

Журнал "Теплоэнергетика" №9, 1976 г.

Расчетный метод определения количества и качественного состава сточных вод катионитных водоподготовительных установок

Канд. техн. наук ИБРАГИМОВ Г. Ш., инж. МАМОШКИН А. В.

Азглавэнерго — Азэнергоналадка

Усиление требований к охране окружающей среды и директивные требования, запрещающие солевые сбросы в водоемы, вызвали тенденцию к максимальному повторному использованию воды к полному устранению сбросов водоподготовитель-

ных установок. Актуальность этого вопроса объясняется также возрастающим дебитом пресной воды на тепловых электростанциях и промышленных котельных, приводящим к уменьшению запасов воды высокого качества.

Сбросные воды химических водоподготовительных установок ТЭС состоят из стоков предочистки, механических и ионитных фильтров. Применяя специальный отстойник-шламонакопитель и вакуум-фильтр, можно полностью предотвратить попадание шлама в водоемы с повторным использованием осветленной воды. Однако вопрос о предотвращении загрязнения водоемов стоками ионитных фильтров пока еще не решен. Для решения вопроса утилизации этих стоков прежде всего необходимо точно знать их количество и химический состав. Эти данные необходимы также для учета и оценки расходов реагентов на химводоочистку и воды на собственные нужды.

Существующие в настоящее время методы периодического контроля трудоемки и не представительны, так как расход и качество стока непрерывно меняются. Полученные результаты не характеризуют средний состав стока и не могут быть использованы при разработке и проектировании установок по переработке сточных вод химводоочисток. Ниже предлагается расчетный метод определения количества и химического состава стоков катионитных фильтров химводоочисток. Выведенные формулы позволяют при заданной номинальной производительности установки и заданном составе исходной воды расчетным путем определить указанные параметры. Формулы выведены на основе рассмотрения материального баланса сорбируемых примесей при ионном обмене и могут быть использованы при расчете состава сточных вод химводоочисток, работающих по самым различным схемам. Для конкретного рассмотрения применимости формул выбраны две наиболее широко распространенные на практике схемы: двухступенчатое Na-катионирование с подкислением и параллельное H-Na-катионирование.

Сточные воды двухступенчатой Na-катионитной установки состоят из стоков фильтров первой и второй ступеней, их количество можно подсчитать по формуле

$$D_{ст} = D'_{Na} + D''_{Na} = \left(K''_{Na} g'_{Na} \frac{Ж_0}{e'_{Na}} + g''_{Na} \frac{Ж''}{e''_{Na}} \right) Q_0 \quad (1)$$

Для схемы параллельного H-Na-катионирования

$$D_{ст} = D_H + D'_{Na} + D''_{Na} = \left(K'_{H} g_H \frac{\Delta \Sigma}{e_H} + K'_{Na} g'_{Na} \frac{Ж_0}{e'_{Na}} \frac{\Sigma K - \Delta \Sigma}{\Sigma K} + g''_{Na} \frac{Ж''}{e''_{Na}} \right) Q_0 \quad (2)$$

где Q_0 — номинальная производительность установки, м³/ч; D'_{Na} , D''_{Na} , D_H — количество сточных вод Na-катионитных фильтров соответственно первой ступени, второй ступени и H-катионитных фильтров, м³/ч; g'_{Na} , g''_{Na} , g_H — удельные расходы воды на собственные нужды катионитов, загруженных в соответствующие фильтры, м³/м³; e'_{Na} , e''_{Na} , e_H — рабочие обменные емкости катионитов, загруженных в соответствующие фильтры, г-экв/м³; $Ж_0$, $Ж''$ — общая жесткость воды, поступающей на катионитные фильтры первой и второй ступеней,

мг-экв/л; ΣK — сумма катионов в воде, поступающей на фильтры первой ступени, мг-экв/л; $\Delta \Sigma = \Sigma_0 - \Sigma_{ост}$ — разность между щелочностью воды, поступающей на фильтры первой ступени, и остаточной щелочностью обработанной воды, мг-экв/л; K'_H , K'_{Na} , K''_{Na} — коэффициенты, учитывающие расход воды на собственные нужды Na-катионитных фильтров второй ступени, равные

$$K'_H = 1 + g''_{Na} \frac{Ж''}{e''_{Na}} \frac{\Delta \Sigma}{\Sigma K}; \quad (3)$$

$$K'_{Na} = 1 + g''_{Na} \frac{Ж''}{e''_{Na}} \frac{\Sigma K - \Delta \Sigma}{\Sigma K}; \quad (4)$$

$$K''_{Na} = 1 + g''_{Na} \frac{Ж''}{e''_{Na}}; \quad (5)$$

После определения указанных коэффициентов и подстановки их значений в формулы (1) и (2) можно определить среднее количество сточных вод установки в единицу времени. В качестве исходных расчетных данных (e_{Na} , g_{Na} , $Ж''$...) можно использовать как справочные [Л. 1, 2], так и эксплуатационные значения; в последнем случае получается более достоверный результат.

Рассмотрим далее качественный состав сточных вод по отдельным стокам. Усредненный химический состав стока Na-катионитных фильтров первой ступени двухступенчатой Na-катионитной установки можно определить по формулам:

$$[Ca^{2+}]'_{Na} = \frac{K_{Na} Q_0}{D'_{Na}} [Ca^{2+}] + \frac{K_{Na} Q_0}{D'_{Na}} Ж_0 a' P_{Ca} = \frac{1}{A} ([Ca^{2+}] + Ж_0 a' P_{Ca}); \quad (6)$$

$$[Mg^{2+}]'_{Na} = \frac{K_{Na} Q_0}{D'_{Na}} [Mg^{2+}] + \frac{K_{Na} Q_0}{D'_{Na}} Ж_0 a' P_{Mg} = \frac{1}{A} ([Mg^{2+}] + Ж_0 a' P_{Mg}); \quad (7)$$

$$[Na^+]'_Na = \Sigma K + \frac{K_{Na} Q_0}{D'_{Na}} Ж_0 (a' - 1) = \Sigma K + \frac{1}{A} Ж_0 (a' - 1); \quad (8)$$

$$[Cl^-]'_{Na} = [Cl^-] + \frac{K_{Na} Q_0}{D'_{Na}} Ж_0 a' = [Cl^-] + \frac{1}{A} Ж_0 a' (1 + P_{Mg}); \quad (9)$$

$$[SO_4^{2-}]'_{Na} = [SO_4^{2-}] + \frac{K_{Na} Q_0}{D'_{Na}} Ж_0 a' P_{SO_4} = [SO_4^{2-}] + \frac{1}{A} Ж_0 a' P_{SO_4}; \quad (10)$$

$$[HCO_3^-]'_{Na} = \Sigma_0. \quad (11)$$

Для описания химического состава сточных вод Na-катионитных фильтров второй ступени применимы следующие формулы:

$$[Ca^{2+}]''_{Na} = \frac{K''_{Na} Q_0}{D''_{Na}} [Ca^{2+}] + \frac{K''_{Na} Q_0}{D''_{Na}} Ж'' a'' P_{Ca} = \frac{1}{B} ([Ca^{2+}]'' + Ж'' a'' P_{Ca}); \quad (12)$$

$$[Mg^{2+}]''_{Na} = \frac{K''_{Na} Q_0}{D''_{Na}} [Mg^{2+}]'' + \frac{K''_{Na} Q_0}{D''_{Na}} \mathcal{K}'' a'' P_{Mg} = \frac{1}{B} ([Mg^{2+}]'' + \mathcal{K}'' a'' P_{Mg}); \quad (13)$$

$$[Na^+]''_{Na} = \Sigma K + \frac{K''_{Na} Q_0}{D''_{Na}} \mathcal{K}'' (a'' - 1) = \Sigma K + \frac{1}{B} \mathcal{K}'' (a'' - 1); \quad (14)$$

$$[Cl^-]''_{Na} = [Cl^-] + \frac{K''_{Na} Q_0}{D''_{Na}} \mathcal{K}'' a'' = [Cl^-] + \frac{1}{B} \mathcal{K}'' a'' (1 + P_{Mg}) \quad (15)$$

$$[SO_4^{2-}]''_{Na} = [SO_4^{2-}] + \Delta \mathcal{I} + \frac{K''_{Na} Q_0}{D''_{Na}} \mathcal{K}'' a'' P_{SO_4} = [SO_4^{2-}] + \Delta \mathcal{I} + \frac{1}{B} \mathcal{K}'' a'' P_{SO_4}; \quad (16)$$

$$[HCO_3^-]''_{Na} = \mathcal{I} \text{ост.} \quad (17)$$

Концентрация требуемого компонента $[C_i]_{\text{ст}}$ в общем стоке двухступенчатой Na-катионитной установки находится путем составления уравнения материального баланса:

$$[C_i]_{\text{ст}} = \frac{[C_i]'_{Na} D'_{Na} + [C_i]''_{Na} D''_{Na}}{D_{\text{ст}}} \quad (18)$$

где $[C_i]'_{Na}$, $[C_i]''_{Na}$ — концентрация требуемого компонента соответственно в стоке Na-катионитных фильтров первой и второй ступеней, мг-экв/л.

После подстановки значений, полученных по уравнениям (6) — (17) в уравнение (18), получим:

$$[Ca^{2+}]_{\text{ст}} = \frac{K_{Na} ([Ca^{2+}] + \mathcal{K}_0 a' P_{Ca}) + K''_{Na} ([Ca^{2+}]'' + \mathcal{K}'' a'' P_{Ca})}{K_{Na} A + K''_{Na} B} \quad (19)$$

$$[Mg^{2+}]_{\text{ст}} = \frac{K_{Na} ([Mg^{2+}] + \mathcal{K}_0 a' P_{Mg}) + K''_{Na} ([Mg^{2+}]'' + \mathcal{K}'' a'' P_{Mg})}{K_{Na} A + K''_{Na} B} \quad (20)$$

$$[Na^+]_{\text{ст}} = \frac{K_{Na} [A \Sigma K + \mathcal{K}_0 (a' - 1)] + K''_{Na} [B \Sigma K + \mathcal{K}'' (a'' - 1)]}{K_{Na} A + K''_{Na} B} \quad (21)$$

$$[Cl^-]_{\text{ст}} = \frac{K_{Na} (A [Cl^-] + \mathcal{K}_0 a') + K''_{Na} (B [Cl^-] + \mathcal{K}'' a'')}{K_{Na} A + K''_{Na} B} \quad (22)$$

$$[SO_4^{2-}]_{\text{ст}} = \frac{K_{Na} (A [SO_4^{2-}] + \mathcal{K}_0 a' P_{SO_4}) + K''_{Na} (B [SO_4^{2-}] + B \Delta \mathcal{I} + \mathcal{K}'' a'' P_{SO_4})}{K_{Na} A + K''_{Na} B} \quad (23)$$

$$[HCO_3^-]_{\text{ст}} = \frac{K_{Na} A \mathcal{I}_0 + K''_{Na} B \mathcal{I}_{\text{ост}}}{K_{Na} A + K''_{Na} B} \quad (24)$$

В формулах (6) — (24) приняты следующие обозначения:

$[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$, $[Na^+]$, $[Cl^-]$, $[SO_4^{2-}]$ — концентрации соответствующего иона в воде, поступающей

на фильтры первой ступени, мг-экв/л; $[Ca^{2+}]''$, $[Mg^{2+}]''$ — концентрации кальция и магния в воде перед фильтрами второй ступени, мг-экв/л; a' , a'' — удельные расходы поваренной соли на регенерацию фильтров первой и второй ступеней, г-экв/г-экв; P_{Ca} , P_{Mg} , P_{SO_4} — загрязненность технической соли ионами кальция, магния и сульфатов в долях от единицы; K_{Na} — коэффициент, учитывающий расход воды на собственные нужды катионитных фильтров первой и второй ступеней установки, определяемый по формуле

$$K_{Na} = K''_{Na} \left(1 + g'_{Na} \frac{\mathcal{K}_0}{e'_{Na}} \right); \quad (25)$$

A , B — безразмерные параметры, показывающие какую долю составляет сток от всего количества воды, поступающей на данную ступень:

$$A = \frac{D'_{Na}}{K_{Na} Q_0} = \frac{g'_{Na} \frac{\mathcal{K}_0}{e'_{Na}}}{1 + g'_{Na} \frac{\mathcal{K}_0}{e'_{Na}}}; \quad (26)$$

$$B = \frac{D''_{Na}}{K''_{Na} Q_0} = \frac{g''_{Na} \frac{\mathcal{K}''}{e''_{Na}}}{1 + g''_{Na} \frac{\mathcal{K}''}{e''_{Na}}}. \quad (27)$$

Для расчета химического состава стока Na-катионитных фильтров первой ступени установки параллельного H-Na-катионирования проводятся аналогичные расчеты; при этом получаются уравнения типа (6) — (11) с безразмерным параметром B , равным:

$$B = \frac{D'_{Na}}{K_{Na} Q_0} \cdot \frac{\Sigma K}{\Sigma K - \Delta \mathcal{I}} = \frac{g'_{Na} \frac{\mathcal{K}_0}{e'_{Na}}}{1 + g'_{Na} \frac{\mathcal{K}_0}{e'_{Na}}} = A = \text{const.} \quad (28)$$

Равенство (28), а также простейший анализ уравнений (6) — (11), записанных в конечном виде, позволяют сделать очень важный вывод о том, что доля стока в общем потоке воды на рассматриваемую ступень не зависит от производительности фильтров и указанных безразмерных параметров A , B , а также B являются величинами постоянными для заданного типа загрузочного ионообменного материала и заданного качества исходной воды. Вместе с этим следует отметить, что при написании уравнений, аналогичных (6) — (11) для схемы параллельного H-Na-катионирования в них будет фигурировать коэффициент K_{Na} , равный:

$$K_{Na} = K'_{Na} \left(1 + g'_{Na} \frac{\mathcal{K}_0}{e'_{Na}} \right), \quad (29)$$

несколько меньший, чем для схемы двухступенчатого Na-катионирования с подкислением, что объясняется использованием на собственные нужды Na-катионитных фильтров второй ступени части фильтрата H-катионитных фильтров.

Для расчета химического состава сточных вод Na-катионитных фильтров второй ступени в схеме параллельного H-Na-катионирования можно применять уравнения (12) — (17). Однако следует учи-

тывать, что из-за поглощения катионов натрия на Н-катионитных фильтрах и отсутствия подкисления в данном случае уравнения (14) и (16) будут иметь следующий вид:

$$[Na^+]''_{Na} = \Sigma K - \Delta III + \frac{1}{B} \mathcal{K}'' (a'' - 1); \quad (30)$$

$$[SO_4^{2-}]''_{Na} = [SO_4^{2-}] + \frac{1}{B} \mathcal{K}'' a'' P_{SO_4}. \quad (31)$$

Химический состав сточных вод Н-катионитных фильтров установки параллельного Н-Na-катионирования описывается следующими формулами:

$$[Ca^{2+}]_H = \frac{K_H Q_0}{D_H} \cdot \frac{\Delta III}{\Sigma K} [Ca^{2+}] = \frac{1}{\Gamma} [Ca^{2+}]; \quad (32)$$

$$[Mg^{2+}]_H = \frac{K_H Q_0}{D_H} \cdot \frac{\Delta III}{\Sigma K} [Mg^{2+}] = \frac{1}{\Gamma} [Mg^{2+}]; \quad (33)$$

$$[Na^+]_H = \frac{K_H Q_0}{D_H} \cdot \frac{\Delta III}{\Sigma K} [Na^+] = \frac{1}{\Gamma} [Na^+]; \quad (34)$$

$$[Cl^-]_H = [Cl^-]; \quad (35)$$

$$[H^+]_H = \frac{K_H Q_0}{D_H} \cdot \frac{\Delta III}{\Sigma K} (b - 1) \Sigma K - III_0 + \Sigma K = \frac{1}{\Gamma} \Sigma K (b - 1) - III_0 + \Sigma K; \quad (36)$$

$$[SO_4^{2-}]_H = [SO_4^{2-}] + \frac{K_H Q_0}{D_H} \cdot \frac{\Delta III}{\Sigma K} b \Sigma K = [SO_4^{2-}] + \frac{1}{\Gamma} b \Sigma K, \quad (37)$$

где K_H — коэффициент, учитывающий расход воды на собственные нужды Н-катионитных фильтров и Na-катионитных фильтров второй ступени:

$$K_H = K'_H \left(1 + g_H \frac{\Sigma K}{e_H} \right); \quad (38)$$

Γ — безразмерный параметр, характеризующий долю стока Н-катионитных фильтров от всего количества воды, поступающей на данные фильтры:

$$\Gamma = \frac{D_H}{K_H Q_0} \cdot \frac{\Sigma K}{\Delta III} = g_H \frac{\Sigma K}{e_H} \left(1 + g_H \frac{\Sigma K}{e_H} \right); \quad (39)$$

b — удельный расход кислоты на регенерацию фильтров, г-эquiv/г-эquiv.

Схема установок	Количество стоков, м ³ /ч	Химический состав стоков, мг-эquiv/л							
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Же	Na ⁺	H ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻
№ 1	33,0	40,7	30,6	71,3	114	—	6,8	176,6	2,0
№ 2	47,0	29,2	22,1	51,3	63,6	21,9	48,2	88,6	—

Для расчета химического состава общего стока установки параллельного Н-Na-катионирования составляется уравнение материального баланса солей по потокам:

$$[Cl]_{cr} = \frac{[Cl]''_{Na} D'_{Na} + [Cl]''_{Na} D''_{Na} + [Cl]_H D_H}{D_{cr}}. \quad (40)$$

При расчете отдельных компонентов общего стока в это уравнение можно подставить как рассчитанные ранее по описанным выше уравнениям численные значения соответствующих концентраций и расходов потоков, так и сами уравнения, из которых получены эти значения. В последнем случае получается серия уравнений, аналогичных (19) — (24), но только с тремя слагаемыми и в числителях и в знаменателях.

На основании описанной методики был произведен расчет количества и качественного состава сточных вод для рассмотренных схем химводоочисток с номинальной производительностью 500 м³/ч. Результаты приведены в таблице. Значения e_H , e'_{Na} , e''_{Na} , g_H , g'_{Na} , g''_{Na} взяты из работы [Л. 2], а в качестве исходной воды применялась Джейран-Батанская [Л. 3]. Промышленные испытания, проведенные на Na-катионитных и Н-катионитных фильтрах химводоочисток, подтвердили результаты расчета, что позволяет рекомендовать приведенную выше методику для практического применения.

Список литературы

1. Справочник химика-энергетика. Под ред. С. М. Гуревича. М. — Л., «Энергия», 1972.
2. Лившиц О. В. Справочник по водоподготовке котельных установок малой мощности. М. — Л., «Энергия», 1969.
3. Ибрагимов Г. Ш. Технико-экономическое сравнение существующих схем подготовки добавочной воды для парогенераторов среднего и низкого давлений. — «За технический прогресс», 1973, № 11.

О