

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ

ГИДРОФОБИЗАТОРА НА СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ ШЛАМА ОСВЕТИТЕЛЕЙ ТЭС

Предлагается использование шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1 в качестве сорбента для очистки сточных вод тепловых электростанций от нефтепродуктов. Предлагаются пути повышения сорбционной емкости шлама. Рассмотрены гидрофобизаторы на различной основе. Приведены предполагаемые пути утилизации отработанного шлама.

Введение

В настоящее время в отечественной энергетике наметилась тенденция перевода тепловых электростанций на экологически чистые и бессточные технологии. Существенное снижение сточных вод ТЭС, вторичное использование отходов производства с возвратом в технологический цикл станции, многократное использование водного теплоносителя являются основными направлениями достижения экологической безопасности.

Особую опасность представляют воды, загрязненные нефтью и нефтепродуктами. Источником появления нефтепродуктов в сточных водах ТЭС являются мазутное хозяйство, электротехническое оборудование, вспомогательные службы. Среди наиболее эффективных способов очистки нефтесодержащих вод, обеспечивающих конечное содержание нефтепродуктов в воде практически на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК), важная роль принадлежит адсорбции на микропористых сорбентах. Наиболее перспективными, ввиду их доступности и простоты технологии изготовления, являются природные неорганические материалы - глины, цеолиты, слоистые силикаты. В предыдущих работах авторами предлагалось использование высушенного шлама химводоочистки (ХВО) Казанской ТЭЦ-1 в качестве нефтяного сорбента [1, 2].

Результаты и их обсуждение

Шлам ХВО осветлителей ТЭС – продукт известкования и коагуляции, природная сырая и устойчивая смесь определенного состава. Химический состав и соотношение компонентов шлама зависит от химического состава сырой воды (табл. 1).

При оценке эффективности шлама как сорбента нефтепродуктов экспериментально были определены его нефтеемкость, влагоемкость и плавучесть. Нефтеемкость определялась по отношению к ряду нефтепродуктов, наиболее распространенных в сточных водах ТЭС: турбинному маслу, дизельному топливу, бензину, мазуту. Результаты исследования кинетики процесса адсорбции весовым методом в условиях погружения образца шлама в чистые образцы нефтепродуктов показывают, что сорбционная емкость шлама реализуется в течение первых минут контакта со сточной водой, через 25 мин достигает 0,5-0,7 г/г по турбинному маслу, дизельному топливу и бензину, 1,5 г/г по мазуту, что составляет 50-70 % и 150 %, соответственно, и далее не увеличивается, что свидетельствует о наступлении сорбционного равновесия [1]. Влагоемкость шлама составляет 53 %, а показатель гидрофобности свидетельствует о том, что он может находиться на плаву не более 30 мин.

Результаты исследований показывают, что одним из недостатков шлама как сорбента нефтепродуктов является его гидрофильность. Анализ шлама методом газовой хромато-масс-спектрографии с электронной ионизацией на масс-спектрометре DFS производства «Thermo Fisher Sci.Cu» выявил на его поверхности типовой набор полярных функциональных групп гуминовых веществ –ОН, -NH, -C–O– карбоксильных групп.

Л.А. Николаева,
кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология воды и топлива», Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ)

М.А. Голубчиков*,
магистр кафедры «Технология воды и топлива», Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ)

* Адрес для корреспонденции: Maxsga21@mail.ru

Таблица 1

Химический состав шлама химической водоочистки КТЭЦ-1

Концентрация веществ, % масс.										
Катионы										
Ca ⁺²	Fe ⁺³	Mg ⁺²	Cu ⁺²	Ni ⁺²	Zn ⁺²	Mn ⁺²	Cr ⁺³	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Hg ⁺²
87± 11,3	0,44± 0,15	11± 2,2	0,05± 0,014	0,009± 0,003	0,038± 0,013	1,2± 0,407	0,001± 0,0003	0,002± 0,0003	0,26± 0,08	следы
Анионы										
CO ₃ ²⁻		SO ₄ ²⁻		OH ⁻			SiO ₃ ²⁻		PO ₄ ³⁻	
81,5±10,6		6,5±0,85		11,4±3,61			0,6±0,11		отсутствуют	

Материалы, поверхность которых характеризуется наличием большого количества таких сильнополярных групп, создающих значительное свободное поле, имеют, как правило, повышенный уровень гидрофильности.

В работе проводились исследования по определению величины сорбционной емкости по отношению к нефти Шийского месторождения Мамадышского района. Нефтепродукты являются неполярными поверхностно-активными соединениями, снижающими поверхностное натяжение воды. Для придания шламу водоотталкивающих свойств проводят гидрофобизацию его поверхности. Адсорбция растворенного вещества (нефтепродукта) на твердой поверхности будет тем больше, чем больше разность полярностей между водой и твердым адсорбентом. В качестве гидрофобизатора используют различные химические вещества, преимущественно кремнийорганические. Адсорбируясь на поверхности, они образуют ориентированный слой, в котором полярные группы молекул обращены к поверхности сорбента, а углеводородные цепи – в воздух [3].

Рассмотрены модификации шлама, обработанные гидрофобизаторами различных марок и составов: ГКЖ-94М (136-157М), (полиметилгидридсилоксан, содержание активного водорода CH₃(SiHO)_n, где n=10–15), EK WS 100 (на основе кремнийорганических соединений), жидкое натриевое стекло (двуокись кремния, органические и неорганические соли), NeoMID ВладоSTOP Bio (сополимер, технологические добавки, вода). Для получения сорбента шлам смешивают при объемном соотношении ж:т – 1:4 с гидрофобизатором, проводят термическую обработку в муфельной печи при 400–420 °С в течение 7–10 мин. Определение сорбционной емкости полученных сорбентов проводилось по отношению к нефти Шийского месторождения. Измерения проводились весовым методом. Результаты представлены на рис. 1.

Результаты исследования кинетики процесса адсорбции порошкообразного модифицированного шлама (ПМШ), обработанного предложенными гидрофобизаторами, показывают, что сорбционная емкость полученных сорбентов реализуется в течение первых двух минут контакта с нефтепродуктом. По графикам видно, что гидрофобизаторы EK WS 100, NeoMID ВладоSTOP Bio, жидкое натриевое стекло не повышают сорбционную емкость шлама. Термообработка этих сорбентов увеличивает сорбционную емкость шлама на 15-20 % (масс.). Шлам, гидрофобизированный кремнийорганической жидкостью ГКЖ-94М, увеличивает сор-

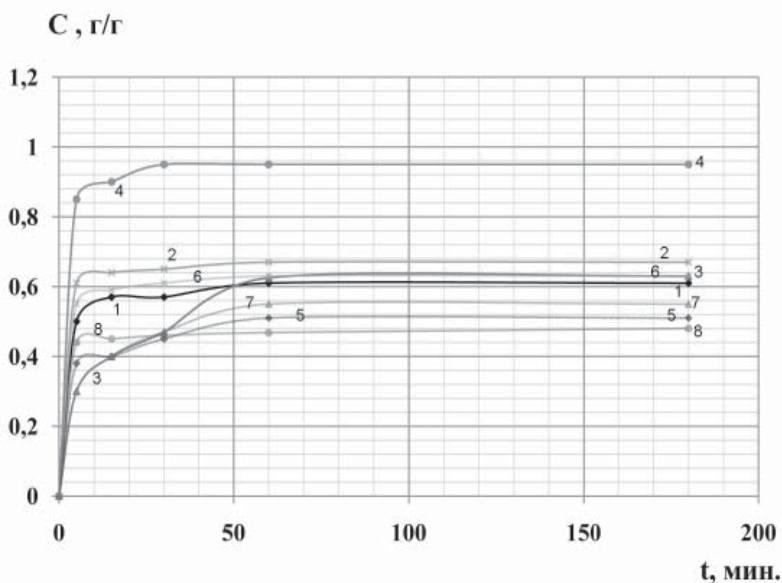


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости шлама от различных гидрофобизаторов и вида обработки.

- 1 – Натриевое стекло (Термообработка при 420 °С, 9 мин.)
- 2 – Neomid (Термообработка при 420 °С, 9 мин.)
- 3 – WS 100 (Термообработка при 420 °С, 9 мин.)
- 4 – ГКЖ 94М (136-157М) (Термообработка при 420 °С, 9 мин.)
- 5 – Натриевое стекло (Без термообработки)
- 6 – Neomid (Без термообработки)
- 7 – WS 100 (Без термообработки)
- 8 – ГКЖ 94 (136-157М) (Без термообработки)

Таблица 2

Плавучесть сорбентов на различной основе

Гидрофобизатор ПМШ	Плавучесть, мин
ГКЖ - 94М	более 180
ЕК WS 100	150-180
NeoMID ВладоSTOP Bio	2-5
Натриевое жидкое стекло	0

бционную емкость на 125 %, по отношению к шламу без термообработки.

Проводилось исследование плавучести полученных сорбентов, результаты представлены в *табл. 2*.

По результатам, представленным в таблице, можно сделать вывод, что шлам, модифицированный гидрофобизаторами ГКЖ-94М на основе полиметилгидридсилоксана, имеет дифильные молекулы $CH_3(SiHO)_n$, где углеводородная группа CH_3 обращена в газовую фазу, гидроксильная группа направлена к поверхности сорбента, при этом снижается поверхностное натяжение твердого тела, полностью отсутствует контакт с водой.

Шлам, гидрофобизированный ЕК WS 100 имеет меньшую плавучесть и более медленно смачивается водой.

NeoMID ВладоSTOP Bio по своим свойствам уменьшает пористость сорбента. Полимер, входящий в состав вещества, частично блокирует поры сорбента, на поверхности не формируется пленка неполярных соединений, в результате чего быстро смачивается.

Шлам, модифицированный гидрофобизатором жидким натриевым стеклом, при контакте с водой проявляет наименьшую гидрофобность. Жидкое натриевое стекло имеет молекулы правильной формы, в его состав не входят неполярные углеводородные цепочки, при этом молекулы построены симметрично, вследствие этого их поведение на границе раздела не зависит от ориентации молекул по отношению к поверхности жидкости, поэтому поверхность сорбента быстро смачивается водой.

Шлам, обработанный жидким натриевым стеклом, при термообработке формируется в гранулы посредством окатывания с определенной степенью прочности, так как при длительной термообработке молекулярная структура жидкого стекла структурируется в кристаллическую решетку. Для получения гранул полидисперсный (0,01-0,09 мм.) шлам смешивается с жидким стеклом в соотношении 1:2 и доводится до однородной массы; образовавшиеся гранулы выдерживаются в печи при температуре 250 °С в течение

60 мин., затем охлаждаются до комнатной температуры. Гранулы полученного сорбента характеризуются высокой прочностью. Эти свойства позволяют использовать его в насыпных фильтрах в качестве фильтрующей загрузки.

Для получения гранул, обладающих водоотталкивающими свойствами, мелкодисперсный шлам ($\approx 0,01-0,09$ мм) смешивается с эмульсией (жидкое стекло и гидрофобизатор на основе кремнийорганических соединений 1:1) в соотношении 1:2, далее проводится формирование гранул окатыванием. Полученные гранулы подвергают термообработке при 300 °С в течение 60 мин до сохранения постоянной массы. Подобрано оптимальное соотношение 1:2, так как при меньших расходах эмульсии происходит неполная пропитка исходного сырья, а при большем расходе получается суспензия сорбента и эмульсии, что приводит к перерасходу модификатора. При длительном контакте данного гранулированного модифицированного шлама (ГМШ) с водой (30-60 мин) наблюдается побочный эффект - происходит увеличение щелочности водного раствора и изменение цвета. Поэтому шлам предварительно подвергается термообработке в течение 30-60 мин при температуре 250 °С и до сохранения постоянной массы не менее 1 %. При этом большая часть низкомолекулярных органических примесей разлагается, карбонизируя сорбент газообразными продуктами разложения. Таким же образом получен ГМШ, гидрофобизированный ЕК WS 100, ГКЖ-94М. Средний размер гранул составляет 0,5-2,5 мм. ГМШ, полученный на основе ЕК WS 100, при длительном контакте с водой теряет свои гидрофобные свойства, сорбционная емкость снижается, поэтому данный сорбент является неэффективным. Проведено исследование фильтрата при пропускании различных объемов сточной воды через фильтровальную колонку, загружен-

Таблица 3

Показатели качества фильтрата при пропускании различных объемов сточной воды в динамических условиях через 50 см³ ГМШ

Объем пропущенной воды, мл.	Ж _{общ.} , мг-экв/дм ³	Щ _{общ.} , мг-экв/дм ³	С _{Fe⁺³} , мг/дм ³	С _{SiO₃⁻²} , мг/дм ³
Исходная вода	4,3	1,5	0,16	0,31
200	2,2	18,7	1,72	1,25
400	2,0	4,1	0,92	1,25
600	2,3	1,2	0,28	1,2
1000	2,2	1,1	0,16	1,2

ную ГМШ, гидрофобизируемого ГКЖ-94М, высотой 10 см. Результаты представлены в табл. 3.

Отработанный сорбент предполагается не регенерировать, а проводить его совместное сжигание с основным твердым или жидким топливом станции или вспомогательным топливом - мазутом. Теплота сгорания образца замазученного модифицированного шлама составила 5354,6 ккал/кг при расчетной влажности 3,5 %, что соответствует теплоте сгорания каменных углей ($Q_{р^H} < 5700$ ккал/кг) Кузнецкого ($Q_{р^H} < 5450$ ккал/кг), Норильского ($Q_{р^H} < 5410$ ккал/кг), Якутского ($Q_{р^H} < 5500$ ккал/кг) бассейнов [4]. Одним из путей утилизации замазученного модифицированного шлама предполагается возможность его включения в качестве компонента в асфальт и асфальтобетонные смеси. Замазученный шлам представляет готовую смесь минерального материала (шлам химводоочистки и органического вяжущего материала (адсорбированные нефтепродукты)). В схеме очистки сточных вод ТЭС производится замена антрацита и древесного активированного угля на последних ступенях очистки модифицированным шламом ХВО ТЭС.

Заключение

Таким образом, в работе изучено влияние природы различных гидрофобизаторов на сорбционные свойства шлама химводоочистки ТЭС, получен гранулированный, модифицированный гидрофобизирующей

Ключевые слова:

шлам,
сорбент,
очистка,
сточные воды,
тепловые
электростанции

кремнийорганической жидкостью новый сорбент, который может использоваться в качестве фильтрующего материала сорбционных фильтров в схемах очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов. Произведена оценка утилизации замазученного шлама.

Литература

1. Николаева Л.А. Исследование шлама химводоочистки в качестве нефтяного сорбента при очистке сточных вод электростанций / Л.А. Николаева., М.А. Голубчиков, Д.Р. Гараев. // РАДИОЭЛЕКТРОНИКА, ЭЛЕКТРОТЕХНИКА И ЭНЕРГЕТИКА: Шестнадцатая Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов: Тез. докл. 2010. Т. 3. М.:Издательский дом МЭИ, 2010. С 155-156.
2. Николаева Л.А. Исследование зависимости сорбционной емкости шлама осветлителей ТЭС от гранулометрического состава / Л.А. Николаева., М.А. Голубчиков, Д.Р. Гараев // Тезисы докл V Международной молодежной научной конференции «Тинчуриинские чтения» / Под общ. ред. Ю.Я. Петрушенко. 2010. Т. 2. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010. С. 153-154.
3. Писаренко А.П. Курс коллоидной химии / А.П. Писаренко, К.А. Пospelова, А.Г. Яковлев; под ред. А.П. Писаренко.- 2-е изд., испр. - М. : Высш. шк., 1964. - 247 с. : ил.
4. Григорьев В.А. Тепловые и атомные электростанции: Справочник / В.А. Григорьев, В.М. Зорин. М.: Энергоиздат, 1982. 624 с.



L.A. Nikolaeva, M.A. Golubchikov

HYDROPHOBIZATOR EFFECT ON SORPTION CAPACITY OF HEAT POWER PLANT SLUDGES

The authors propose the use of water treatment sludge in Kazan HPP-1 as a sorbent for wastewater treatment in thermal power plants.

Different ways of improving sorbent capacity have been illustrated. Sludge utilization ways are suggested.

Key words: sludge, adsorbent, treatment, waste water, heat power plants