

第九章 软化与除盐 (Softening and Salt Removal)

第1节 概述

一、水中主要溶解杂质

离子: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ (K^+)

HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-

一般 Fe^{2+} , SiO_3^{2-} 含量较少。

气体: CO_2 , O_2

总硬度: Ca^{2+} , Mg^{2+} ,

碳酸盐硬度 (暂时硬度)

非碳酸盐硬度

含盐量: Σ 阳 + Σ 阴

软化: 降低硬度

除碱: HCO_3^- (锅炉给水、碱度太高, 会汽水共沸)

除盐: 降低含盐量

二、硬度单位

mmol/L, meq/L, 度 (我国用德国度)

德国度 = 10 mg CaO/L 美国度 = 1mg CaCO_3 /L

三、水的纯度

以含盐量或水的电阻率表示 (单位: 欧姆 厘米)

淡化水: 高含盐量水经局部处理

脱盐水: 相当于普通蒸馏水, 含盐量 1—5mg/L

纯水: 亦称去离子水, 含盐量 < 1mg/L

高纯水: 含盐量 < 0.1mg/L

四、软化和除盐基本方法

1. 软化

(1) 加热 去除暂时硬度

(2) 药剂软化: 根据溶度积原理

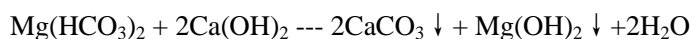
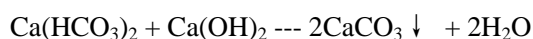
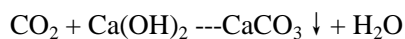
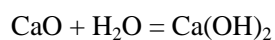
(3) 离子交换: 离子交换硬度去除比较彻底。

2. 除盐

蒸馏法、电渗析法、反渗透法、离子交换法

第2节 药剂软化法

一、石灰软化法:



若碱度>硬度，还应去除多余的 HCO_3^-

若水中存在 Fe 离子，也要消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

所以，石灰投加量：

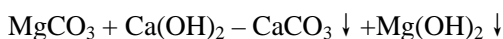
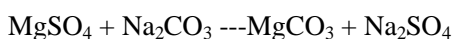
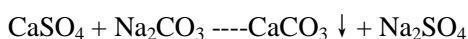
$$[\text{CaO}] = [\text{CO}_2] + [\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] + 2[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] + [\text{Fe}] + a$$

为尽量降低碳酸盐硬度，石灰+混凝沉淀可以同时进行。

注意：石灰法只能降低碳酸盐硬度以及降低水中的碱度

二、石灰—纯碱法

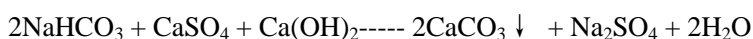
去除碳酸盐和非碳酸盐硬度



但纯碱太贵，此法一般不用。

三、石灰—石膏法

当原水的碱度大于硬度，即负硬度（有碱度存在时）出现时



第 3 节 离子交换基本知识

一、离子交换剂：

磺化煤（煤磨碎后经浓硫酸处理得到）

离子交换树脂

二、离子交换树脂

1. 结构

* 母体（骨架）：高分子化合物和交联剂经聚合反应而生成的共聚物
根据组成母体的单体材料：苯乙烯（最广泛）、丙烯酸、酚醛系列

* 活性基团：遇水电离，称为固定部分和活动部分
具有交换性（可交换离子）

如聚苯乙烯磺化——磺酸基团（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）

一种强酸性阳离子树脂

强酸阳离子： RSO_3H

弱酸阳离子： RCOOH

强碱阴离子： $\text{R}\equiv\text{NOH}$ 季胺

弱碱阴离子： $\text{R}\equiv\text{NHOH}$ 叔胺

$\text{R}=\text{NH}_2\text{OH}$ 仲胺

$\text{R}-\text{NH}_3\text{OH}$ （伯胺）

* 微孔形态：凝胶型、大孔型、等孔型等

2. 命名

全名称：（微孔型态）（骨架名称）（基本名称）

如凝胶型苯乙烯系强酸型阳离子交换树脂

为了区别同一类树脂的产品，有时在前面加上一些数字。

3. 主要性能

1) 密度：湿真密度：1.1-1.3 g/ml 溶胀后的质量与本身所占体积之比（不包括树脂颗粒之间的孔隙），用于确定反冲洗强度，混合床的分层

湿视密度（堆积体积）：0.6-0.85 g/ml 计算树脂用量

2) 交换容量：是树脂最重要的性能，表示树脂交换能力的大小。

以体积和重量两种表示方式。

全交换容量：可用滴定法测定或从理论上计算

工作交换容量：实际工作条件下的，全的 60—70%

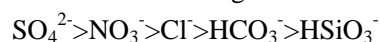
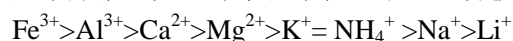
3) 离子交换树脂的选择性

与水中离子种类、树脂交换基团的性能有很大关系，同时也受离子浓度和温度的影响。

在常温和低浓度时：

* 离子电荷愈多，愈易被交换

* 原子序数愈大，即水合半径愈小，愈易被交换：



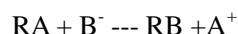
* H^+ 和 OH^- 的交换选择性与树脂交换基团酸、碱性的强弱有关。

对于强酸阳树脂： $\text{H}^+ > \text{Li}^+$

而对于弱酸阳树脂： $\text{H}^+ > \text{Fe}^{3+}$

三、离子交换平衡

离子交换也是一种化学反应，存在交换平衡。



离子交换选择系数为：

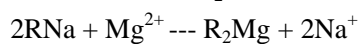
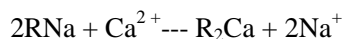
$$K_A^B = \frac{[\text{RB}][\text{A}^-]}{[\text{RA}][\text{B}^-]} \quad \text{该值} > 1, \text{有利于交换反应的进行。}$$

第 4 节 离子交换软化

一、阳离子交换树脂特性

分强酸和弱酸。强酸主要有 RNa 和 RH 。

1. RNa



特点：去除碳酸盐和非碳酸盐硬度，总含盐量（阳离子总重量）有所变化，但碱度不变。

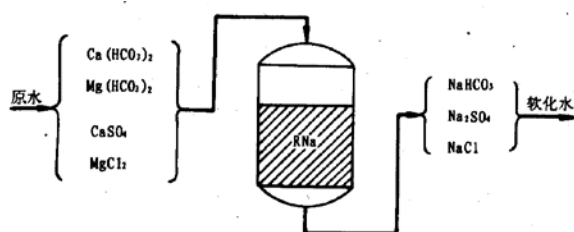


图 21-8 Na 离子交换软化法示意

2. RH

碳酸盐硬度，生成 CO_2 、 H_2O ——同时碱度也去除了。

非碳酸盐硬度，生成 H_2SO_4 ， HCl ——出水酸性

对于 Na^+ ， $\text{RH} + \text{NaCl} \rightarrow \text{RNa} + \text{HCl}$ ——产生钠型树脂，但不起软化作用

出水水质变化见图 21-14。

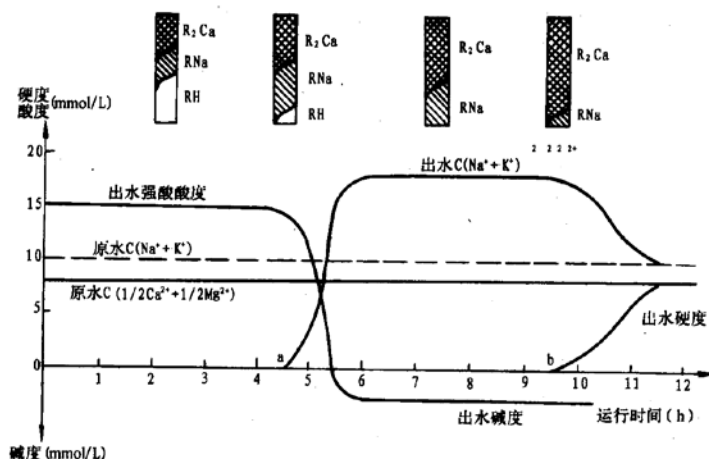


图 21-14 氢离子交换出水水质变化的全过程

※开始时出水呈酸性。

※ Na^+ 开始泄漏时，出水酸度急剧下降。

※之后，RH 交换转变为 RNa 型运行模式，对 Ca 和 Mg 仍有交换能力。出水 Na 离子逐渐超过原水中的浓度，呈碱性。

※然后硬度离子开始泄漏

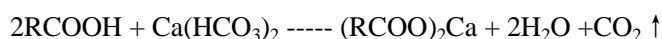
出水中离子泄漏的顺序为： H^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}

失效点控制：脱碱，以 Na 泄漏为准

软化，以硬度离子泄漏为准。

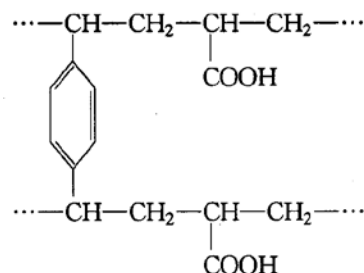
3. 弱酸型 RCOOH (目前应用广的主要是丙烯酸型)

由于电离较弱，只能去除碳酸盐硬度



但交换容量大 (活性基团多)，比强酸型高一倍。

再生容易。



二、离子交换软化系统

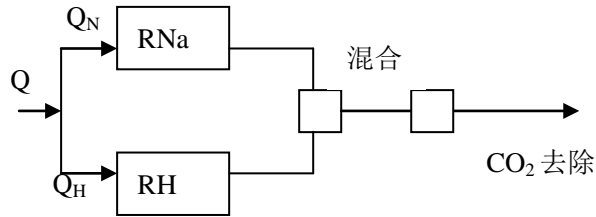
1. RNa 系统

原水碱度低 (因为 RNa 不能去除碱度)，不要求降低碱度的情况。

可采用一级或二级串联。

2. 脱碱软化系统

1) H-Na 并联



$A_{原}$: 进水碱度

$A_{混}$: 混合水中的残留碱度

S : 进水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 含量之和, 当量浓度

Q_H : 进 RH 水量, Q_N : 进 RNa 水量

※第一种情况: RH 以 Na^+ 泄漏为准

经 RH 产生的强酸量 $S Q_H$

经 RNa 后的碱度 $A_{原} Q_N = A_{原} (Q - Q_H)$

混合水中的剩余碱度 $Q A_{混}$

物料平衡:

$$A_{原} (Q - Q_H) - S Q_H = A_{混} Q$$

$$Q_H = (A_{原} - A_{混}) / (A_{原} + S) \times Q$$

$$Q_N = (A_{混} + S) / (A_{原} + S) \times Q$$

※第二种情况: RH 以硬度离子的泄漏为准。此时, RH 只是用来去除水中的硬度, 因此, 在一个运行周期的出水中 Na^+ 的平均含量和原水中的 Na^+ 含量相同, RH 出水酸度的平均值和原水中的非碳酸盐硬度相当, 而不是和原水中的强酸根含量相当。

则 RH 产生的酸度 = 非碳酸盐硬度 HF

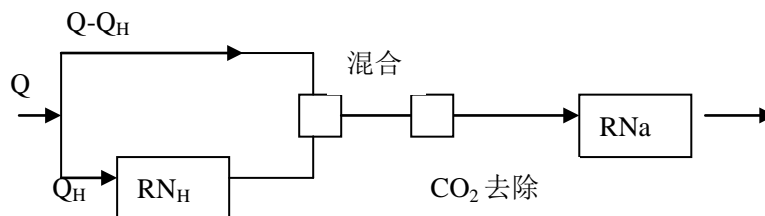
同样推出:

$$Q_H = (A_{原} - A_{混}) / (A_{原} + HF) \times Q$$

$$Q_N = (A_{混} + HF) / (A_{原} + HF) \times Q$$

但应注意 RH 出水在一个周期内是不均匀的? 在任何时间都保证不出现酸性水很难。

2) H—Na 串联系统



水量分配公式与并联时的相同。

这种型式可以降低 RNa 的负荷。

H-Na 并列: 适用于碱度高的原水。因为只有一部分水过 RNa。投资省

H-Na 串联适用于硬度高的原水，出水水质能保证。运行安全可靠。

CO₂ 产生量：1mmol/L 的 HCO₃⁻ 产生 44mg CO₂/L

三、固定床离子交换软化设备

1. 离子交换装置的分类

固定床：单床、双层床、混合床

连续床：移动床和流动床

2. 固定床的工作过程

饱和曲线

任意时刻树脂层存在三个区

※饱和区（失效区）

※交换区（交换带）：工作层

※未交换区

从交换带来讲，要经历两个阶段：1）首先是形成阶段，2）下移阶段

为保证一定的水质：

应有一个保护层≥交换带高度

交换带的影响因素：水流速度、树脂大小、原水水质

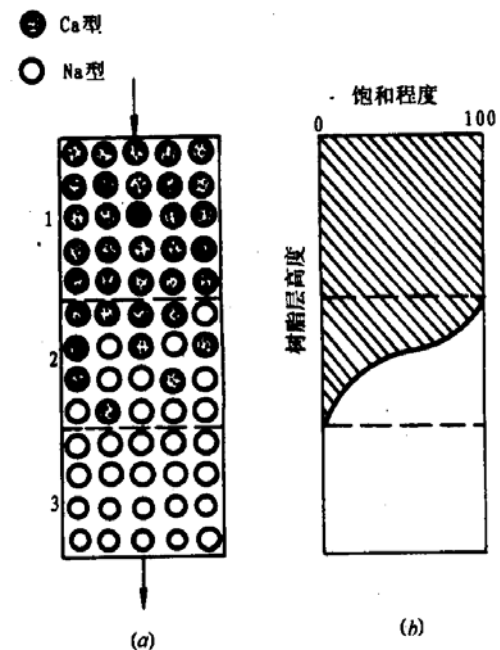


图 21-5 树脂层饱和程度示意

3. 工作交换容量

在给定工作条件下的实际交换能力。

P1：再生完毕，软化开始前树脂层中残存的硬度离子所占的百分数

P3：软化结束时，树脂层中交换不到的部分所占的百分数。

P2：工作交换容量

$$P1 + P2 + P3 = 100$$

影响因素：再生程度、软化时的流速、原水水质

4. 树脂再生

固定床再分为顺流再生和逆流再生两种。

逆流再生：降低再生剂用量；出水质量提高、工作交换容量提高。

RNa 型：用 NaCl 再生

RH 型：用 HCl 或 H₂SO₄ 再生。

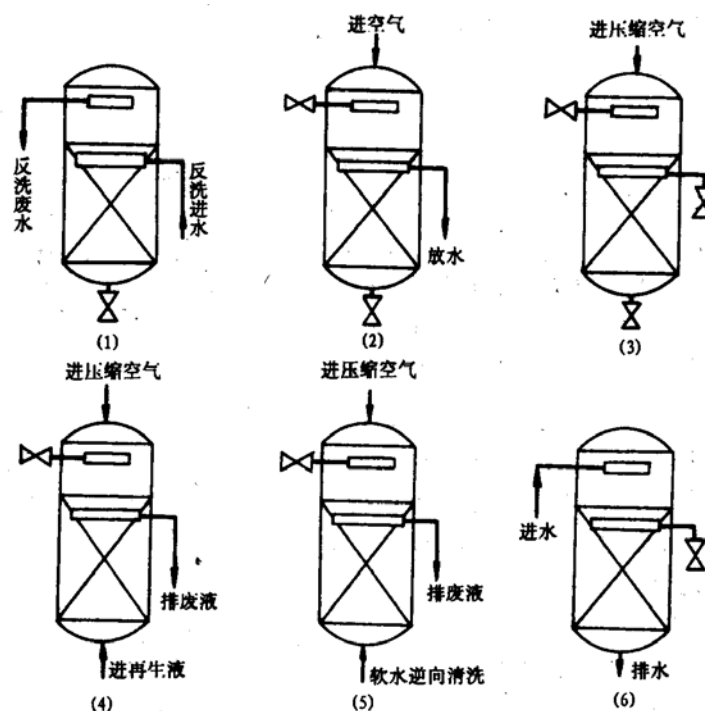


图 21-11 逆流再生操作示意

第 5 节 离子交换除盐

需求：高温高压锅炉的补给水、某些电子工业用水等

一、阴离子树脂特性

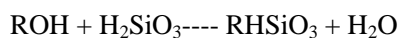
阴树脂是在粒状高分子化合物母体的最后处理阶段导入各种胺基而成的。

1. 强碱性阴离子树脂

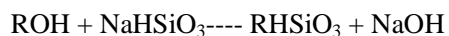
※可以交换经 H 离子交换出来的各种阴离子。



※为彻底除硅：阴离子树脂进水的 pH 必须较低



若进水酸性降低，则



生成的 NaOH 阻碍反应向右进行。

※化学稳定性比阳树脂差。

- 易受氧化剂的氧化而变质。特别是其中的氮氧化后，碱性逐渐变弱。交换容量逐渐较少。
- 抗有机物污染能力较差——交换能力逐渐降低。原因尚不清楚。但一般认为阴树脂的交联程度不均，有机物易被交联紧密部分卡住。

2. 弱碱性阴树脂

※只能与强酸阴离子交换反应（以酸形式存在时）。



※极易再生

※与强碱阴树脂一快用

弱碱——去除强酸阴离子

强碱——去除其他阴离子

同时，强碱阴树脂的再生废碱液——再生弱碱性阴树脂

※树脂内部孔隙较大，抗有机污染能力较强，交换容量较大。

二、复床除盐

1) 强酸—脱气—强碱：最基本

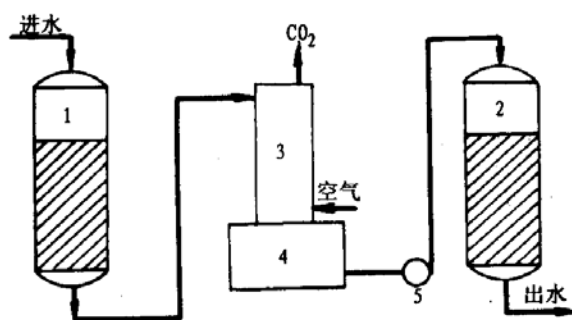


图 22-4 强酸—脱气—强碱系统

1—强酸阳床；2—强碱阴床；

3—除二氧化碳器；4—中间水箱；5—水泵

2) 强酸—脱气—弱碱—强碱

适用于有机物含量高，强酸阴离子多的情况

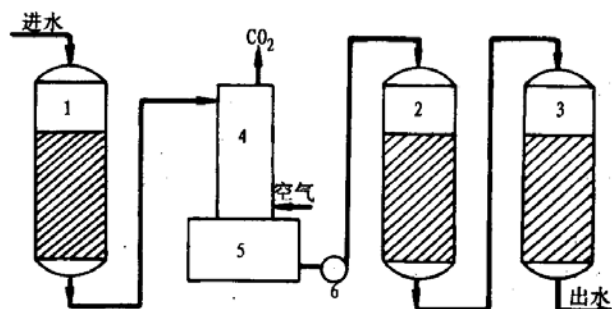


图 22-5 强酸—脱气—弱碱—强碱系统

1—强酸阳床；2—弱碱阴床；3—强碱阴床；4—除

二氧化碳器；5—中间水箱；6—水泵

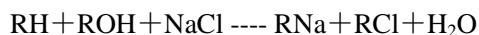
三、混合床

阳、阴树脂按比例混合装在同一反应器内。

再生时分层再生，使用时均匀混合。

相当于许多阳、阴树脂交错排列而成的多级复床。

一般交换反应为：



平衡常数（选择性系数） $K = K_H^{Na} K_{OH}^{Cl} 1/K_{H_2O} \gg 1$ 交换反应远比复床彻底得多，出水纯度高。

体内再生：见图。

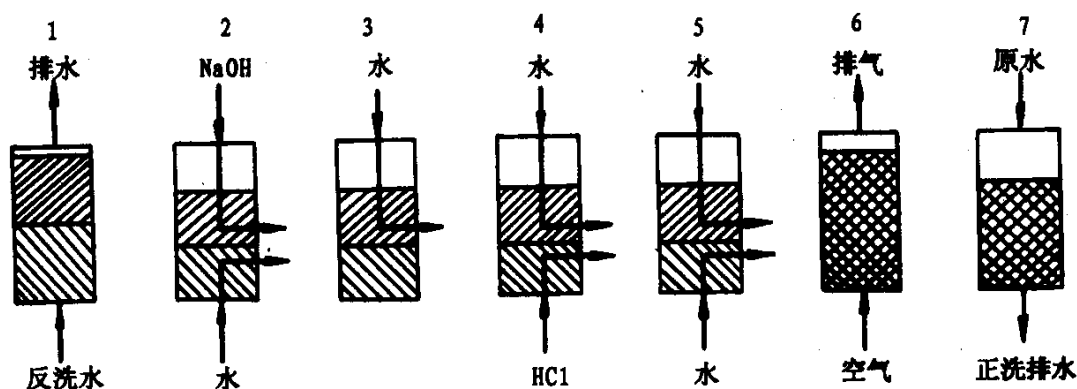


图 22-6 混合床体内酸、碱分别再生示意

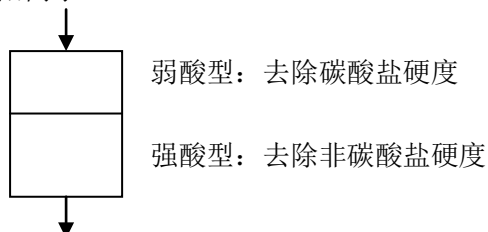
特点（与复床比较）：出水水质好而稳定，交换终点明显，设备也比较少。

缺点：是树脂交换容量的利用率比较低，损耗率大。再生操作复杂。

应用：在除盐系统的最后，起精加工作用。

四、双层床

1. 阳离子



应用：硬度和碱度接近或硬度略大于碱度， Na^+ 含量不大的水质条件。

2. 阴树脂双层床

弱碱：去除强酸阴离子

强碱：去除弱酸阴离子

注意再生条件：防止胶体硅胶聚集在弱碱树脂上

第 6 节离子交换法处理工业废水

一、离子交换处理工业废水的特点

1. 工业废水水质复杂：含各种悬浮物和油类、溶解盐类
适当预处理

2. pH 的影响：影响某些离子在废水中的形态，影响树脂交换基团的离解。
3. 温度影响：温度高，有利于交换速度的增加，但对树脂有损害，适当降温。
4. 高价金属离子：引起中毒，用高浓度酸再生
5. 氧化剂：尽量采用抗氧化性好的树脂
6. 有机污染：可采用大孔型树脂
7. 再生：再生剂的选择要考虑回收有用物，不能回收时，要进行妥善处置。

二、应用

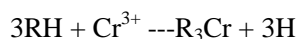
重金属废水，回收重金属

例如：处理含铬废水

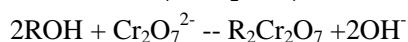
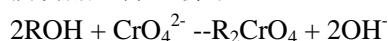
六价铬：铬酸根 CrO_4^{2-} 和重铬酸根 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，两种的比例与 pH 有关。酸性条件下，主要是 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

三价铬： Cr^{3+}

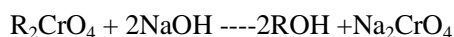
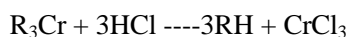
阳树脂去除三价铬：



阴树脂去除六价铬：



失效后再生：



阴树脂的洗脱液再经一级 RH 回收铬酸。



脱钠柱失效后再用 HCl 再生：

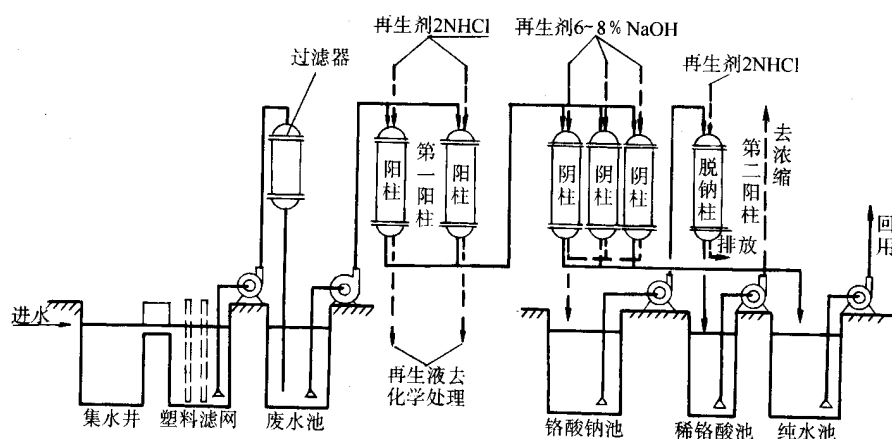
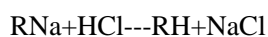


图 13-53 镀铬漂洗水三阴柱全饱和流程示意图