

УДК 504.064.47

DOI: 10.15372/KhUR20170409

Способ дегидратации, формования и переработки шламов тепловых электростанций

И. В. НИКОЛАЕНКО

Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: nikolaenko@ihim.uran.ru

(Поступила 17.03.17)

Аннотация

Рассмотрен простой и эффективный способ дегидратации на шламах химводоочистки ТЭС г. Сургут, с использованием в качестве добавки порошкообразного водорастворимого высокомолекулярного полимера – Na-КМЦ. Интегральная потеря массы и объема образцов при использовании данного метода варьирует в пределах 70–80 % в течение 10–15 сут. Установлено, что для получения плотных образцов ровной формы оптимальное количество вводимой связки составляет 3–5 % от массы исходного образца. Приведены данные по морфологии, структуре, фазовому составу и размеру частиц в исходном и конечных продуктах, а также в процессе дегидратации шлама. Зафиксированы изменения поверхности шлама при взаимодействии с Na-КМЦ с формированием частиц гидроалюминатов, гидросульфоалюминатов и гидросульфоалюмоферритов с размером менее 300 нм. При более детальном изучении установлено, что частицы формируют первичный алюмоферритный каркас твердеющей системы из коагуляционных и кристаллизационных структур.

Благодаря формированию пространственного каркаса из наночастиц гидроксидов алюминия и железа во время процессов дегидратации и связывания предлагается утилизировать сухой продукт в строительной промышленности в качестве добавки для производства цементов, пеноблоков, пенобетонов, в строительных растворах или в производстве штукатурных растворов. Присутствие небольшого количества связки Na-КМЦ будет вносить положительный вклад, потому что при производстве строительных материалов ее вводят для сокращения времени схватывания. Полученные результаты открывают перспективы для решения вопросов экологического плана, связанных с освобождением переполненных шламоотстойников ТЭС.

Ключевые слова: шламы ТЭС, высокомолекулярный полимер, дегидратация, микроструктура, алюмоферритный каркас

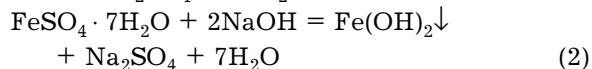
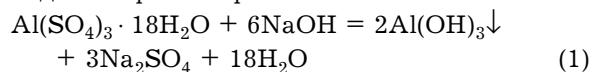
ВВЕДЕНИЕ

Длительное и активное использование одного из основных промышленных источников загрязнения окружающей среды – тепловых электростанций (ТЭС) – привело к обострению экологической обстановки на планете. Три основных источника загрязнения ТЭС – это дымовые газы, тепловое загрязнение и сточные воды. Дымовые газы проходят полную очистку, но даже оставшийся 1 % крайне негативно влияет на окружающую среду. Термо, которое не использовалось в цикле ТЭС,

удаляется через градирню или пруд-охладитель в атмосферу, в результате чего в этом месте изменяются климатические условия. Третий вид загрязнений обусловлен накоплением загрязняющих компонентов в шламоотстойниках после химической очистки воды, образованием обширных площадей и объемов отложений, которые окисляются и распространяются на поверхности земли под воздействием воды и воздуха. Для примера, только на северной стороне при ТЭС г. Сургут объемы непереработанного шлама в двух шламоотстойниках составляют 36 тыс. м³ (по 18 тыс.

m^3 в каждом). Таким образом, шлам – один из объемных неликвидных продуктов работы ТЭС, состав которого зависит от применяемого на ТЭС топлива и вида реагентов, используемых при химической очистке воды.

Для ускорения процессов осаждения, осветления и нейтрализации кислых сточных вод ТЭС, содержащих ионы тяжелых металлов, в качестве коагулянтов чаще всего используют сульфаты алюминия и железа. Принцип коагуляции – один из распространенных методов химической очистки технических вод [1–5]. В результате обработки воды формируются коллоидные осадки гидроксидов алюминия и железа, которые захватывают с собой из воды соли тяжелых металлов, фтор, мышьяк, фенол, ванадий и прочие примеси:



Осаждение трудно растворимых соединений может занимать продолжительное время и протекать неполностью из-за образования коллоидных растворов. По этой причине для продолжения процесса нейтрализации и для отделения осадков гидроксидов тяжелых металлов используют отстойники, где в огромных количествах накапливается шлам химводоочистки.

В настоящее время совершенствуются способы переработки и технологии обезвреживания сбросных вод гидрозолоудаления ТЭС, однако основное внимание уделяется процессу освобождения переполненных шламоотстойников, которые занимают огромные территории, и поиску новых путей утилизации шлама в строительной или иной промышленности. Для освобождения заполненных шламоотстойников используют метод [6], который предполагает введение в осадок водной композиции, содержащей водорастворимый высокомолекулярный полиэтиленоксид, диспергатор (соль щелочных и щелочноземельных металлов), катионный электролит и активатор (многоатомный спирт), при этом влажность осадка за 12 сут достигает 68 %. Водная композиция готовится заранее и доставляется в полиэтиленовых емкостях в виде 25 % геля; необходимую концентрацию получают непосредственно перед использованием, в специальных емкостях, оснащенных трубопроводом подачи

раствора к смесителю. Этот способ позволяет интенсифицировать процесс обезвоживания осадка, однако обладает целым рядом недостатков: 1) для его реализации необходимы большие территории (иловые площадки); 2) конечный продукт невозможно получать в сухом товарном виде; 3) технология переработки достаточно сложная, поскольку предполагает использование заранее подготовленных растворов определенной концентрации.

Также применяется способ обработки осадка, который включает введение в него смеси сополимера акриламида с мономером, содержащим четвертичный атом азота, и полимера на основе амида акриловой кислоты, взятых в количестве (по массе) от 3 : 1 до 1 : 1; последующее отделение твердой фазы осадка с помощью камерного фильтр-пресса, при этом средняя влажность осадка составляет 76.9 % [7]. Сложность данного способа обусловлена использованием водной смеси двух полимеров при определенном соотношении, а также необходимостью применения пресс-фильтра для получения сухого продукта. Используемые методы сложны и характеризуются низкой производительностью по переработке шлама.

В данной работе предложен достаточно простой и доступный способ для переработки шлама и освобождения шламоотстойников путем введения в него сухого порошка водорастворимого высокомолекулярного полимера [8]. В качестве полимера используется порошкообразная натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Влажный шлам переводится в сухой твердый плотный материал с потерей в массе и объеме до 80 мас. %. Полученный сухой продукт может далее транспортироваться для утилизации и переработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбраны шламы химводоочистки и умягчения воды ТЭС г. Сургут (Тюменская обл.) (ГРЭС-1) следующего состава, мас. %: гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ 60, гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 15, песок 2.5, органика природного происхождения 2.5, свободная вода 20, согласно паспорту опасного отхода от 23 сентября 2009 г. (рис. 1, а). Состав исходного шлама уточняли при помо-

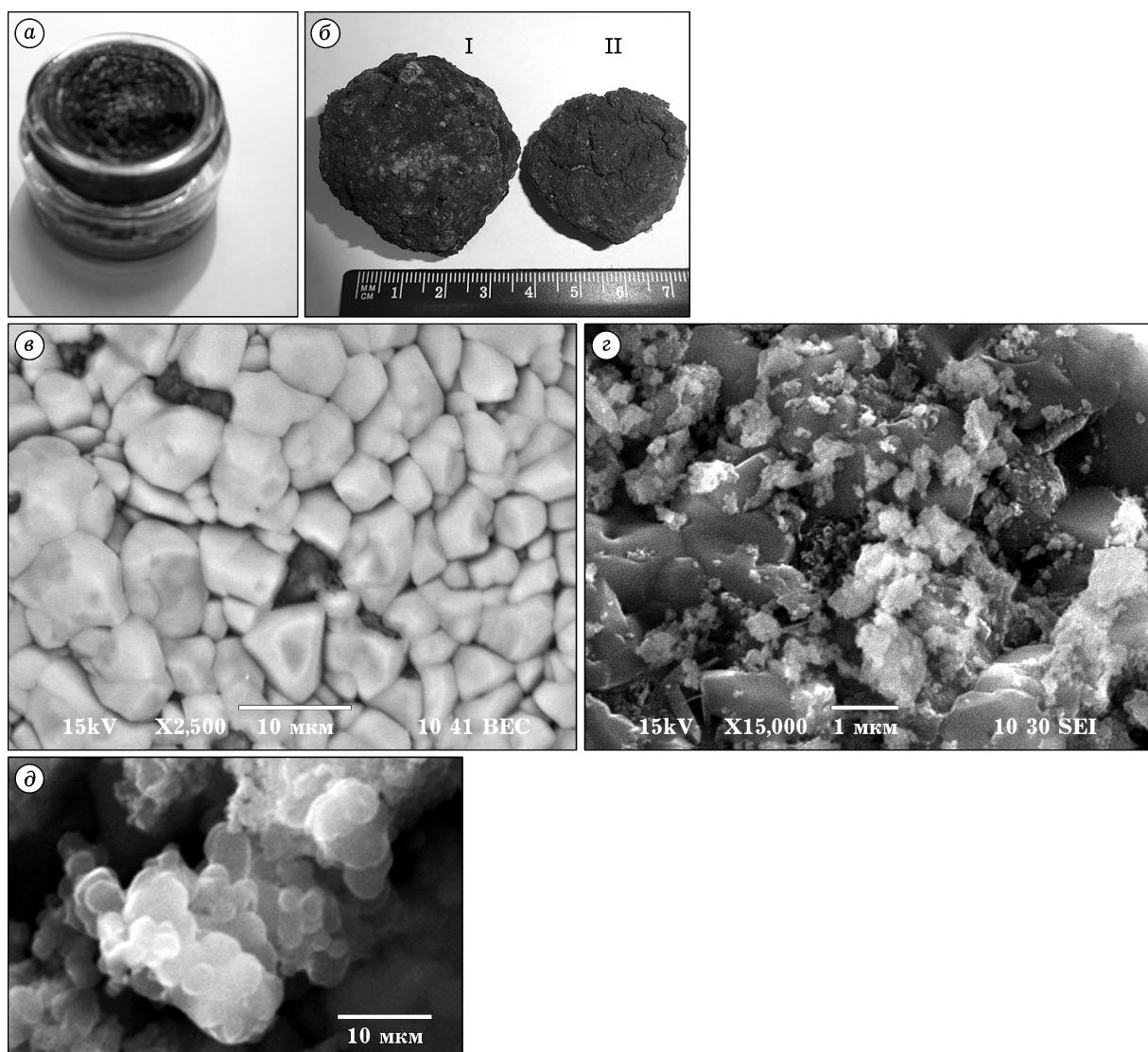


Рис. 1. Электронные изображения: а – исходный образец шлама ТЭС с содержанием влаги до 80 %; б – общий вид образцов шлама (I – 2 % Na-КМЦ, воздушная сушка в течение 20 сут, $T_{комн}$; II – 17 % Na-КМЦ, 15 сут, $T_{комн}$); в – исходный шлам ТЭС, воздушная сушка в течение 5 сут при $T_{комн}$; г – образец с Na-КМЦ 5 %, воздушная сушка в течение 5 сут при $T_{комн}$; д – формирование аллюмоферритного каркаса из наночастиц.

ши масс-спектрометра с индуктивно связанный плазмой Elan 9000 (Perkin Elmer). В полуколичественном режиме TotalQant инструментальная относительная стандартная погрешность для примесных элементов составляет, как правило, $\pm 2 \%$.

Для обезвоживания шламов использовали натрий карбоксиметилцеллюлозу Na-КМЦ техническую (ТУ 2231-034-79249837-2006, ФКП «Комбинат “Каменский”»). Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы представляет собой аморфный, мелкозернистый или волокнистый порошкообразный материал белого

цвета с молекулярной массой $(30-25) \cdot 10^3$, растворимый в воде, с плотностью $1.59 \text{ г}/\text{см}^3$.

Исследования по обжигу проводили в лабораторной муфельной электропечи НТ 08/16 производства фирмы Nabertherm до температуры 900°C на воздухе, используя скорость нагрева и охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Образцы шлама исследовали на термоанализаторе Shimadzu DTG – 60/60 Н, на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 Aeolos[®], в котором реализована новая концепция капиллярного сопряжения с термогравиметром (ТГ) и приборами синхронного терми-

ческого анализа (СТА – одновременное измерение ТГ и ДСК).

Размер и морфологию частиц полученных образцов анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, оснащенного энергодисперсионным анализатором JED-2300. Фазовый состав образцов идентифицировали при помощи дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основную часть шлама составляет гидроксид алюминия (60 %), который формируется при нейтрализации кислых сточных вод первоначально в коллоидный раствор $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в виде объемного студенистого осадка белого цвета, практически не растворимого в воде и имеющего амфотерный характер (рис. 2, кривая 1). С течением времени, при длительном хранении в шламоотстой-

никах гидроксид алюминия под влиянием внешней среды изменяет свой амфотерный характер на слабокристаллическую структуру $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Присутствие гидроксида железа (15 %) придает шламу красный цвет, высокую дисперсность и способность к слеживанию и комкованию. Насыщенные водой осадки, полученные таким образом, плохо фильтруются (быстро забивают или “заливают” фильтры), медленно отстаиваются, легко взмучиваются при сливе воды после отстаивания. В последнем случае происходит “вторичное” загрязнение воды, поэтому такие осадки сложно освободить от воды [9].

Химический состав шлама ТЭС г. Сургут (табл. 1) уточняли при помощи масс-спектрометра с индуктивно связанный плазмой. Он согласуется с содержанием основных элементов техногенного отхода, согласно техническому паспорту. При помощи термоанализатора Shimadzu установлено, что исходный шлам

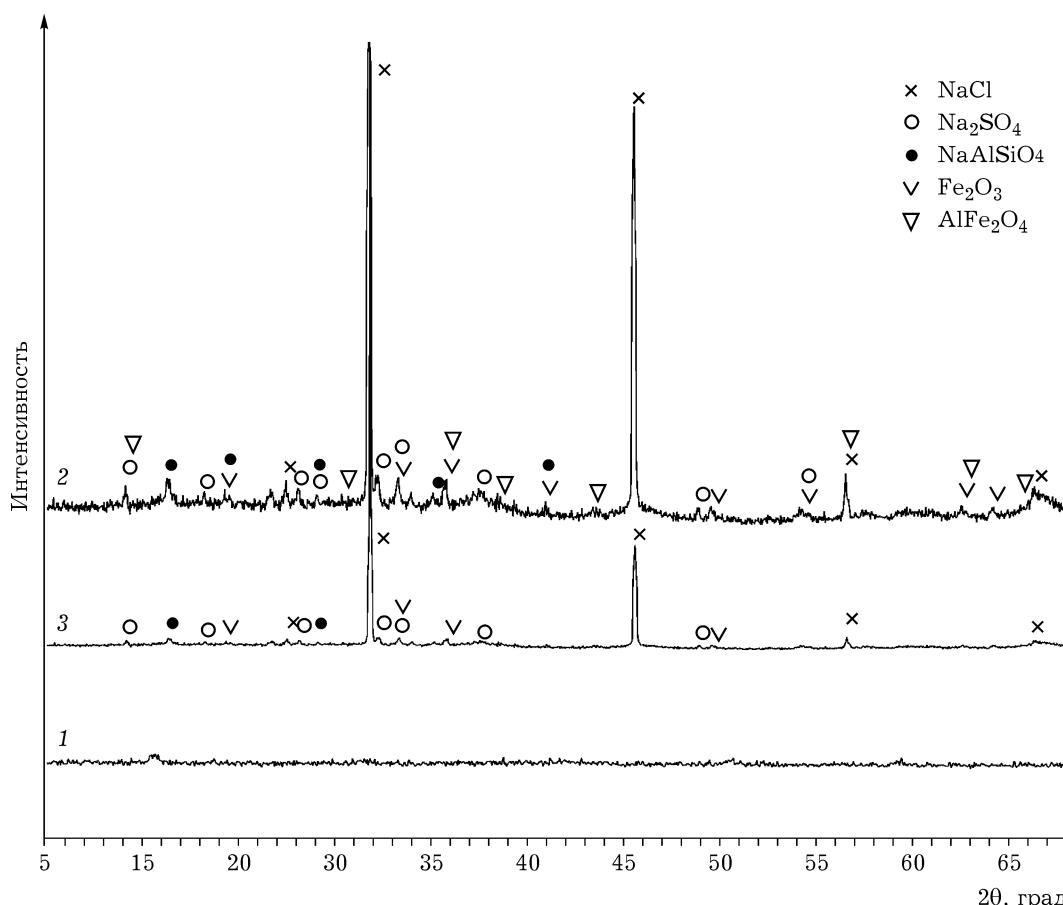


Рис. 2. Дифрактограммы процессов обезвоживания шламов ТЭС: 1 – исходный шлам ТЭС, воздушная сушка, $T_{\text{комн}}$; 2 – окалина, $T = 900^{\circ}\text{C}$, выдержка 60 мин; 3 – шлам ТЭС с 5 % Na-KМЦ, воздушная сушка в течение 15 сут при $T_{\text{комн}}$.

ТАБЛИЦА 1

Спектральный химический состав шлама ТЭС

Элементы	Содержание, мас. %	Элементы	Содержание, мас. %	Элементы	Содержание, мас. %
Al	2.5	P	<0.001	Ga	0.0003
Fe	1.2	K	<0.001	Ni	0.0002
Si	0.05	V	<0.001	Pb	0.0001
Na	0.04	As	<0.001	Nb	0.0001
Zn	0.04	Se	<0.001	La	0.0001
Mg	0.02	Br	<0.001	Li	0.0001
Mn	0.007	Mo	<0.001	Ca	0.0001
Cu	0.006	B	<0.001	Au	<0.0001
I	0.006	Ag	<0.001	Sb	<0.0001
Ba	0.0015	Ti	0.0009	In	<0.0001
Sr	0.001	Te	0.0009	Sn	<0.0001
Cr	0.001	Se	0.00025	U	<0.0001

содержит 78.67 % свободной и гидратированной влаги (рис. 3, а). Установлено, что в диапазоне температур 90–180 °C на кривой H_2O наблюдается резкий скачок вверх, связанный с выделением в газовую фазу водяных паров при испарении свободной воды, а далее от 200 до 350 °C происходит медленное удаление гидратированной влаги. Также в газовой фазе, помимо водяных паров, зафиксированы в небольших количествах CO_2 (при температурах 300–500 °C), N_2 и O_2 (до 400 °C), (см. рис. 3, б). Количество фазовый состав газа, согласно расчетам, следующий, мас. %: H_2O 92.30, CO_2 7.13, N_2 0.21, O_2 0.36. Полностью стабилизируется масса образца в диапазоне температур 500–600 °C.

Исследования по обжигу шлама на воздухе проводили в лабораторной муфельной электропечи НТ 08/16 производства фирмы Nabertherm в диапазоне температур 500–900 °C в течение 1 ч, используя скорость нагрева и охлаждения 10 °C/мин. После обжига получена окалина, фазовый состав которой изучен с помощью рентгенофазового анализа (см. рис. 2, б). Установлено, что после обжига на воздухе образец состоит из оксидов железа (076-4579) и алюмосиликата натрия ($NaAlSiO_4$, 052-1342), феррита алюминия ($AlFeO_4$, 089-7408) и сульфата Na_2SO_4 (074-2036). Масса окалины 8 % от исходной массы образца. Элементный химический состав образца следующий, мас. %: Al 56, Fe 18, Si 12,

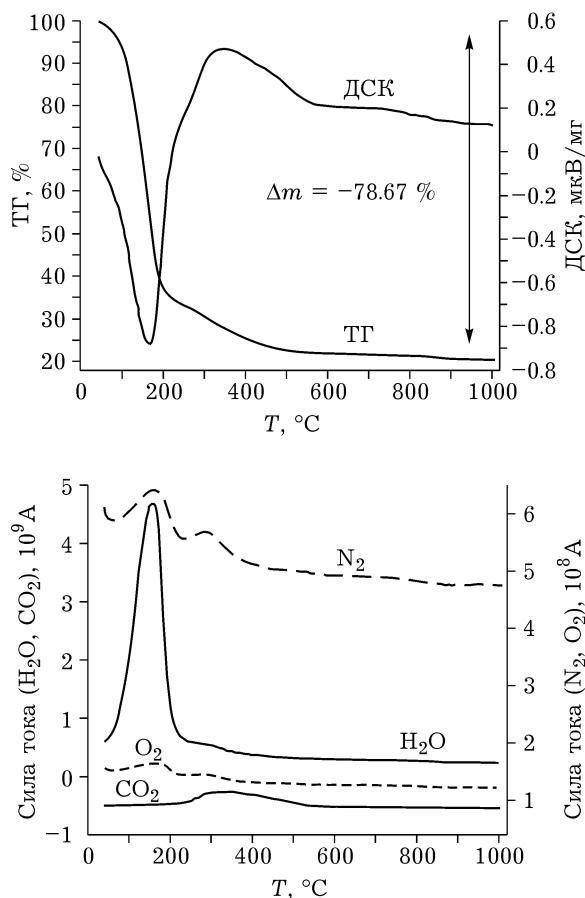


Рис. 3. Термический анализ газовой фазы образца шлама ТЭС.

Na 6, примесные фазы (содержащие S, Cl, K, Ca, P и пр.) 8. Таким образом, шламоотстойники можно освободить просто сжиганием шлама, и из 100 кг шлама останется 8 кг окалины,

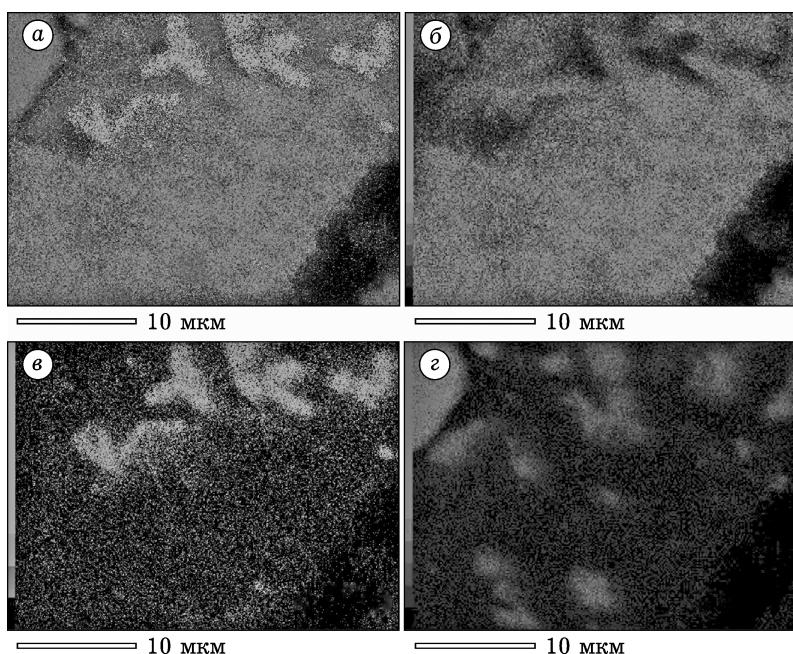


Рис. 4. Распределение на спектральной карте (а) основных компонентов Al (б), Fe (в), Cl (г) по образцу шлама.

а из 1 т – всего лишь 80 кг. Однако на спектральной карте распределения основных элементов по образцу (рис. 4), полученной при помощи энергодисперсионного анализа, помимо основных компонентов присутствует хлор. Он содержится в шламе в виде примесной органики природного происхождения в количестве до 2.5 % (хлоридов в исходном шламе – до 67 мг/дм³). Следовательно, при сжигании шлама будут образовываться диоксины [10–13], поскольку присутствие в техногенных отходах органики и хлора в любом виде при темпера-

турах сжигания выше 700 °С способствует их образованию. Для определения количества образующегося диоксина необходимо проводить химический анализ в специальных аккредитованных лабораториях. Кроме того, известно, что сжигание техногенных продуктов пагубно влияет на окружающую среду и последующие поколения человечества.

Как указывалось выше, чаще всего для связывания воды используют водорастворимые высокомолекулярные полимеры. В данной работе для обезвоживания и формования шла-

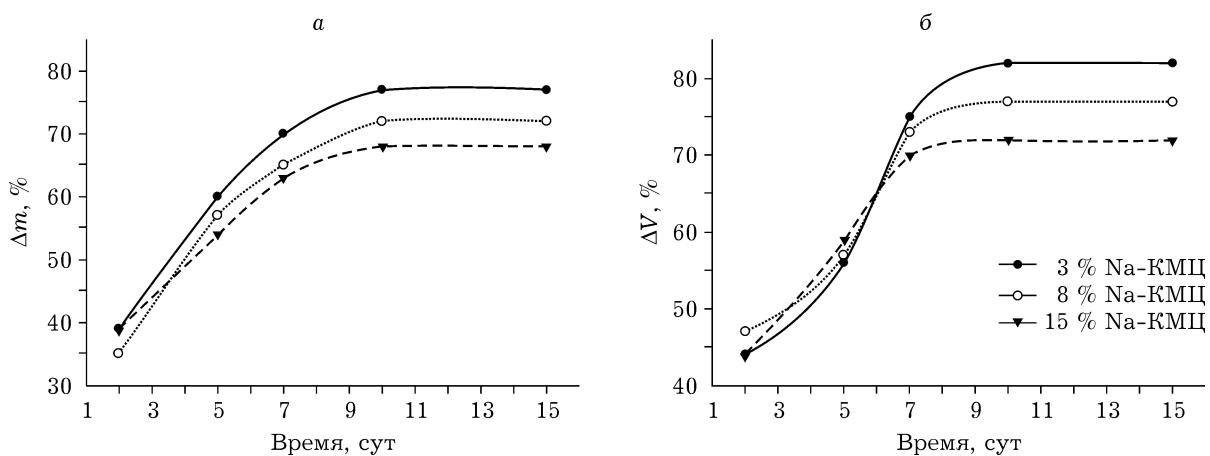


Рис. 5. Зависимость изменения массы (а) и объема (б) образцов от содержания Na-КМЦ и времени сушки.

ма использовали Na-КМЦ (натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы). На рис. 5 приведены зависимости изменения массы и объема образцов от количества вводимого полимера и времени сушки. Видно, что за 10–15 сут образцы полностью стабилизируются по массе и объему, при этом потери массы образца достигают 75 %, а объема образца – 80 %. Степень изменения вязкости и влажности образцов определяли в зависимости от времени сушки. В образцах, содержащих 0.02 г/см³ (3 мас. %) Na-КМЦ, после сушки концентрация полимера составляла 17 %. В образцах, содержащих 0.06 г/см³ (15 мас. %) Na-КМЦ, концентрация полимера после сушки составляла 35 %. Также установлено, что при использовании связки в количестве менее 3 % получаются более хрупкие и рыхлые образцы, которые требуют более длительного времени для связывания и полной дегидратации (см. рис. 1, б, I). В случае, если количество связующего превышает 15 %, время сушки сокращается от 2 до 5 сут, полученные образцы более плотные, но по размерам, уменьшению объема и массы они уступают образцам с 3 % содержанием Na-КМЦ и требуют повышенного расхода реагента (см. рис. 1, б, II). Как показали проведенные исследования, для проведения дегидратации и формования шламов оптимальное количество вводимой связки должно составлять 3–5 % от массы исходного шлама. С помощью РФА в процессе дегидратации образцов установлено, что в первую очередь начинают кристаллизоваться соли NaCl и Na₂SO₄. Далее зафиксировано начало формирования фаз оксида железа и алюмосиликата натрия (см. рис. 2, кривая 3). Таким образом, получен сухой плотный продукт, который преимущественно состоит из связанных твердых фаз шлама с потерей в массе и объеме до 70–80 % в течение 10–15 сут.

Использование сухого порошка гидрофильного высокомолекулярного полимера в качестве добавки позволяет быстро перевести пастообразную гидратированную суспензию в твердое и сухое состояние без применения дополнительного оборудования, например пресс-фильтров. Этот результат обусловлен растворением полимера во влаге шлама и интенсивным испарением воды сквозь полимерную

пленку. Процесс сопровождается химическим взаимодействием Na-КМЦ с водой по реакции

$$[C_6H_7O_2(OH)_{3-m}(CH_2CO_3Na)_m]_n + xH_2O = [C_6H_7O_2(OH)_{3-m}(CH_2CO_3Na)_m]_n \cdot xH_2O \quad (3)$$

Вязкость системы Na-КМЦ – xH₂O существенно зависит от величины *x*. Na-КМЦ способна за счет этого взаимодействия вытягивать значительное количество воды из внутренних слоев шлама и испарять ее в воздухе. Нам удалось зафиксировать изменения шлама при взаимодействии с Na-КМЦ. На рис. 1, в, г показана поверхность шлама без связки и с введенной связкой (10 %) соответственно. Оба образца подсушены на воздухе при комнатной температуре в течение 5 сут. Таким образом, полимер служит проводником, вытягивая воду из шлама и выводя ее в газовую фазу. В результате дегидратации, по мере медленного отверждения образцов шлама, образуется дисперсная система частиц, которая формирует пространственный каркас из коагуляционных и кристаллизационных структур (см. рис. 1, д). Весь процесс дегидратации, от исходного водосодержащего шлама до конечного обезвоженного сухого продукта, можно проследить на рис. 1. При более детальном изучении видны образующиеся низкоосновные гидроалюминаты, гидросульфоалюминаты, гидросульфоалюмоферриты и другие соединения с размером менее 300 нм. Формируемый первичный алюмоферритный каркас твердеющей системы позволит широко использовать высушенный продукт в строительной промышленности в качестве добавки для производства цементов, пеноблоков, пенобетонов, в строительных растворах или в производстве штукатурных растворов, поскольку благодаря алюмоферритному каркасу железобетонные изделия будут только упрочняться. Присутствие небольшого количества связки имеет положительный эффект, поскольку при производстве строительных материалов Na-КМЦ вводят с целью сокращения времени схватывания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый способ обезвоживания и связывания основных фаз шлама в сухой продукт, который можно далее транспортировать-

ся с целью его переработки и утилизации. Потери массы и объема полученного образца достигают 80 % от исходных показателей. Таким образом, реализация данного метода открывает перспективы по освобождению переполненных шламоотстойников при любой ТЭС, независимо от химического состава шлама.

Исследован состав исходного техногенного отхода – шлама ТЭС г. Сургут, изучено изменение его свойств, морфологии и структуры во время процессов дегидратации и формования. Установлено, что в ходе процесса дегидратации формируется алюмоферритный каркас на основе гидроксидов алюминия и железа. Намечены пути дальнейшей переработки шлама и его использования в строительной промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л.: Химия, 1987. 208 с.
- 2 Мартынова О. И. Коагулляция при водоподготовке. М., Л.: Госэнергоиздат, 1951. 76 с.
- 3 Шарифуллин В. Н., Шарифуллин А. В. // Хим. технология. 2004. № 8. С. 43–45.
- 4 Пилипенко А. Т., Фалендыш Н. Ф., Пархоменко Е. П. / / Химия и технология воды. 1982. Т. 4, № 2. С. 136–150.
- 5 Потанина В. А., Хачатуров А. А., Тонков Л. И. // Водоснабжение и санитарная техника. 2005. № 3. С. 36–39.
- 6 Пат. РФ № 2252195, 2005.
- 7 Пат. РФ № 2275339, 2006.
- 8 Пат. РФ № 2392234, 2010.
- 9 Кожинов В. Ф. Очистка питьевой и технической воды. М.: Стройиздат, 1971, 303 с.
- 10 Мурин М. Е., Бражник Н. П. // Военно-мед. журн. 2000. № 7. С. 18–24.
- 11 Бродский Е. С., Шелепчиков А. А., Шендерюк В. В., Бахолдина Л. П. Полихлорированные дibenзо-*p*-диоксины и дibenзофураны. М.: Медицина, 1993. 381 с.
- 12 Потапов А. И. // Здравоохранение Российской Федерации. 1999. № 4. С. 15–18.
- 13 Федоров Л. А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М. Наука, 1993. 266 с.