

前 言

离子交换树脂是电力行业水处理系统使用广泛、投资大的重要材料之一。离子交换树脂性能的好坏，直接影响除盐设备出水品质及运行的经济性，影响热力设备的安全运行，已引起广泛重视。因此，为了安全生产，如何及时将旧树脂报废又不至于造成浪费就成为广大水处理用户十分关心的问题。本标准的制订对电力生产的安全经济运行，有着重要意义。

本标准首次提出了用工作交换容量下降率、强型基团容量下降率、含水率、圆球率、有机物含量、铁含量等指标作为判断 201×7 强碱性阴离子交换树脂报废的技术指标，同时提出了经济性比较的方法，规定了报废规则和树脂性能的测定方法。

本标准的附录 A、附录 B 是规范性附录。

本标准的附录 C 是资料性附录。

本标准由电力行业电厂化学标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位：国家电力公司热工研究院。

本标准主要起草人：崔焕芳、王广珠、邵林、吴文、彭章华。

本标准委托国家电力公司热工研究院负责解释。

火力发电厂水处理用 201×7 强碱性阴离子交换树脂报废标准

1 范围

本标准规定了火力发电厂水处理用 201×7 强碱性阴离子交换树脂报废指标。

本标准适用于火力发电厂水处理强碱性阴离子交换器用 201×7 强碱性阴离子交换树脂报废的判断，其他离子交换器中 201×7 强碱性阴离子交换树脂报废的判断可参照本标准。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

- GB/T 5757—1986 离子交换树脂含水量测定方法
- GB/T 5760—2000 氢氧型阴离子交换树脂交换容量测定方法
- DL/T 519—1993 火力发电厂水处理用离子交换树脂验收标准
- DL/T 673—1999 火力发电厂水处理用 001×7 强酸性阳离子交换树脂报废标准
- DL/T 772—2001 火力发电厂水处理用离子交换树脂标准工作交换容量测定方法
- 火力发电厂水、汽试验方法 SS-30-3-1984 化学耗氧量的测定（高锰酸钾法）
- 水利电力部（84）水电电生字第 52 号

3 术语

下列术语适用于本标准。

3.1 报废 scrapping

当离子交换树脂性能劣化到一定程度时，继续使用会造成出水水质恶化、运行费用加大，这时树脂不再被使用而报废。

3.2 回收年限 cost recovery years

更换新的离子交换树脂所需的费用与更换后一年内减少的运行费用的比值称为回收年限。

4 报废指标

当 201×7 强碱性阴离子交换树脂的技术、经济指标达到表 1、表 2 中的规定值时，应予以报废。

表 1 水处理用 201×7 强碱性阴离子交换树脂报废的技术指标

项 目 名 称	指 标 值	说 明
工作交换容量下降率 (%)	≥16	与新树脂相比较
强型基团容量下降率 (%)	≥50	与新树脂相比较
含 水 率 (%)	≤40	氯 型
圆 球 率 (%)	≤80	按 7.4.3 的规定
有机物含量 (COD) _{Mn} (mg/L)	≥2500	参见附录 C
铁 含 量 (mg/kg)	≥6000	按 7.4.2 的规定

表 2 水处理用 201×7 强碱性阴离子交换树脂报废的经济指标

项 目 名 称	指 标 值	说 明
回收年限 (Y)	≤3	回收年限 3~4 时, 应酌情处理, 按 7.4.4.2 规定

5 试验方法

5.1 含水率的测定

5.1.1 样品的制备 按照附录 A 规定的方法进行。

5.1.2 测定 按照 GB/T 5757—1986 中 3.3~4 规定的方法进行。

5.2 强型基团含量的测定

5.2.1 样品的制备 按照附录 B 规定的方法进行。

5.2.2 测定 按照 GB/T 5760—2000 中 8.2、9.2 规定的方法进行

5.3 有机物含量的测定 按照附录 C 规定的方法进行。

5.4 含铁量的测定 按照 DL/T 673—1999 中附录 C 规定的方法进行。

5.5 圆球率的测定 按照 DL/T 519—1993 附录 F 中, F4.1、F4.4~F4.6、F5 规定的方法进行。

6 回收年限计算方法

6.1 工作交换容量下降率的计算

6.1.1 当用户有可比较的工作交换容量数据, 可将其用于计算工作交换容量下降率。

6.1.2 工作交换容量的测定:

a) 用内径为 $25\text{mm} \pm 2\text{mm}$, 长约 1500mm 的有机玻璃交换柱, 保证再生后树脂层高度 $75\text{cm} \pm 5\text{cm}$, 按实际运行工况测定工作交换容量;

b) 按照 DL/T 772 规定的方法测定标准工作交换容量, 得出工作交换容量下降率。

6.1.3 鉴于离子交换树脂工作交换容量测定工作比较复杂, 也可根据其理化性能及污染情况, 参照下述回归公式, 推算出工作交换容量下降率。

6.1.3.1 用强型基团容量的下降率计算工作交换容量下降率:

$$\Delta q_s = 1.534 \times 10^{-4} S^3 - 1.579 \times 10^{-2} S^2 + 0.730 S - 0.342 \quad (1)$$

式中: S ——树脂强型基团容量的下降率, %; Δq_s ——工作交换容量下降率, %。

6.1.3.2 用含水率计算工作交换容量下降率:

$$\Delta q_x = -8.047 \times 10^{-3} X^3 + 0.916 X^2 - 35.456 X + 483.385 \quad (2)$$

式中: X ——树脂的含水率, %; Δq_x ——工作交换容量下降率, %。

6.1.3.3 用树脂中铁含量计算工作交换容量下降率:

$$\Delta q_f = -0.630 + 2.845 \times 10^{-3} W_{Fe} \quad (3)$$

式中: W_{Fe} ——树脂(湿)中含铁量, mg/kg ; Δq_f ——树脂工作交换容量下降率, %。6.1.4 比较 Δq_s 、 Δq_x 、 Δq_f 、 Δq_c^* , 取其中最大值为 Δq , 用于计算回收年限。注: Δq_c 的计算见附录 C。

6.2 回收年限的计算

当树脂工作交换容量下降后, 系统采用增加再生次数的办法, 以满足供水要求, 回收年限 Y 按下式计算:

$$Y = \frac{V \cdot \rho \cdot R_0 \cdot b(1 - \Delta q)m_i}{a \cdot \Delta q \cdot p(j \cdot m_j + s \cdot m_s \cdot z)} \quad (5)$$

式中:

V ——树脂的体积, m^3 ;

ρ ——树脂的视密度, t/m^3 ;

R_0 ——树脂的价格, 元/ t ;

a ——调试后设定的正常运行时年制水量, t/a ;

b ——调试后设定的正常运行时周期制水量, $\text{t}/\text{周}$;

p ——每次再生的用碱量 (以 100% 浓度计), $\text{t}/\text{周}$;

s ——酸的价格 (以 100% 浓度计), 元/ t ;

j ——碱的价格 (以 100% 浓度计), 元/ t ;

z ——再生废水处理系数, 即实际处理的再生废水量与全部的再生废水量之比;

m_s ——酸的摩尔质量, g/mol ;

m_j ——碱的摩尔质量, g/mol 。

Δq ——工作交换容量下降率, %。

7 判断 201×7 强碱性阴离子交换树脂报废规则

7.1 在现场运行中出现以下情况之一时, 应取样分析。

- 进水水质没有明显变化、设备中树脂量没有明显减少、再生水平及运行工况没有改变的前提下, 连续 3~5 周期制水时间减少 10% 以上, 经过复苏处理后其制水时间仍不能恢复到调试后设定的制水量的 90% 以上;
- 现场运行中连续 3~5 周期最大出力达不到设计要求, 或设备运行阻力增加, 出水流量达不到调试后设定流量的 70%, 通过大反洗后, 出水流量仍达不到调试后设定流量的 80% 以上。

7.2 取样方法按照 DL/T673—1999 中附录 A 规定的方法进行。

7.3 检测项目:

7.3.1 若周期制水量达不到设计要求, 则测定项目为工作交换容量下降率、强型基团容量下降率、含水率、铁含量及有机物含量。

7.3.2 若周期最大出力达不到设计要求, 测定项目为圆球率。

7.4 报废规则。按照下述程序进行判断, 直至判断结果为报废时为止。

7.4.1 如果树脂的工作交换容量下降率、强型基团容量下降率、含水率中任一项达到表 1 指标值时, 即可判断该树脂报废。

7.4.2 在现场运行中, 如果确定树脂已被污染, 应及时复苏。经复苏后, 若运行中仍发现树脂中铁含量或有机物含量达到表 1 指标值时, 即可判断该树脂报废。

7.4.3 当圆球率达到表 1 指标值时, 对设备内树脂进行反洗, 从上至下, 逐层取样, 每层高度 10cm~20cm。若该层树脂圆球率达到表 1 指标值时, 即报废该层及该层以上各层树脂, 直到取样层树脂的圆球率大于表 1 指标值为止。

7.4.4 根据工作交换容量下降率, 结合当地酸、碱及树脂价格, 计算回收年限 Y , 对照表 2 进行判断。

7.4.4.1 为使经济比较合理, 应该具有离子交换器调试后设定的各种参数。若进水水质、运行工况有较大变动, 应有变动后的调试结果。

7.4.4.2 若回收年限处于 3~4 之间, 应根据以后可能发生的水处理系统的改造、新型离子交换树脂的出现、水处理系统的负荷变动等各种因素酌情处理。

7.5 采集样品的标志、贮存:

7.5.1 标志。每一采集样品的包装件上应有清晰、牢固的标志。标志的内容有：单位名称、样品名称、树脂牌号、生产厂名、开始使用时间、设备名称、设备编号、取样日期、取样人签名。

7.5.2 贮存。采集的样品应包装在密封的广口瓶中，贮存过程中应避免受冻，不使树脂失去内部水分，至少保存至下一次采样后。

附录 A
(规范性附录)

使用过的强碱性阴离子交换树脂氯型样品的制备

A.1 适用范围

本方法适用于水处理中使用过的强碱性阴离子交换树脂。

A.2 装置

见 DL/T673—1999 附录 B 中图 B1 所示。

A.3 试剂和溶液

A.3.1 氯化钠溶液： $c(\text{NaCl}) = 1\text{mol/L}$ ，称取 58.5g 分析纯氯化钠（符合 GB/T1266 要求），溶于 200ml 纯水中，溶解后稀释至 1000ml；

A.3.2 硝酸银溶液（5%）：将 5g 分析纯硝酸银（符合 GB/T670 要求）溶于少量纯水中，溶解后稀释至 100ml，摇匀，储存于棕色瓶中；

A.3.3 纯水：电导率（25℃） $\leq 3\mu\text{S/cm}$ 。

A.4 样品的制备

A.4.1 用量筒量取 20ml 的 201×7 离子交换树脂，置于反洗用的有机玻璃交换柱中，除去树脂层中气泡，排水至液面高出树脂层 2cm；

A.4.2 用自来水反洗，树脂层展开率 50%～100%，至出水清亮为止；

A.4.3 在预处理用的有机玻璃交换柱中加入纯水，水位高 5cm，将反洗后的树脂转移至预处理用的交换柱中，保证树脂层中无气泡，排水至液面高出树脂层 2cm；

A.4.4 在分液漏斗中加入 1mol/L 氯化钠溶液 600ml，自上而下流过树脂层，流量 10ml/min；

A.4.5 用纯水洗涤分液漏斗及交换柱管壁，至少三次；

A.4.6 用纯水洗涤树脂层，流量 10ml/min，直至 10ml 洗涤液中加入 2 滴 5% 硝酸银溶液不出现混浊为止，将交换柱中树脂转移至干净的玻璃瓶中备用。

附录 B

(规范性附录)

使用过的强碱性阴离子交换树脂氢氧型样品的制备

B.1 适用范围

本方法适用于水处理使用过的强碱性阴离子交换树脂。

B.2 设备

见 DL/T673—1999 附录 B 中图 B1 所示

B.3 试剂和溶液

B.3.1 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$ 称取 40.0g 分析纯氢氧化钠溶于 200ml 纯水中，溶解后用纯水稀释至 1 升。

B.3.2 酚酞指示剂 (1%)：按 GB/T603 配制。

B.3.3 纯水 电导率 (25℃) $\leq 3\mu\text{S/cm}$ 。

B.4 样品的制备

B.4.1 用量筒量取 201×7 离子交换树脂 20ml，置于反洗用交换柱中，除去树脂层中气泡，排水至液面高出树脂层 2cm；

B.4.2 用自来水反洗，树脂层展开率 50%~100%，至出水清亮为止；

B.4.3 在预处理用的交换柱中加入纯水，水位高 5cm，将反洗后的树脂转移至预处理交换柱中，保证树脂层中无气泡，排水至液面高出树脂层 2cm；

B.4.4 在分液漏斗中分次加入 1mol/L 氢氧化钠溶液 600ml，自上而下流过树脂层，流量 10ml/min；

B.4.5 用纯水洗涤分液漏斗及交换柱管壁，至少三次；

B.4.6 用纯水洗涤树脂层，流量 10ml/min，直至在 2ml~3ml 洗涤液中加入 2 滴 1% 酚酞指示剂，不出现红色为止。

B.4.7 按照 GB/T5757 除去树脂的外部水分，将树脂置于干燥的称量瓶中备用。

附录 C

(资料性附录)

使用过的树脂中有机物含量的测定

C.1 适用范围

本方法适用于火力发电厂水处理使用过的离子交换树脂。

C.2 仪器与设备

按 DL/T673 附录 B 中图 B1;

火力发电厂水、汽试验方法 SS-30-3-84 化学耗氧量的测定 (高锰酸钾法)。

C.3 试剂及其配制

按火力发电厂水、汽试验方法 SS-30-3-84 化学耗氧量的测定 (高锰酸钾法)。

C.3.1 10%氢氧化钠+2%氯化钠溶液。

C.4 树脂中有机物含量的测定

C.4.1 取样脂样品 60ml 置于反洗用有机玻璃交换柱中,用自来水反洗,充分展开,直到流出液清亮为止。

C.4.2 量取反洗后的树脂 50ml,用纯水漂洗 3 次,再用 10%氢氧化钠+2%氯化钠溶液 100ml 将树脂转移至 250ml 的烧杯中浸泡,温度 $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 3h 更换一次溶液,共更换 3~5 次。将浸泡液全部收集于一容量瓶中,蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

C.4.3 取适量(一般情况下,取样量为 2ml~10ml)浸泡液于 250ml 三角瓶中,用蒸馏水稀释至 100ml。

C.4.4 加入 10%氢氧化钠溶液 2ml 和 0.01mol/L 高锰酸钾标准溶液 10ml,在沸腾水浴锅内加热 30min (水浴锅内水位一定要超过三角瓶中液面)。

C.4.5 迅速加入 (1+3) 硫酸溶液 10ml 及 0.01mol/L 草酸标准溶液 10.00ml,此时溶液应退色。

C.4.6 继续用 0.01mol/L 高锰酸钾标准溶液滴定至微红色,并经 1min 不消失为止。记录高锰酸钾标准溶液两次总消耗量为 a_1 。

C.4.7 另取 100ml 蒸馏水进行空白试验,记录空白试验时 0.01mol/L 高锰酸钾标准溶液两次总消耗量为 a_2 。

树脂中化学耗氧量 $(\text{COD})_{\text{Mn}}$ 的数值 (mg/L) 计算:

$$\begin{aligned} (\text{COD})_{\text{Mn}} &= \frac{[(N_1 \cdot a_1 - N_2 \cdot b) - (N_1 \cdot a_2 - N_2 \cdot b)] \times 8 \times V_0}{V \cdot V_R} \times 1000 \\ &= \frac{N_1 \cdot (a_1 - a_2) \cdot V_0 \times 8000}{V \cdot V_R} \end{aligned}$$

式中: a_2 ——空白试验所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积, ml;

N_1 、 N_2 ——分别为高锰酸钾标准溶液、草酸标准溶液的浓度, mol/L;

a_1 、 b ——分别为测定浸泡液时所消耗的高锰酸钾标准溶液、草酸标准溶液的体积, ml;

8——氧 $\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right)$ 的摩尔质量, g/mol;

V ——滴定时所取浸泡液的体积, ml;

V_0 ——浸泡液的总体积, L;

V_R ——树脂的体积, L。

C.5 树脂中有机物含量与工作交换容量下降率的关系

C.5.1 工作交换容量的测定

用内径为 $25\text{mm} \pm 2\text{mm}$ ，长约 1500mm 的有机玻璃交换柱，保证再生后树脂层高度 $75\text{cm} \pm 5\text{cm}$ ，按照 DL/T772 标准进行测定。

C.5.2 有机物含量与工作交换容量下降率的关系

$$\Delta q_c = 3.862 \times 10^{-11} C^3 - 8.621 \times 10^{-7} C^2 + 8.435 \times 10^{-3} C - 0.1581$$

式中：C——树脂中有机物含量 $(\text{COD})_{\text{Mn}}$ ， mg/L ；

Δq_c ——工作交换容量下降率，%。

C.5.3 通过公式（4）推算出的工作交换容量下降率 Δq_c 可参考用于回收年限的计算。
