

УДК 546.41

¹*Т.И. Красненко, ²Т.П. Сирина, ²В.В. Викторов, ¹М.В. Ротермель, ²Г.В. Соловьев¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург²Челябинский государственный педагогический университет, Россия, г. Челябинск

*E-mail: krasnenko@ihim.uran.ru

Физико-химические свойства шламов химической очистки питательной воды котлоагрегатов и пути их использования

Водоподготовка на ТЭС – необходимый процесс работы теплоэлектростанции. На ТЭС при производстве электрической и тепловой энергии в результате подготовки больших объемов воды для восполнения потерь, связанных с отпуском технологического пара на производство, образуются значительные объемы отходов водоподготовки – шлама химической водоочистки (ХВО). В статье проведен анализ представительных проб шламов ХВО на ряде ТЭС.

Ключевые слова: ТЭС, шлам химической водоочистки, декарбонизация, феррит кальция, нейтрализация кислых стоков, кальцийсодержащие отходы теплоэлектростанций.

T.I. Krasnenko, T.P. Sirina, V.V. Viktorov, M.V. Rotermel, G.V. Solovyov

Physico-chemical properties of the sludge chemical treatment of boiler feed water and how to use them

Water treatment is a necessary process for TPP operation. At the production of electricity and heat as a result of the preparation of large amounts of water the sludge of chemical water treatment (WTCS) is formed.

Key words: Thermal power plants, chemical water treatment sludge, decarbonization, calcium ferrite, neutralization of acid waste, calcium-waste power plants.

Т.И. Красненко, Т.П. Сирина, В.В. Викторов, М.В. Ротермель, Г.В. Соловьев

Қазанагрегаттарындағы қоректік суды химиялық тазартудан алынған шламдардың физика-химиялық қасиеттері және оларды пайдалану жолдары

Жылу электростанцияларындағы суды дайындау керекті процесс. Жылу электростанцияларында электр тогын және жылу алу кезінде көп көлемді суды дайындау уақытында көп мөлшерде химиялық өндеу шламы пайда болады.

Түйін сөздер: жылу электростанциясы, химиялық су тазарту шламы, декарбонизация, кальций ферриті, қышқыл қалдықтарды бейтараптау, құрамында кальций бар жылу электростанциясының қалдығы.

На тепловых электрических станциях (ТЭС) для удаления так называемых «солей жёсткости» - карбонатов Ca, Mg, ионов SiO_3^- и других примесей из воды, поступающей из водоёмов, проводят химическую водоочистку методом известкования и коагуляции, при которой образуется шлам (далее шлам ХВО).

На ТЭС средней мощности ежедневно образуется около 20 т шлама, то есть в год, по сухому веществу, это составляет около 7300 т. При работе ТЭС на твёрдом топливе шламы ХВО в большинстве теряются, так как их направляют в систему гидрозолоудаления, смешивая с зольной

частью твёрдого топлива. ТЭС, сжигающие газ или мазут, имеют шламонакопители, в которые шламы ХВО поступают в виде пульпы, в количестве до 900 м³/сут. или около 330 тыс. м³ в год. Шламонакопители занимают от 1000 до 3000 га.

Целью работы является изучение физико-химических свойств одного из видов отходов ТЭС – шламов химводоочистки текущей выработки и накопленных за многие годы в шламонакопителях, для расширения сырьевой базы кальцийсодержащих материалов при одновременном освоении значительных земельных площадей в промышленной зоне ТЭС.

Для этого проведён отбор представительных проб шламов ХВО на ряде ТЭС (таблица 1).

Рассмотрим процесс образования шламов.

Суспензия шлама ХВО представляет собой скоагулированный продукт известкования природной воды. В воду, которая содержит накипеобразующие вещества (бикарбонаты, хлориды, сульфаты и силикаты кальция и магния) для снижения временной жесткости добавляют гидроксид кальция и сульфат железа при постоян-

ном барботаже воздуха. При этом происходят следующие процессы [4]:

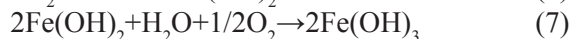
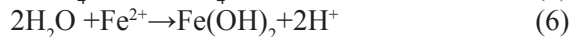
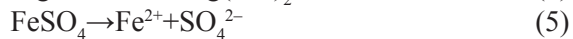
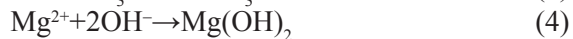
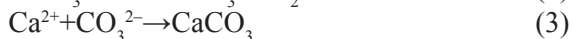
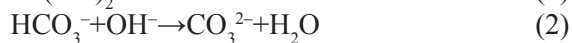


Таблица 1 – Химический состав шламов ХВО различных ТЭС

№ проб	ТЭС, характеристика пробы	Химический состав твёрдой составляющей, мас. %.							
		CaO	C общ	Fe	MgO	SiO ₂	S общ	P	ППП*
1	Ново-Стерлитамакская ТЭЦ (из шламонакопителя)								
1.1		50,6	11,0	1,03	4,57	2,45	0,05	0,044	42,2
1.2		49,4	11,6	2,18	3,8	1,57	0,018	–	–
2	То же (текущая выработка)	51,8	11,4	0,95	3,38	2,56	0,07	0,038	41,5
3	Кармановская ГРЭС (из шламонакопителя)	45,7	13,8	8,20	2,00	3,92	0,74	0,063	39,9
4	Москва, ТЭЦ-26 (текущая выработка)	47,7	11,7	0,60	3,38	2,66	0,08	0,050	35,8
5	Каширская ГРЭС (из шламонакопителя)	50,2	–	2,45	3,40	2,20	–	–	–
6	г.Москва, ТЭЦ -16 (тек. выработка)								
6.1		49,2	12,1	1,52	4,74	1,29	0,022	–	43,5
6.2		50,9	13,2	1,33	2,95	2,50	0,004	0,03	42,0
7	ТЭЦ-3, г. Челябинск (из шламонакопителя)	41,96	12,93	0,69	2,67	11,33	сл.	0,06	
7.1		Al ₂ O ₃ –0,53; P–0,06; TiO ₂ –0,08, CO ₃ –							
*ППП - потери при прокаливании образцов при T = 850 °С в течение 1 часа									

Для углубления эффекта декарбонизации и удаления других примесей в обрабатываемую воду наряду с известью дозируется коагулянт –

семиводный сульфат закиси железа – железный купорос.

Назначение коагуляции – удаление веществ,

присутствующих в виде механических примесей, органических соединений, железа и кремния. В присутствии извести происходит гидролиз железного купороса и дальнейшее окисление железа кислородом, растворяющимся при барботаже воздуха и образуется гидроксид железа (III).

Первоначально это коллоидная система, а затем хлопья за счёт избыточной свободной энергии механически захватывают естественную взвесь и органические примеси, присутствующие в исходной воде. По данным [1] содержание твёрдого вещества в суспензии колеблется от 40 до 2,5 г/л. Анализы твёрдого вещества шлама ХВО стабильны и, практически, не зависят от содержания твёрдой фазы в шламе ХВО. Основу твёрдого вещества составляют гидроксид каль-

ция и основные карбонаты кальция, а также гидроксиды Fe (III), магния и кремнекислота.

Характерно то, что свежая суспензия шлама ХВО существенно отличается показателем pH от суспензии, длительно выдержанной на воздухе. Это можно объяснить двумя причинами: во первых, в свежей суспензии реакции 2-4 еще не прошли полностью и за счёт расхода ионов OH^- pH суспензии снижается. По мере старения суспензии шлама ХВО происходит снижение показателя pH (рисунок 1). В пробах свежей суспензии шлама ХВО содержится Fe (II). По мере старения шлама проходят реакции 5-7, суспензия, имеющая длительный контакт с кислородом воздуха, практически не содержит ионов Fe (II) за счёт окисления его до Fe (III). В растворе появляются ионы H^+ и показатель pH снижается.

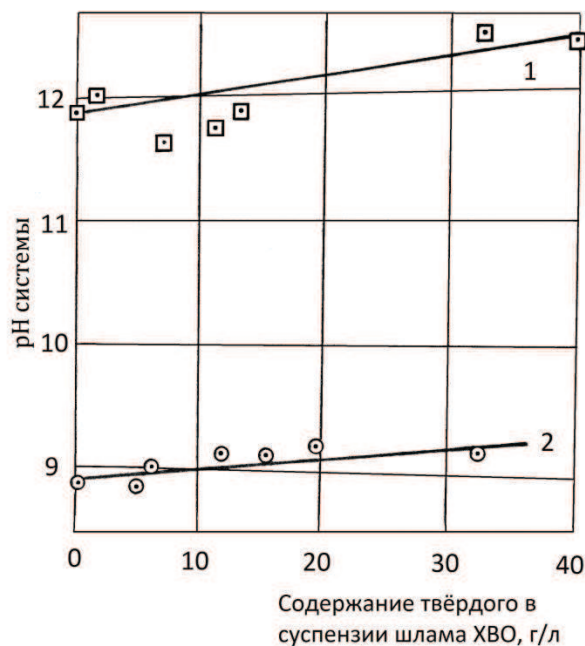


Рисунок 1 – Зависимости pH среды от содержания твёрдого в суспензии шлама ХВО для проб свежего шлама (1) и длительно выдержанного на воздухе (2)

Образовавшиеся в результате этих процессов осадки имеют состав, зависящий от состава исходной природной воды и режимов её обработки на разных ТЭС (таблица 1).

После отстаивания, осветлённые растворы с pH~8–10 и солесодержанием 0,5–4 г/л идут либо на сброс, либо в оборотный цикл водоснабжения ТЭС.

Расчёт фазового состава проб показал, что практически весь кальций связан с углеродом

в CaCO_3 . Избыток или некоторый недостаток углерода может быть объяснён частичной ошибкой анализа либо за счёт соосаждения органических веществ (коагулянтов).

Результаты расчётов согласуются с петрографическими исследованиями¹. Исходный материал ХВО цвета тёмной охры, состоит из зё-

¹ В исследованиях принимал участие к.ф.-м.н. А.В. Сычиков.

рен, размер которых не превышает 1 мм. В его составе определены два основных вида частиц: крупные – коричневого цвета, со средним размером до 1 мм и мелкие – оранжевого цвета, со средним размером менее 0,3 мм. Цвет фракций, по-видимому, обусловлен различным содержанием окрашенных примесей, в основном соединений железа.

При рентгенографических исследованиях установлено, что основной кристаллической фазой является карбонат кальция CaCO_3 , ему соответствуют крупные зёрна материала (показатели светопреломления: $N_e=1,484$; $N_o=1,654$). Морфология исходного материала, изученная методом трансмиссионной электронной микроскопии (УЭМВ-1000ЛМ) в светлопольном и темнопольном изображении, представлена на электронно-микроскопических фотографиях, анализ которых подтверждает его неоднородность. Наряду с основной ультрадисперсной массой, с размером составляющих её частиц, не превышающим 60 мкм, установленным по областям когерентного рассеяния (ОКР) темнопольного изображения, наблюдаются крупные кристаллические образования со средним размером ОКР до 800 мкм. На микродифрактограммах проявляются дифракционные эффекты в виде кольцевых гало, соответствующих дифракции на ультрадисперсных или аморфных веществах и в виде окружностей, образованных отдельными точками или в виде отдельных дифракционных пятен, которые соответствуют дифракции для поликристаллов или структур, близких к монокристаллическим. Анализ дифракционных картин показал, что их образование обусловлено дифракцией на кристаллах карбоната кальция, что согласуется с данными петрографии и рентгенофазового анализа. Как правило, при получении извести из природных кальций-карбонатных материалов, их обжигают. С этой целью, для установления общих закономерностей термолиза провели дериватографические исследования пробы (SETA-RAMTGA 92), предварительно просушенной на воздухе.

На кривой DTA в области температур 100–180 °С проявляется слабый размытый эндоэффект, сопровождающийся убылью массы около 2 %. В области температур 200–500 °С не обнаружено термических эффектов, соответствующих процессам дегидратации, что свидетельствует об отсутствии влаги, связанной в гидратные струк-

туры, то есть вся влага находится в состоянии физической адсорбции и полностью теряется при термолизе в одну стадию с максимумом скорости при 100 °С. При 730 °С проявляется начало значительного эндоэффекта, сопровождающегося существенной убылью массы, который обусловлен, очевидно, разложением карбонатов. Полная потеря массы составляет 45,5 мас. %. Разложение завершается при 920 °С.

Рентгенофазовым анализом установлено, что основными фазами конечного продукта термолиза является оксид кальция CaO и небольшое количество феррита кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, образованного в результате высокотемпературных твердофазных реакций карбоната кальция с примесями гидратов железа.

Таким образом, при обжиге исходного шлама ХВО в интервале температур 730–920 °С возможно обеспечить полную его дегидратацию и декарбонизацию с получением оксида кальция, с примесями Fe, Si, Al который может заменить известь, получаемую при обжиге минерального природного сырья известняка в различных производствах.

Это свойство шламов ХВО использовано в работах [2,3,4]. Авторы [5] предлагают проводить термообработку шлама ХВО при 900 °С с получением извести, применяемой в качестве вяжущего вещества. В работе [3] для термообработки шламов при 850 °С разработана опытно-промышленная установка для получения 10 т/сут. извести и последующего использования её при химводоочистке питательной воды котлоагрегатов. Это снижает расходы на приобретение обожженной извести в качестве исходного реагента.

В [4] предложен вариант термообработки при 500–750 °С с использованием обожжённого продукта в качестве добавки в строительные смеси. В этом случае используются не только полезные свойства CaO , но и образующегося в этих условиях феррита кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Кроме того по сравнению с работами [2, 3] значительно снижена температура термообработки, что снижает энергозатраты при обжиге.

Однако, процессы сушки и обжига связаны со значительными энергетическими и капитальными затратами и требуют, практически, создания нового производства на ТЭС. Поэтому целый ряд исследований проведён с использованием исходных шламов.

Исходные шламы ХВО характеризуются стабильностью гранулометрического состава и высокой дисперсностью. Удельная поверхность шлама, определённая на приборе ПСХ-4, составляет не менее 22 тыс. см²/г, что является хорошей предпосылкой для его использования в качестве пластифицирующей добавки в производстве силикатного кирпича и строительных растворов [2].

Предложено после сушки шлама ХВО до влажности 1–2 % [5], использовать шламы в стройиндустрии – производстве асфальтобетона, а авторы работы [6] разработали способ его применения в составе строительного раствора с соотношением компонентов: цемент: песок: шлам ХВО = 1:(3,9–6,5): (0,15–0,70).

Используя пробу 5 (таблица 1), нами разработан состав бетонной смеси², состоящей в % мас.: портландцемента 14,8–16,7; песка 22,9–23,2; щебня 50,0–50,6; шлама ХВО 2,1–2,3 и остальное вода. Бетонные образцы 10х10х10 см, приготовленные из смеси с добавкой шлама ХВО (после их распалубки и хранения в нормальных условиях), испытаны по стандартным методам для определения прочности и плотности. Через 28 суток стандартного твердения прочность образцов при сжатии составила 30,7–34,2 МПа, плотность 2370–2400 кг/м³. В сравнении с образцами без добавки шламов ХВО (22,5 МПа) прочность увеличилась в 1,4–1,5 раза.

Использование шламов ХВО при введении его в качестве дополнительного пластификатора в составе рецептуры в производстве стеновых камней (шлакоблоков) – ещё один из эффективных вариантов их утилизации. Рецептура стеновых камней, разработанная с использованием шламов ХВО Ново-Стерлитамакской ТЭЦ, и местного материала – песчано-гравийной смеси (г. Стерлитамак), позволит экономить до 25 % цемента, вводимого в исходный состав, и снизить себестоимость шлакоблоков примерно на 10 %.

В практике использования карбонатсодержащих материалов (известняка, доломита и др.) большую роль играют их нейтрализующая способность, например в сельском хозяйстве для известкования кислых почв, а также при нейтрализации кислых отработанных растворов.

Сумма карбонатов в исходных шламах ХВО составляет около 95 %. Кроме того они имеют низкое содержание микроэлементов, которые могут вредно влиять на почву и растения. Содержание их в % мас. $\cdot 10^{-3}$ составляет: 2,12 Cu; 3,25 Zn; 0,32 Pb; 0,03 Cd. Поэтому нами проведён комплекс исследований внесения в почву шлама ХВО при выращивании ячменя. Содержание суммы карбонатов кальция и магния в пробе №2 (таблица 1) составила 94,2 %, что соответствует требованиям российского ГОСТа технических условий ТУ 10-11-428-87 [7].

Исследования влияния шлама ХВО на агрохимические свойства почвы и урожайность ячменя проведены Уральским научно-исследовательским институтом сельского хозяйства (АПО «Среднеуральское»). Результаты экспериментов, анализ образцов почвы (до посева и после сбора урожая), а также анализы зерна ячменя и соломы показали высокую эффективность внесения шламов ХВО при использовании его в качестве нейтрализатора почв.

Одним из вариантов использования нейтрализующих свойств шламов ХВО может служить обработка ими ванадий- и никельсодержащих обмывочных вод ТЭС, сжигающих мазут [8]. Разработана и внедрена на ряде ТЭС (Киевская ТЭЦ-5, Каширская ГРЭС и др.) технология селективного выделения богатого по ванадию (V₂O₅ до 40 %) и никелю (до 3 % NiO) концентратов, с последующим использованием фильтрата в оборотном цикле. Ванадиевые концентраты успешно применяются в металлургии для прямого легирования стали и выплавки феррованадия [9], а никельсодержащие шламы для выплавки ферроникеля [10].

Учитывая близость ТЭС к крупным промышленным предприятиям, применение шламов ХВО может быть расширено для нейтрализации кислых стоков и отходов, например, гальванического производства, кислых шахтных и подотвальных вод и др. Так количество шахтных вод Левихинского рудника (Свердловская область) на 1990г. в отстойнике составляла 3,06 млн. м³, [11] а в системе цветной металлургии на 1983г. по данным [12] имелось более 200 хвостохранилищ, которые занимают площадь от 3 до 20 км² и имеют объём 60–3000 млн. м³.

Таким образом, целый ряд полезных физико-химических свойств шламов ХВО обуславливает мно-

² Работа выполнена под руководством к.т.н. Н.И. Горбунова

жество вариантов их использования в различных отраслях народного хозяйства в качестве карбонат-

содержащего материала, а также после обжига для замены извести, получаемой из природного сырья.

Литература

- 1 Томаш З.П. Разработка технологии обезвреживания сточных вод ТЭС с получением ванадиево-никелевых концентратов: дис. ... канд. техн. наук – М., 1987. – 142 с.
- 2 Измest'ев В.А. Использование минеральных шламов химводоочисток в производстве строительных материалов/ Измest'ев В.А., Сaitова Н.А. // Пути развития водоподготовки и водной химии в теплоэнергетике в свете требований охраны природы от загрязнений: тез. докл.–Челябинск: Центр правления НТО энергетики и электротехнической промышленности, 1980.– С. 48–50.
- 3 Анишкова Е.В. Установка регенерации извести из известкового шлама химводоочистки // Пути развития водоподготовки и водной химии в теплоэнергетике в свете требований охраны природы от загрязнений: тез. докл.– Челябинск: Центр правления НТО энергетики и электротехнической промышленности, 1980. – С. 45–46.
- 4 А.С. 2140883. Добавка для строительных смесей, способ её получения и строительная смесь (варианты). Оpubл. 10.11.1999. БИ №31. Авторы: Демаков В.И., Сирина Т.П., Сычиков А.В., Красненко Т.И., Горбунов Н.И., Гончаренко Е.Г.
- 5 Лебедев В.Ю. Очистка и утилизация шламовых сбросов водоподготовительных установок ТЭС/ Лебедев В.Ю., Торубарова М.Н., Федотова А.А., Левнович М.Б. // Пути развития водоподготовки и водной химии в теплоэнергетике в свете требований охраны природы от загрязнений: тез. докл.– Челябинск: Центр правления НТО энергетики и электротехнической промышленности, 1980. – С. 47–48.
- 6 А.С. 527395. Строительный раствор. Оpubл. 05.09.1976. БИ №33. Авторы: Новокашин Т.Б., Арбузова Т.Б., Лютикова Т.А.
- 7 ТУ 10-11-428-87. Удобрения известковые местные ВНИИТИХ. Л. 1987.
- 8 А.С.1031911. Способ очистки сточных вод от никеля. Оpubл. 30.07.1983. Б.И. №28. Авторы: Сирина Т.П., Алексина А.А., Томаш З.П., Шестаков А.Ю., Жабов В.В., Логинова Н.М., Федосеев Б.С.
- 9 Статистический анализ показателей прямого легирования стали ванадием с использованием ванадийсодержащих концентратов из шламов / Мелentьев А.Б., Сирина Т.П., Шматко Т.А. и др. // Производство электростали. Металлургия, Челябинск, 1992. – С.72.
- 10 Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций / Т.П.Сирина, В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович и др. // Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 338 с.
- 11 Чёрный М.Л. Сорбционное извлечение редкоземельных и цветных металлов из шахтных вод пульпы: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Уральский государственный технологический университет – УПИ, кафедра редких металлов, Екатеринбург, 2005. – 142 с.
- 12 Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии / Баймахонов М.Т., Лебедев К.Б., Антонов В.Н. и др. // М., «Металлургия», 1983.– 192с.

References

- 1 Tomash Z.P. Development of technology for disposal of waste water from thermal power plants produce vanadium-nickel concentrates Dissertation [*Razrabotka tehnologii obezvezhivaniya stochnih vod TES s polucheniem vanadievih-nikelevih koncentratov*], Moscow, 1987. 142 p.
- 2 Izmes't'ev V.A. Use of mineral slurries himvodoochistok in the production of building materials [*Ispol'zovanie mineral'nih shlamov himvodoochistok v proizvodstve stroitel'nih materialov*] Izmes't'ev V.A., Saitova N.A. Ways of development of water treatment and water chemistry in the heat in the light of the requirements of nature protection against contamination: Chelyabinsk., 1980. P. 48–50.
- 3 Anishkova E. V. Installing the regeneration of lime from lime sludge water treatment [*Ustanovka regeneracii izvestkovogo shlama himvodoochistki*] Ways of development of water treatment and water chemistry in the heat in the light of the requirements of nature protection against contamination: Chelyabinsk., 1980. P. 45-46.
- 4 A.S. 2140883. Additive for mortar, its method of preparation and mortar (options) [*Dobavka Opubl dlya stroitel'nih smesei, sposob ee polucheniya I stroitel'naya smes' (varianty)*]. 10.11.1999. BI №31. Avtori: Demakov V.I., Sirina T.P. Sichikov A.V. Krasnenko T.I., Gorbunov N.I., Goncharenko E.G.
- 5 Lebedev B.U. Treatment and disposal of sludge discharges of water treatment plants TPP [*Ochistka i utilizaciya shlamovih sbrosov vodopodgotovitel'nih ustanovok TES*] Lebedev B.U., Torubarova M.N., Fedotova A.A., Levnovich M.B. Ways of development of water treatment and water chemistry in the heat in the light of the requirements of nature protection against contamination: Chelyabinsk., 1980. P. 47-48.
- 6 A.S. 527395. Mortar [*Stroitel'niy rastvor*]. Publ [Opubl]. 05.09.1976. BI №33. Novokashin T.B., Arbuzova T.B., Lutikova T.A.
- 7 ТУ 10-11-428-87. Fertilizers lime local VNIITU [*Udobreniya izvestkovye mestnie VNIITIH*]. L. 1987.
- 8 A.S.1031911. Method of treating wastewater from the nickel [*Sposob ochistki stochnih vod ot nicely*]. Publ. [Opubl.] 30.07.1983. B.I. №28. Avtory: Sirina T.P., Alekshina A.A., Tomash Z.P., Shestakov A.U., Zhabov V.V., Loginova N.M. Fedoseev B.S.
- 9 Statistical analysis of the performance of direct alloying with vanadium steel with vanadium concentrates from sludge [*Statistical analysis of the performance of direct alloying with vanadium steel with vanadium concentrates from sludge*]