

ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

УДК 628.314:541.183

ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОМ'ЯКШЕННЯ СОЛЬОВИХ СТОКІВ ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ

© Орел С.М., Пуцило В.І., Скіра В.В., 1999

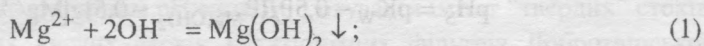
ДУ "Львівська політехніка", кафедра "Техногенно-екологічна безпека"

It is given evidence that treatment of salt sewage by lime at pH=11.5-12.0 and then by mixture of carbonates and bicarbonates at pH=9.5-10.0 gives possibility to have best result when sewage are softening then modern technology.

Існуючий спосіб приготування хімічно-солоненої та пом'якшеної води на теплових електростанціях – іонний обмін – має своїм недоліком утворення великої кількості стічних вод після регенерації іонообмінних фільтрів. Стоки мають кислу або лужну реакцію (відповідно після Н- та ОН-іонітних фільтрів) та нейтральну після Na-катіонітних фільтрів. Власне існує проблема так званих сольових стоків, тому що кислі та лужні стоки, як правило, взаємно нейтралізуються або, в крайньому випадку, їх донейтралізують до рН = 6,5-8,5 [1]. Середній солеміст стічних вод після системи водопідготовки становить 3500-5000 мг/л, а кількість солей, що скидаються із стоками у довкілля, становить приблизно 0,7 кг на кожну 1 МВт-год виробленої електроенергії [1]. Високомінералізовані стічні води, потрапляючи у водоймища, призводять до пригнічення, а у високих концентраціях-і до загибелі гідробіонтів, погіршують кисневий обмін у зябрах риб, погіршують смакові якості м'яса риби. При скиданні стоків на золовідвал частина їх фільтрується через ґрунт і розчинені солі потрапляють у підземні горизонти, а по них – у систему водопостачання населення.

За останній час з'явилася певна кількість робіт, наприклад [2], в яких розглянуті схеми водопідготовчих установок, працюючих за безстоковими або малостоковими схемами. В основі всіх цих схем лежить один метод – перевід солей твердості в нерозчинну форму, а розчинні солі натрію або скидаються в теплову мережу, або концентруються з метою використання їх для регенерації Na-катіонітних фільтрів. Пом'якшення води переводом солей твердості в нерозчинний стан відомий давно і в свій час до застосування методів іонного обміну широко застосовувався для знесолення води у котлах з низькими параметрами. В основі процесу лежать реакції:

– обробка лугом для переведення солей магнію в малорозчинний гідроксид магнію



– обробка карбонатами для переведення солей кальцію в малорозчинний карбонат кальцію



Очевидно, що для того, щоб вищезгадані реакції відбувалися до кінця, тобто, щоб максимальна кількість солей переходила в нерозчинний стан, необхідно виконувати певні умови (температура, рН середовища, концентрація реагентів тощо), які власне і будуть визначати технологічні параметри пом'якшення сольових стоків.

Відомо [3,4], що якщо в результаті хімічної реакції виділяється малорозчинна речовина за реакцією



то на основі закону діючих мас між концентрацією речовин, що залишилися в розчині (A і B), та кількістю осаду ($A_m B_n$) існує залежність

$$\frac{f_A^m [A]^m f_B^n [B]^n}{[A_m B_n]} = K, \quad (4)$$

або

$$f_A^m [A]^m f_B^n [B]^n = K [A_m B_n] = \text{ДР}_{AB}, \quad (5)$$

де f_i – коефіцієнт активності іона i (залежить від іонної сили розчину μ , тобто від солевмісту розчину), що визначається за формулами

$$\lg f_i = -\frac{0,5z_i^2 \mu^{0,5}}{1 + 1,5\mu^{0,5}}, \quad (6)$$

а для солевмісту менше 500 мг/л:

$$\lg f_i = 0,5z_i^2 \mu^{0,5}, \quad (7)$$

$$\mu = 0,5 \sum C_i z_i^2, \quad (8)$$

де C_i – концентрація окремих іонів в розчині (г-іон/л); z_i – валентність іонів; K – константа; ДР – добуток розчинності солі (термодинамічна константа, яка залежить тільки від температури). Користуючись формулою (5), можна теоретично розрахувати параметри виведення з розчину будь-якої солі за умов, коли залишкова концентрація цієї солі в розчині буде мінімальною.

Наприклад, для $Mg(OH)_2$ з (5)

$$f_{Mg} [Mg^{2+}] f_{OH}^2 [OH^-]^2 = \text{ДР}_{Mg(OH)_2}, \quad (9)$$

враховуючи, що

$$f_{OH} [OH^-] = \frac{K_w}{f_H [H^+]}, \quad (10)$$

та $f_H [H^+] = -\text{pH}$, де K_w – іонний добуток води та, логарифмуючи обидві частини формули (9) з врахуванням формули (6):

$$\text{pH}_S = \text{p}K_w - 0,5\text{p}ДР_{Mg(OH)_2} - 0,5 \lg [Mg^{2+}] + \frac{\mu^{0,5}}{1 + 1,5\mu^{0,5}}, \quad (11)$$

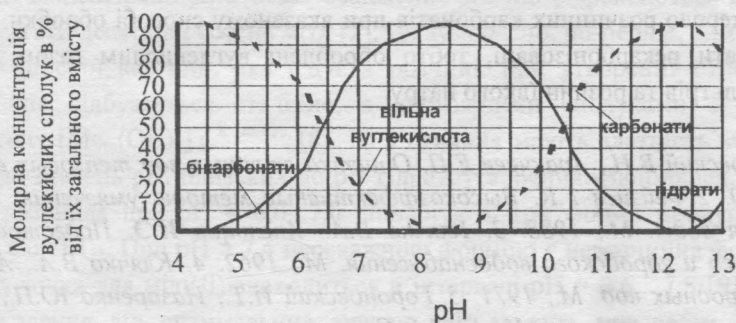
де $\text{p}K_w = -\lg K_w$, $\text{p}ДР_{Mg(OH)_2} = -\lg \text{ДР}_{Mg(OH)_2}$.

Знаючи загальний солевміст води та концентрацію іонів магнію $[Mg^{2+}]$ в г-іон/л, за формулами (7), (8), (11) можна визначити pH_S розчину, при якому вміст розчиненого

$Mg(OH)_2$ буде мінімальним. Значення pK_w та $pDP_{Mg(OH)_2}$ є табличними даними і наведені в довідниках, наприклад [5]. Для високомінералізованих стоків значення pH_S сягає 11,0-11,2. Слід зауважити, що при таких значеннях pH_S процес сягає рівноваги дуже довго, на практиці для задовільної швидкості реакції значення pH_S підвищують на $\Delta pH_S = 0,5-0,8$ [3]. Отже, осадження магнію із стоків слід проводити при $pH = 11,5-12,0$.

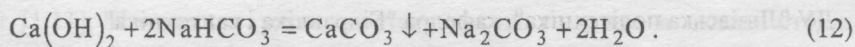
Аналогічно встановлюється оптимальне значення pH для осадження кальцію у вигляді $CaCO_3$. Розрахунки свідчать, що це значення лежить в межах 9,5-10,0, при чому із підвищенням pH розчинність $CaCO_3$ різко збільшується. Як видно, оптимальні значення pH для максимально можливого видалення магнію та кальцію не збігаються.

Очевидно, що пом'якшення стоків в одному апараті не призведе до максимально можливого виведення солей твердості із стоків. На практиці, як правило, видалення іонів магнію із стоків проводять шляхом обробки стоків розчином вапна при $pH=11,5-12,0$. В цьому випадку подальша обробка стоків в іншому апараті розчином соди також не забезпечить оптимального значення pH , оскільки pH розчину соди знаходиться в межах 11,5-12,0 [4] (див. рисунок).



Графік співвідношення концентрації вугільної кислоти, бікарбонатної, карбонатної і гідратної лужності залежно від pH води

Зниження pH до оптимального для видалення іонів кальцію значення (9,5-10,0) можна досягти при обробці стоків сумішшю карбонатів і бікарбонатів. Надлишкова гідратна лужність стоків після обробки розчином вапна при цьому буде зв'язуватись іонами HCO_3^- реакцією



Перевірка наведених вище теоретичних припущень проводилась на установці, що складалась із скляного реактора з мішалкою та сорочкою, в яку подавалась вода від термостату. Температура розчину в реакторі контролювалась лабораторним термометром, pH розчину – лабораторним pH -метром. Готувався імітат “твердих” стоків (подібний до нейтралізованих кислих стоків Н-катіонітних фільтрів Добротвірської ТЕС) складом (мг-екв/л): Ca^{2+} – 31; Mg^{2+} – 80; Na^+ – 40,5; SO_4^{2-} – 152; $pH = 6,5$. Пом'якшення “твердих” стоків досліджувався при сумісній і роздільній обробці вапном, содою і вуглекислим газом.

При спільній обробці стоки оброблялися 5 % розчином вапна, одночасно рееструвалось значення рН, концентрація іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в розчині. При рН = 11,5 вміст іонів Mg^{2+} дорівнював нулю, а концентрація іонів Ca^{2+} зросла до 40,3 мг-екв/л. Після цього до стоків додавався розчин соди з рН = 11,8. При температурі 40 °С (умови вапнування води на ТЕС) кальцієва твердість становить 0,6 мг-екв/л при нульовій магнієвій.

При роздільній обробці стоків, після обробки "твердих" стоків вапном при рН = 11,5, осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$ видалявся з реактора, а у розчин, що залишився, додавався розчин соди з одночасним продуванням вуглекислим газом. При рН = 9,5 концентрація Ca^{2+} знижувалась до 0,3-0,35 мг-екв/л. Слід зауважити, що таку залишкову твердість можна отримати лише при підігріванні стоків до 80-90 °С [6], ми ж досягли таких результатів при температурі 40 °С.

Висновки. 1. При роздільній обробці "твердих" стоків вапном, содою та вуглекислим газом можна отримати розчин із залишковою твердістю 0,3-0,35 мг-екв/л при температурі 35-40 °С, що забезпечує значну економію тепла при обробці стоків.

2. Як джерело розчинних карбонатів при вказаному способі обробки стоків можна використовувати рекарбонізовані, тобто оброблені вуглекислим газом, лужні стоки аніонітних фільтрів та розчин їдкого натру.

1. Покровский В.Н., Аракчеев Е.П. *Очистка сточных вод тепловых электростанций.* М., 1980. 2. Фейзиев Г.К. *Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды.* М., 1988. 3. Клячко В.А., Апельцин И.Э. *Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения.* М., 1962. 4. Клячко В.А., Апельцин И.Э. *Очистка природных вод.* М., 1971. 5. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. *Краткий справочник по химии.* К., 1987. 6. *Справочник химика-энергетика: Т.2.* М., 1958.

УДК 628.54

ДО МОДЕЛЮВАННЯ ЯКІСНОГО ТА КІЛЬКІСНОГО СКЛАДУ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

© Регуш А.Я., Тихонова І.А., 1999

ДУ "Львівська політехніка", кафедра "Гідравліка і сантехніка"

In work some features of clearing of waste water galvanic of manufacture from ions of heavy metals are considered. The influence of initial concentration presence of organic substances and other on removal of heavy metal hydroxides is specified.

Традиційним методом очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів (ІВМ) є переведення їх у нерозчинні сполуки з наступним розділенням твердої та рідкої фаз [1]. У випадку досягнення значень добутку розчинності (ДР утворених з'єднань (переважно гідроксидів) забезпечуються граничнодопустимі концентрації (ГДК) важких металів $10^{-1} \dots 10^{-2}$ мг/л [2].