличение фильтроцикла до проскока кремнекислоты, уменьшение объема промывочной воды после регенерации) определяет актуальность исследований по созданию более эффективного анионита.

В рамках решения этой задачи нами предложена технология производства высококачественного анионита АВ-17-8 с улучшенными кинетическими и механическими свойствами в соответствии с повышенными требованиями к качеству ионообменных смол.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОИЗВОДСТВЕ ТВЕРДЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Производство большинства твердых ионообменных смол включает два основных эта-

па: 1) получение нерастворимой полимерной матрицы; 2) присоединение к этой матрице соответствующей функциональной группы, способной к ионному обмену.

Первый полимеризационный этап практически одинаков для всех типов смол и не зависит от назначения смолы. Основные свойства полимера – это его гидрофобность и способность к набуханию в подходящем органическом растворителе без растворения. На втором (“активационном”) этапе образуется гидрофильный полимер, способный набухать в воде, но по-прежнему не растворимый в воде. Природа этого этапа меняется в широких пределах в зависимости от назначения смолы (анионо- или катионообменной).

Около 90 % товарных синтетических ионообменных смол получены на основе полистирола – продукта полимеризации стирола. Однако твердый полистирол растворяется в органических растворителях (ароматических и хлорзамещенных углеводородах), а после введения в него гидрофильной группы может растворяться в воде. Для предотвращения этого в стирол вводят второй мономер для поперечной сшивки, в качестве которого, как правило, используется дивинилбензол (ДВБ). Товарный ДВБ представляет собой смесь ДВБ и этилстирола, каждый из которых содержит *мета*- и *пара*-изомеры.

В последние годы при производстве ДВБ используется диэтилбензол, полученный методом диспропорционирования. В связи с этим в составе изомеров ДВБ увеличилась доля пара-изомеров. Так, если раньше массовая доля *мета*-изомера в товарном ДВБ в 3.1–3.3 раза превышала массовую долю *пара*-изомера, то в настоящее время это соотношение составляет (1.8–2.0) : 1.0. Скорость полимеризации *пара*-изомера ДВБ выше, чем *мета*-изомера, поэтому в процессе синтеза формируется более жесткая и нерегулярная структура сополимера с большими внутренними напряжениями на отдельных участках. Это оказывает негативное влияние на осмотическую стабильность готового ионита, и последний не может противостоять напряжениям при изменении объема гранул, как на стадиях его синтеза, так и в процессе эксплуатации.

При получении анионообменных смол на основе сополимеров стирола с ДВБ различных модификаций (гелевых, макропористых, изопористых) “активационный” этап включает две стадии: хлорметилирование и аминирование [1]. Первая стадия – определяющая, поскольку именно глубина хлорметилирования определяет свойства анионитов, и прежде всего – их обменную емкость при достаточно высокой осмотической стабильности, т. е. устойчивость к разрушению под воздействием сильного осмотического шока.

Хлорметилирование заключается в непосредственном замещении атома водорода на хлорметильную группу $-\text{CH}_2\text{Cl}$ [2]. При синтезе анионитов процесс хлорметилирования идет по атому углерода ароматического кольца, составляющего основную ячейку сополимера стирола с ДВБ [3]. На второй стадии – аминирования хлорметилированного сополимера (ХМС) стирола и ДВБ подходящим амином – происходит замена атомов хлора на функциональную аминогруппу. При получении сильноосновного монофункционального анионита АВ-17 для аминирования используется триметиламин, под действием которого атом хлора замещается на четвертичную аммониевую группу $-\text{N}(\text{CH}_3)_4$ [4].

ПРОИЗВОДСТВО СИЛЬНООСНОВНОГО АНИОНИТА ТИПА АВ-17

Применяемый при производстве высокоосновного анионита типа АВ-17 на Кемеровском ОАО “Азот” способ хлорметилирования с использованием ZnCl_2 имеет ряд недостатков, связанных с высокой гигроскопичностью катализатора, подачей его и хлорметилирующего агента в реактор в один прием, неоптимальным режимом перемешивания реакционной массы и т.д. Эти факторы оказывают негативное влияние на качество готового продукта по таким показателям, как механическая проч-

ТАБЛИЦА 1

Кинетика хлорметилирования сополимера стирола и ДВБ в испытанных условиях

Вариант	Катализатор	ω^* , %	Способ подачи катализатора
1	ZnCl_2	100	Сополимер + катализатор
2	Zn-содержащий комплекс	100	Сверху
3	ZnCl_2	50	Сополимер + катализатор
4	Zn-содержащий комплекс	50	Сверху
5	«	«	Снизу
6	«	«	Сверху
7	«	«	Сверху
8	«	«	Снизу
9	«	«	Снизу

* Угловая скорость вращения (в % от номинальной скорости вращения мешалки в реакторе).

ность и осмотическая стабильность, поскольку энергичное протекание реакции в существующих условиях может способствовать образованию трещин на поверхности гранул анионита.

Предложенный нами способ получения анионита с использованием в качестве катализатора цинкосодержащего комплекса в определенных условиях позволяет улучшить качество готового продукта.

Нами исследовано влияние условий хлорметилирования, таких как интенсивность перемешивания реакционной массы, способ подачи в реактор катализатора и хлорметилирующего агента, продолжительность процесса, использование классического катализатора $ZnCl_2$ и цинкосодержащего комплекса, на механическую прочность, осмотическую стабильность и технологические свойства высокоосновного анионита.

В качестве исходного сырья использовали промышленный стандартный сополимер стирола и ДВБ со “сшивкой” 8 % (Россия), полученный на основе технического ДВБ с соотношением *мета*- и *пара*-изомеров, равным 2 : 1. Хлорметилирующий агент – монохлордиметиловый эфир (МХДМЭ), выпускаемый цехом ионообменных смол на Кемеровском ОАО “Азот”. В качестве катализаторов выбраны $ZnCl_2$ кристаллический и цинкосодержащий комплекс, специально полученный в цехе ионообменных смол Кемеровского ОАО “Азот”.

Анализ образца сополимера стирола и ДВБ по основным показателям качества показал, что

удельный объем предельного набухания в толуоле составляет 2.7 см³/г за 2 ч 45 мин, в МХДМЭ – 2.60 см³/г за 30 мин; содержание основной фракции размером 0.315–0.8 мм достигает 97 %.

В цехе ионообменных смол Кемеровского ОАО “Азот” проведены опытно-промышленные испытания по хлорметилированию сополимера стирола и ДВБ МХДМЭ на указанных выше катализаторах при изменении способа загрузки катализатора и хлорметилирующего агента, угловой скорости вращения мешалки, продолжительности процесса, а также по получению товарного анионита АВ-17-8. Всего реализовано девять вариантов процесса, в каждом из которых изучалась кинетика хлорметилирования.

В вариантах 1 и 3 использовался классический катализатор $ZnCl_2$ и традиционный способ загрузки реагентов в реактор: последовательная загрузка в полном объеме сначала сополимера, затем катализатора и МХДМЭ. Остальные варианты проведены с применением цинкосодержащего комплекса, который дозировался в реактор сверху (варианты 2, 4, 6 и 7) или снизу (варианты 5, 8 и 9) равномерно в течение первых 4 ч хлорметилирования. Продолжительность хлорметилирования варьировала в пределах 12–14 ч, температура процесса не превышала 55 °С.

Усредненные результаты испытаний приведены в табл. 1.

Процесс аминирования ХМС проводили в соответствии с действующим технологическим

Массовая доля хлора в ХМС, %

Время хлорметилирования, ч

2	4	6	8	9	10	11	12	13	14
9.27	10.89	13.50	14.8	16.01	16.21	16.57	16.90	–	–
9.13	10.36	12.36	14.92	15.24	15.70	16.12	16.56	–	–
8.93	13.94	14.21	14.64	15.05	15.14	15.45	15.60	15.86	16.58
8.50	12.02	14.04	14.79	15.09	15.24	15.77	15.98	16.24	16.66
6.91	12.07	14.10	14.42	15.49	16.18	16.97	–	–	–
5.89	9.81	12.50	14.20	15.11	15.55	15.68	15.89	–	–
5.90	9.57	12.00	14.10	14.78	15.30	15.50	15.71	15.95	–
3.10	8.37	11.00	13.20	14.50	15.10	15.72	16.01	16.18	–
3.19	8.12	10.87	12.95	14.57	15.00	15.61	15.97	16.05	–

ТАБЛИЦА 2

Показатели качества сильноосновного технического анионита АВ-17-8

Вариант	Массовая доля остаточного хлора, %	Механическая прочность по Чатиллону, г на гранулу	Осмотическая стабильность*, %
1	0.39	720	96.6
2	0.57	730	96.8
3	0.32	860	96.6
4	0.43	800	96.4
5	0.43	810	99.1
6	0.50	805	98.3
7	0.64	801	97.0
8	0.42	989	100.0
9	0.45	967	99.6

* Доля целых гранул после осмотического шока.

регламентом производства анионита АВ-17-8 [5]. Показатели качества технического анионита представлены в табл. 2.

Видно, что при использовании $ZnCl_2$, обычного способа загрузки реагентов (варианты 1 и 3) и высокой скорости перемешивания не удается достичь равномерного хлорметилирования сополимера. Процесс, особенно в первые часы, протекает очень энергично, что негативно сказывается на механической прочности и осмотической стабильности товарного анионита. Равномерное дозирование (в первые 4 ч) цинкосодержащего комплекса в реактор, как сверху (на поверхность реакционной массы), так и снизу (в ее объем), при той же частоте вращения мешалки способствует более “мягкому” протеканию процесса и, как следствие, повышению устойчивости гранул готового анионита под воздействием сильного осмотического шока (варианты 2 и 5). При минимальной интенсивности перемешивания и прочих равных условиях при использовании цинкосодержащего комплекса (варианты 6–9) получены лучшие результаты по механической прочности и осмотической стабильности анионита.

На основании полученных данных можно предположить, что при максимальной частоте вращения мешалки в реакторе хлорметилирования образуется центральная воронка. В результате происходит перемешивание жидкой фазы в центральной части реактора и вращение массы сополимера, находящейся ближе к стенкам, т. е. необходимого переме-

шивания всей реакционной массы достичь не удается. Как следствие, содержание хлора в ХМС в первые часы хлорметилирования резко возрастает, что негативно сказывается на показателях качества товарного анионита АВ-17-8 (осмотической стабильности и механической прочности). Наиболее равномерное хлорметилирование достигается при минимальной частоте вращения мешалки и использовании в качестве катализатора цинкосодержащего комплекса.

С целью определения влияния условий хлорметилирования на такой технологический показатель анионита, как удельный расход воды на отмывку, проведена отмывка средних проб образцов анионита, полученных классическим способом и с применением цинкосодержащего комплекса. Образцы промывали H^+ -катионированной водой до достижения удельной электропроводимости фильтрата, равной 1.5 мкСм/см, после их регенерации гидроксидом натрия. Результаты экспериментов приведены в табл. 3. Видно, что в случае отмывки образцов анионита, полученного при минимальной интенсивности перемешивания с использованием цинкосодержащего комплекса (варианты 8 и 9), удельный расход воды на отмывку до требуемого значения удельной электропроводимости фильтрата ниже, чем для образцов, полученных обычным способом с применением $ZnCl_2$, и составляет 10 и 14 м³/м³ соответственно. Таким образом, полученный с использованием цинкосодержащего комплекса анионит обладает более высокими кинетическими свойствами.

ТАБЛИЦА 3

Отмывка анионита АВ-17-8 Н⁺-катионированной водой после регенерации гидроксидом натрия с удельным расходом 100 % NaOH 120 кг/м³

Вариант	Удельная электропроводимость фильтратов, мкСм/см												
	Удельный расход Н ⁺ -катионированной воды, м ³ /м ³												
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40
1, 3	4.2	2.6	2.5	1.9	1.9	1.7	1.6	1.6	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4
8, 9	2.9	2.5	2.0	1.6	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.2	1.1

Примечание. Удельная электропроводимость исходной промывной воды составляет 3.4 мкСм/см.

ТАБЛИЦА 4

Основные аналитические показатели работы параллельно работающих фильтров смешанного действия (ФСД) водоподготовительной установки с использованием анионита с улучшенными кинетическими свойствами (ФСД поз. 1) и традиционного анионита АВ-17-8 (ФСД поз. 2)

Вода до обработки в ФСД			ФСД поз. 1			ФСД поз. 2							
Содержание, мг/дм ³			Число фильтро-циклов	V, м ³	Содержание, мг/дм ³			Число фильтро-циклов	V, м ³	Содержание, мг/дм ³			
SiO ₂	Na ⁺	Fe _{общ}			SiO ₂	Na ⁺	Fe _{общ}			SiO ₂	Na ⁺	Fe _{общ}	
-	н/о	-	1	11 966	0.008	-	-	1	11 013	0.005	-	-	
-	н/о	0.018		16 236	-	-	-		17 794	-	-	-	
0.037	н/о	-		28 720	-	-	-		30 322	0.013	-	-	
0.036	0.32	-		35 600	-	-	-		37810	0.012	0.01	-	
0.019	0.23	-		42 592	-	-	-		40 690	0.032	0.013	-	
0.059	н/о	-		44 598	-	-	-	Регенерация					
0.042	н/о	-		55 544	-	-	-	2	2641	-	-	-	
0.025	н/о	-		61 232	-	-	-		10 585	-	-	-	
-	0.75	-		66 248	-	0.01	-		19 489	-	0.01	-	
0.039	н/о	-		73 265	-	-	-		37 325	0.043	0.015	-	
0.034	н/о	-		74 871	-	-	-	Регенерация					
0.028	0.63	-		75 802	-	-	-	3	3737	-	0.01	-	
0.029	н/о	-		79 858	-	-	-		10 801	0.022	-	-	
0.033	н/о	-		85 154	-	-	-		42 709	0.029	-	-	
0.034	н/о	-		87 269	0.016	-	-	Регенерация					
0.023	0.3	-		88 298	0.019	0.01	-	4	17 477	-	0.01	-	
0.051	н/о	-		88 903	0.038	0.01	-		27 445	-	-	-	
0.03	н/о	-	Регенерация							43 623	-	-	-
0.053	н/о	-	2	26 610	0.012	-	-		53 980	0.153	0.01	-	
0.038	н/о	-		29 497	0.012	-	-	Регенерация					
0.021	н/о	-		33 546	-	-	-	5	2543	-	-	-	
0.058	0.37	-		42 618	-	0.0062	-		15 239	0.012	0.0056	-	
4.45	н/о	-		51 642	-	-	-		27 479	0.015	-	-	
0.03	н/о	-		62 962	-	-	-		29 231	0.02	-	-	
0.03	н/о	-		79 000	-	-	-		38 341	н/о	-	-	

Примечания. 1. Нормативные показатели качества воды до обработки: содержание SiO₂ - не более 0.2 мг/дм³, Na⁺ - не более 0.5 мг/дм³, Fe_{общ} - не нормируется; вода после обработки в ФСД: содержание SiO₂ - не более 0.02 мг/дм³, Na⁺ - не более 0.01 мг/дм³, Fe_{общ} - не более 0.03 мг/дм³. 2. V - объем пропущенной воды. 3. н/о - не определялось, прочерк - отсутствует.

ПРИМЕНЕНИЕ АНИОНИТА АВ-17-8 С УЛУЧШЕННЫМИ КИНЕТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Проведен сравнительный анализ потенциальных возможностей и промышленного тестирования специально выпущенной ионообменной смолы с использованием в качестве катализатора цинкосодержащего комплекса. Для этого в одном из двух параллельно работающих фильтров смешанного действия (ФСД) водоподготовительной установки производства аммиака Кемеровского ОАО «Азот» проведена замена классического анионита на анионит АВ-17-8, полученный с применением цинкосодержащего комплекса: в ФСД поз. 1 загружена ионообменная смола, полученная с применением цинкосодержащего комплекса, в ФСД поз. 2 загружена ионообменная смола, полученная классическим способом с применением $ZnCl_2$. Сняты основные показатели работы водоподготовительной установки (табл. 4).

Видно, что количество воды, пропущенной через фильтр с анионитом АВ-17-8, полученным с применением Zn-содержащего комплекса до проскока кремниескислоты, в 1.5–2 раза выше, чем в случае использования обычной смолы. Это свидетельствует об увеличении фильтроцикла при прочих равных условиях работы фильтров.

Следовательно, анионит АВ-17-8, полученный с использованием цинкосодержащего сырья, обладает улучшенными кинетическими свойствами, высокой кинетикой обмена по кремниескислоте и требует более низкого по сравнению с обычным анионитом удельного расхода щелочи для регенерации и воды для отмывки. Использование анионита АВ-17-8 с улучшенными кинетическими позволяет существенно снизить себестоимость обессоленной воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов проведенных опытно-промышленных испытаний по произ-

водству анионита АВ-17-8 с улучшенными кинетическими свойствами и применению его в ФСД водоподготовительной установки разработаны ТУ 2227-062-05761637-2006, которые предусматривают выпуск новых марок анионита АВ-17-8 для обессоливающих установок (ОУ) и для ФСД [6].

В соответствии с настоящими ТУ значительно повышен уровень таких показателей анионита, как объемная доля рабочей фракции (до 0.4–1.25 мм, или 98–99 % против 93–95 % в ГОСТ [7]) и осмотическая стабильность (до 98–99 % против 85–92.5 % по ГОСТ); снижен разброс по массовой доле влаги (до 42–51 и 55–65 % для раздельной технологии и ФСД соответственно).

Для повышения конкурентоспособности анионита АВ-17-8 введены новые показатели качества: «доля целых гранул до осмотического шока», «время оседания» для анионита ФСД и нормы показателя «динамическая обменная емкость (ДООЕ)» в зависимости от ионной формы анионита и факультативного показателя «удельный расход воды на отмывку».

Методы испытаний, регламентированные в настоящих ТУ, основаны на методиках ГОСТ 20301-74 с уточнением ионной формы анионита на основе анализа российских и зарубежных методов контроля качества, проведенного ВТИ [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1960.
- 2 Поконова Ю. В. // Галоидэфиры. Способы получения, свойства, применение. / под ред. А. А. Петрова. М.-Л.: Химия, 1966.
- 3 Богатырев В. Л. Иониты в смешанном слое. М.: Химия, 1968.
- 4 Рябчиков Д. И., Цитович И. К. Ионообменные смолы и их применение. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- 5 Постоянный технологический регламент № 2 производства анионита АВ-17-8 цеха ионообменных смол. Кемерово: ОАО «Азот», 2001.
- 6 ТУ 2227-062-05761637-2006 Смолы ионообменные Анионит АВ-17-8 (с улучшенными кинетическими свойствами).
- 7 ГОСТ 17338-88 Иониты. Методы определения осмотической стабильности.
- 8 СТО ВТИ 37.002-2005 Основные требования к применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций. Технологические рекомендации по диагностике их качества и выбору.