

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**КГЭУ**

**Л.А.НИКОЛАЕВА,  
Е.Н.БОРОДАЙ**

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ  
УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМА ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЭС**

**Казань 2012**

**Л.А. НИКОЛАЕВА, Е.Н. БОРОДАЙ**

**РЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩАЯ  
ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ  
ШЛАМА ВОДОПОДГОТОВКИ  
НА ТЭС**

**МОНОГРАФИЯ**

**Казань  
2012**

УДК 628.5:621.311.22

ББК 38.76:31.277

Н 62

*Рецензенты:* д.т.н., профессор Е.Л. Матухин – «Заслуженный деятель науки РТ», начальник научно-технологического отдела ФКП «КГКПЗ» к.б.н., Л.В. Сурова – кафедра «Инженерная экология» КГЭУ (Казанского государственного энергетического университета)

**Н62 Л.А. Николаева, Е.Н. Бородай**

Ресурсосберегающая технология утилизации шлама водоподготовки на ТЭС. Монография. – Казань.: КГЭУ, 2012. – 110 с.  
**ISBN 978-5-89873-368-1**

В монографии представлены фундаментальные и прикладные исследования по утилизации и повторному использованию шламов химводоподготовки тепловых электрических станций. Представлены общетехнические и физико-химические характеристики шламов водоподготовки. Рассмотрены методы обезвоживания и зарубежные технологии переработки шламов. Представлены возможные пути утилизации шламов в строительной индустрии, композиционных материалах, производстве полимерных композитов, минеральных удобрений и адсорбентов. Рассмотрены теоретические и полуэмпирические методы математического моделирования процесса адсорбционной и биосорбционной очистки сточных вод с использованием шламов.

Монография предназначена для научных и инженерно-технических работников энергетической отрасли. Может быть полезной для преподавателей, аспирантов и студентов технических вузов.

УДК 628.5:621.311.22

ББК 38.76:31.277

**ISBN 978-5-89873-368-1**

© Казанский государственный энергетический университет,  
2012

© Николаева Л.А., Бородай Е.Н., 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
<b>Глава 1. Современные технологии утилизации шлама химводоподготовки ТЭС</b>	6
1.1. Общие сведения о шламах и методах их утилизации.	6
1.2. Регенерация коагулянта из шлама.	11
1.3. Обезвоживание кислого шлама.	11
1.4. Обезвоживание шлама на ленточном фильтр-прессе.	12
1.5. Зарубежные технологии переработки шламов.	14
<b>Глава 2. Использование шлама ХВО в строительной индустрии.</b>	17
2.1. Проблемы и направления использования шламов в производстве строительных материалов.	17
2.2. Использование органоминеральных шламов для производства паст и битумов.	21
2.3. Получение извести и гипса из шлама.	25
2.4. Технология производства сульфатсодержащего вяжущего из шлама ТЭЦ.	28
2.5. Способ получения вяжущего на базе пылевидных фракций карбонатного сырья.	35
2.6. Карбонатный шлам – универсальный пластификатор шпаклевочных масс.	37
2.7. Битумная вододисперсионная паста.	39
<b>Глава 3. Использование шлама осветлителей химводоочистки ТЭС в производстве полимерных композитов.</b>	42
3.1. Использование наполнителей в резинах и резинотехнических изделиях.	42
3.2. Шлам ХВО – наполнитель в резины и резинотехнические изделия.	43
3.3. Методы обработки наполнителей.	47
3.4. Механизм передачи напряжения от матрицы резины к наполнителю.	48
3.5. Деформация дисперсно-наполненных композитов.	50
3.6. Использование шлама в композиционных материалах.	53
3.7. Использование шлама в качестве неорганического хроматического пигмента алкидной пентафталевой эмали ПФ-266.	53
<b>Глава 4. Использование шлама ХВО в качестве минерального удобрения.</b>	56
4.1. Распространение кислых почв.	56
4.2. Способы регулирования кислотности почв.	57

4.3. Кислотно–основная буферность почв.....	58
<b>Глава 5. Использование шлама ХВО в качестве адсорбента.....</b>	<b>61</b>
5.1. Отходы осветлителей ТЭС как возможный реагент дефосфатизации сточных вод.....	62
5.2. Биологическая очистка сточных вод промышленных предприятий с использованием шлама ХВО.....	68
5.3. Шлам химводоочистки ТЭС – адсорбент нефтепродуктов.....	73
5.3.1. Физические параметры пористой структуры, сорбционная емкость и теплота сгорания шлама ХВО.....	73
5.3.2. Определение содержания нефтепродуктов в сточных водах.....	75
5.3.3. Оценка эффективности шлама как сорбента нефтепродуктов.....	79
5.3.4. Построение изотермы адсорбции.....	84
5.4. Повышение сорбционных свойств шлама ХВО.....	85
5.5. Разработка модернизированной технологической схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов на примере Казанской ТЭС-3.....	88
5.5.1. Технологическая схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на ТЭС.....	88
5.5.2. Ресурсосбережение при использовании шлама ХВО.....	89
<b>Глава 6. Математическая модель процесса адсорбции.....</b>	<b>91</b>
6.1. Основные характеристики процесса.....	91
6.2. Феноменологическая модель процесса адсорбции шламом ХВО...	93
6.3. Определение коэффициента массопередачи.....	95
6.4. Модель биосорбционной технологии очистки сточных вод шламом ХВО.....	99
Заключение.....	104
Библиографический список.....	107

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема защиты окружающей среды – одна из важнейших задач современности. Выбросы промышленных предприятий, энергетических систем и транспорта в атмосферу, водоемы и недра на современном этапе развития науки и техники достигли таких размеров, что в ряде районов, особенно в крупных промышленных центрах, уровни загрязнений в несколько раз превышают допустимые санитарные нормы.

В современном мире энергетика является основой для развития базовых отраслей промышленности, определяющих прогресс общественного развития. По мере развития экономики прирост масштабов энергопотребления происходит все быстрее. Каждое из направлений развития энергетики своеобразно отражается на экологической обстановке региона.

Экологические исследования, проведенные в последние десятилетия во многих странах мира, показали, что всё возрастающее разрушительное воздействие антропогенных факторов на окружающую среду привело ее на грань кризиса. Среди различных составляющих экологического кризиса (истощение сырьевых ресурсов, нехватка чистой пресной воды, возможные климатические катастрофы) наиболее угрожающий характер приняла проблема загрязнения незаменимых природных ресурсов – воздуха, воды и почвы – отходами промышленности и транспорта.

Проблема охраны окружающей среды является комплексной проблемой и носит глобальный характер. Дальнейшее развитие человечества невозможно без комплексного учета социальных, экологических, технических, экономических, правовых и международных аспектов проблемы применительно не только к конкретному производственному циклу, но и в масштабах регионов, стран и всего мира.

Продолжающиеся загрязнения природной среды твердыми, жидкими и газообразными отходами производства и потребления, вызывающими деградацию окружающей среды, в последнее время остаются острой экологической проблемой, имеющей приоритетное социальное и экономическое значение.

Включая более 20 тыс. производственных предприятий с развитыми и разнообразными технологиями производства, промышленность Российской Федерации играет заметную роль, как в загрязнении природы, так и в решении природоохранных проблем. Серьезную проблему представляет специфика многих отраслей промышленности, и, как следствие, требуются индивидуальные подходы к решению природоохранных задач.

Несмотря на продолжавшийся в последние годы спад производств, это не вызвало снижения объемов отходов, образующихся на промышленных предприятиях и соответственно поступающих в атмосферу, водные объекты и почву, и адекватного уменьшения техногенной нагрузки на окружающую среду. В частности, миллиарды тонн твердых, пастообразных, жидких, газообразных отходов ежегодно поступают в биосферу, нанося тем самым непоправимый урон как живой, так и неживой природе. В глобальных масштабах изменяется круговорот воды и газовый баланс в атмосфере.

Несмотря на давность и большое количество исследований в области экологически чистого производства, проблема утилизации и переработки промышленных отходов остается актуальной до сих пор. Поэтому, появилась экономически, технологически и экологически обоснованная необходимость в разработке и внедрении всё новых прогрессивных и безопасных методов решения проблемы избавления биосферы от опасности ее загрязнения отходами производства и потребления. Для выбора более рационального пути решения проблемы необходим предварительный учет и оценка отходов.

С этой точки зрения, необходимость исследований, направленных на создание и изучение бессточных технологических систем в отрасли энергетики, особенно актуальна.

## Глава 1.

# СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМА ХИМВОДОПОДГОТОВКИ ТЭС

### 1.1. Общие сведения о шламах и методах их утилизации

Десятки тысяч тонн шламов образуются в процессе снижения жесткости воды на стадии предварительной очистки на тепловых электроцентралях и в котельных. Для умягчения воды добавляют известковое молоко, которое переводит растворимые бикарбонаты кальция и магния в нерастворимые карбонаты. Затем воду обрабатывают семиводным сульфатом железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (или сульфатом алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), который, являясь коагулянтом, осаждает все взвеси и примеси в виде коллоидной массы. В процессе коагуляции двухвалентное железо окисляется и образует гидроксид железа. Скоагулировавшиеся частицы гидроксида железа соединяются в цепочки, на поверхности которых адсорбируются коллоидные примеси воды. В процессе построения цепочечных структур, сочлененных в кольца, образуются поры, заполненные водой. В результате сорбции гидроксидом железа коллоидных частиц примесей воды формируются хлопья. Укрупнившиеся хлопья оседают под действием силы тяжести, увлекая за собой взвешенные частицы.

Перед складированием шлам, содержащий 97-99 % влаги, предварительно обезвоживается в цехе термоосушки (рис. 1.1).

Цех по переработке шлама включает в себя следующие сооружения:

- приемное отделение и шламохранилище (на холодный период) – одноэтажное отапливаемое помещение  $24 \times 12$  м с грейферным краном грузоподъемностью 3,2 т и выносной эстакадой для бункера;
- основной корпус  $36 \times 18$  м, в котором размещаются сушильное, помольное и фасовочное отделения, склад готовой продукции. Кроме того, в корпусе располагаются аспирационное оборудование и венткамера.

Приемное отделение оборудовано питателем и передвижным бункером с секторным затвором. В теплый период загрузка шлама в бункер осуществляется козловым грейферным краном г/п 11 т из шламоотстойников. Предусматривается неполное заполнение грейфера, объем загружаемого шлама в передвижной бункер должен быть не более  $1 \text{ м}^3$ . Бункер перемещается в цех по эстакаде и выгружает шлам в питатель. Отдозированный шлам подается на пластинчатый конвейер и далее в сушильное отделение. В холодный период загрузка шлама происходит мостовым грейферным краном. Шлам доставляется в хранилище

автотранспортом для последующего отстаивания и хранения в холодный период года. Объем шлаохранилища обеспечивает запас шлама на 15 суток.

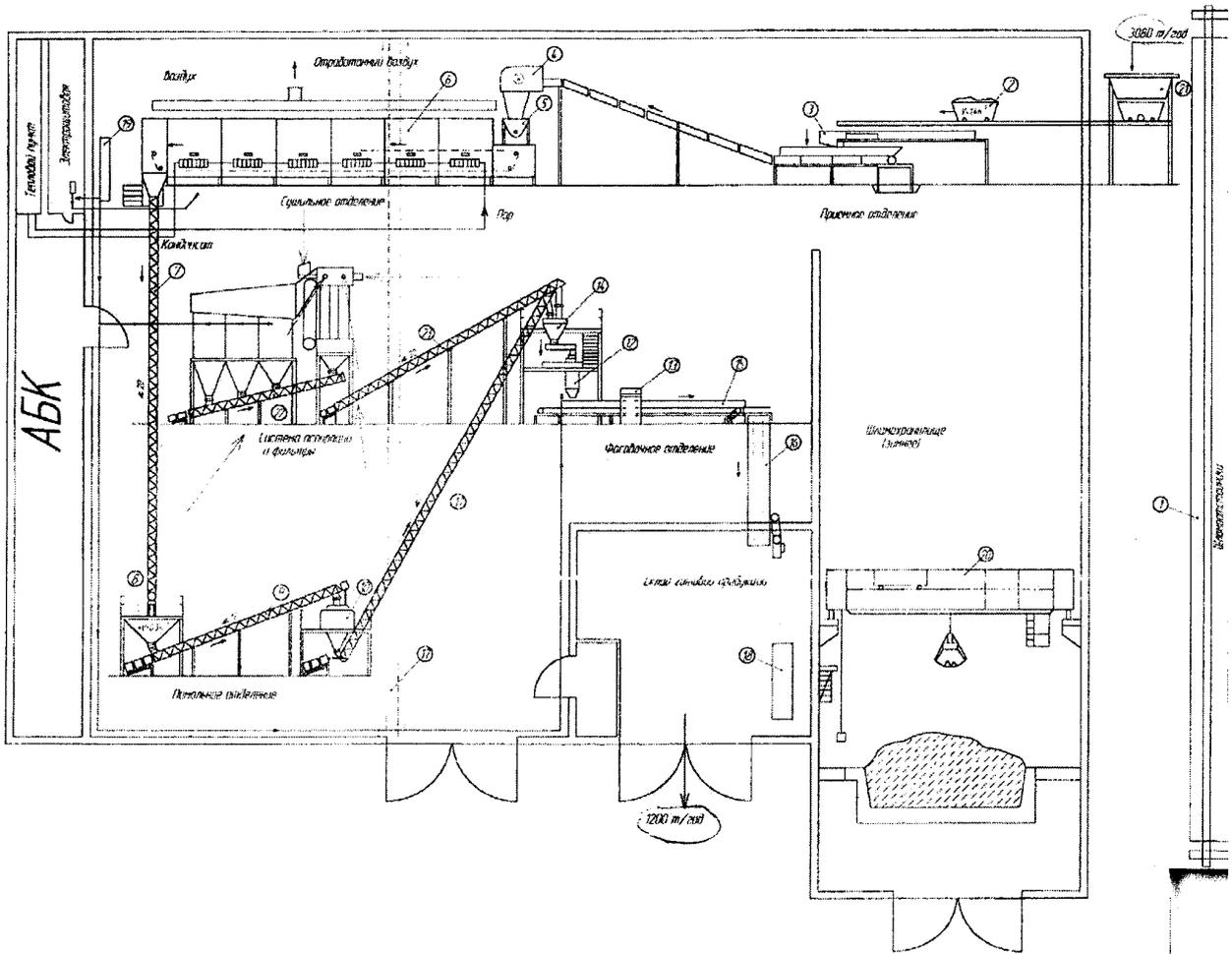


Рис. 1.1. Технологическая схема цеха ППШ Казанской ТЭС-1:

- 1 – кран козловой; 2 – бункер передвижной с секторным затвором;  
 3 – питатель пластинчатый; 4 – конвейер пластинчатый; 5 – питатель формирующий; 6 – сушилка ленточная одноярусная секционная; 7, 9, 11 – конвейер винтовой; 8 – бункер запаса; 10 – установка тонкого растирания;  
 12 – дозатор весовой тензометрический дискретного действия;  
 13 – мешкооплавочная машина; 14 – бункер приемный; 15, 16 – конвейер ленточный; 17 – кран мостовой однобалочный подвесной;  
 18 – автопогрузчик; 19 – компрессор; 20 – кран мостовой грейферный;  
 21 – воронка приемная; 22, 23 – конвейер винтовой.

Из приемного отделения шлам пластинчатым конвейером подается в формирующий питатель, установленный над натяжной станцией сушилки и обеспечивающий равномерное распределение шлама на транспортной ленте, имеющей туннельную конструкцию, диаметром 30 мм, секции которой теплоизолированы. На прямой и обратной ветвях транспортной ленты

закреплены перфорированные лотки, на которые засыпается высушиваемый продукт. В промежуточных секциях установлены вентиляторы и система регулирования расхода пара. Их конструкция предусматривает возможность изменения направления движения горячего воздуха через высушиваемый продукт с помощью перегородки.

Для очистки транспортной ленты от налипшего шлама используется ударный механизм.

Высушенный шлам высыпается в винтовой конвейер и подается в бункер запаса, рассчитанный на сменный объем выработки.

Из бункера запаса винтовым конвейером высушенный гранулированный шлам подается в установку тонкого растирания, где размалывается до размеров не более 1,5 мм и подается на фасовку.

В фасовочном отделении осуществляется загрузка порошка полуавтоматическим дозатором в полиэтиленовые мешки по 30 кг и их упаковка (оплавление). Перемещение мешков и их подача на склад осуществляется ленточным конвейером. Склад рассчитан на 15 суток.

При исследовании химического состава шлама установлены возможные колебания в содержании основных соединений (%):  $\text{SiO}_2$  – 0 - 4,9;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  - 5,8-7,1;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 3 - 9,5;  $\text{CaCO}_3$  - 62,8 - 68,2;  $\text{CaCO}_3$  - 3,9 - 6,6; органические вещества - 5,2 - 8,9. Основным компонентом шламов является карбонат кальция. Колебания состава шламов водоочистки в узком диапазоне позволяют сделать вывод с достаточной стабильности соотношений слагающих его компонентов.

Учитывая, что на долю тепловых электростанций в России приходится около 77 % вырабатываемой электроэнергии, масштабы образуемых шламовых отходов при технологии химической подготовки воды являются существенными для организации промышленной переработки.

По данным, приведенным в Государственном докладе о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан, в 2010 году на энергетических предприятиях Республики Татарстан образовалось 76,1 тысяч тонн отходов, что составляет 3,44 % от общего объема образовавшихся отходов в республике, хотя в энергетике Татарстана объем образования отходов увеличился по сравнению с 2009 годом на 18,52 %.

Проблема утилизации и переработки отходов стоит сегодня особенно остро. По официальным данным не более 2% извлекаемых из недр сырья превращается в конечный продукт, оставшиеся 98% - это отход. Поэтому необходимо как можно быстрее научиться перерабатывать их, использовать.

В настоящее время не существует универсального метода обработки и утилизации шлама химводоочистки (ХВО). Шлам ХВО – это продукт известкования и коагуляции природной воды, сырые и устойчивые смеси следующего химического состава:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$  – это отход 5 класса (практически не опасен). Фазовый состав шлама ХВО Нижнекамской ТЭЦ представлен на рис. 1.2.

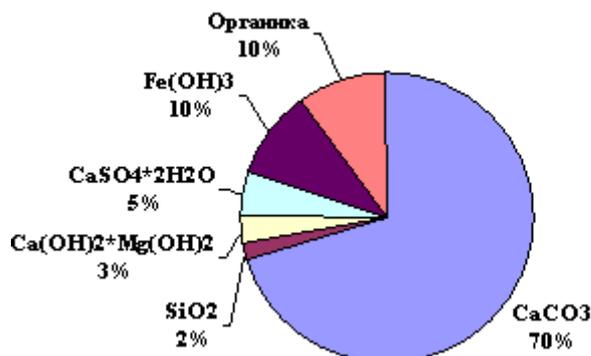


Рис. 1.2 Фазовый состав шлама ХВО

В данный момент шлам ХВО утилизируется как отход. Однако способы хранения шламовых отходов, наиболее практикуемые в настоящее время, имеют ряд недостатков. Шламовые отходы захороняются в поверхностных хранилищах, не оборудованных средствами защиты окружающей среды от фильтрационных вод. Не смотря на то, что в данных шламах не содержится высокотоксичных веществ, остаются проблемы с их складированием. При этом происходит отчуждение больших площадей, создается угроза их засоления, минерализации подземных вод прилегающих территорий и ухудшения гидрохимического режима близлежащих водоемов. Все это влечет за собой изменение устойчивости геологической среды и снижение эстетического потенциала. В настоящее время не существует универсального метода обработки и утилизации шлама ХВО. Во многих развитых государствах отказываются от накопления осадков в шламонакопителях, представляющие угрозу окружающей среде. На многих предприятиях сушка и сжигание шламов является одним из основных методов ликвидации данных отходов. Однако такой способ является экологически не безопасным, поскольку требуется очистка выбрасываемых газов от загрязняющих веществ. При этом расходуется значительное количество энергии, а проблема утилизации отхода остается, поскольку остается минеральная часть осадка.

Токсичность отходов связана не только с их химическим составом. Степень экологической опасности зависит от агрегатного состояния отходов (твердых, жидких, газообразных). Твердые отходы сравнительно легко

«фиксируются» и хранятся на местности. Имеется большое количество решений по улавливанию газообразных отходов. Самыми опасными отходами являются «мокрые» - суспензии, пульпы, осадки сточных вод – шламы [1, 2].

В шламовых отходах сточных вод, кроме вышеперечисленных загрязнений, так же характерно наличие патогенных организмов. Для снижения их содержания в шламах учеными Э. Стефани и Г. Пол Дугласом была разработана специальная добавка в виде фосфорсодержащего соединения, которое находилось в контакте со шламом в течение времени, достаточного для логарифмического снижения количества присутствующих в шламе патогенных организмов. При таком способе обработки шлама сточных вод в качестве фосфорсодержащего соединения применяется соединение фосфония в виде тетракис(гидроксиоргано)фосфониевой соли или соединения формулы (1.1):



где  $n$  является валентностью  $X$ ;  $R'$  и  $R''$ , которые могут быть одинаковыми или различными, выбраны из алкильного, гидроксиалкильного, алкенильного или арильного радикала, а  $X$  представляет собой анион; или где фосфорсодержащим соединением может быть алкилзамещенный фосфин формулы (1.2):



где каждый из  $R$ , которые могут быть одинаковыми или различными, выбран из алкильного, гидроксиалкильного, алкенильного или арильного радикала.

Далее фосфорсодержащее соединение выдерживается в контакте со шламом в течение 24 часов, достаточных для снижения количества присутствующих в шламе патогенных микроорганизмов до количества, эквивалентного логарифмическому снижению в 2 или более раз. Для усиления эффекта на начальном этапе шлам подвергается анаэробному разложению. Количество фосфорорганического соединения, добавляемого к шламу согласно настоящему изобретению, может составлять от 100 до 10000 мг/л [3].

Одним из способов последующей утилизации шлама является традиционный способ получения вяжущих веществ в строительных материалах. Наиболее близким по технической сущности является способ производства вяжущих на базе карбонатного сырья, в основном карбоната кальция  $CaCO_3$ , основанный на технологии обжига при 1000 – 1200 °С. По данной технологии получают строительную известь. Другим вяжущим, при производстве которого используется большое количество карбонатного

компонента (до 25 %), является портландцемент. В процессе производства портландцемента температура обжига достигает 1450 °С.

В настоящее время самым радикальным методом утилизации шламов является их сушка и сжигание. Такой способ избавления от отходов является экологически не безопасным, поскольку требуется очистка выбрасываемых газов от загрязняющих веществ, создает трудности с дополнительной очисткой образуемых в системе промывки газов суспензий. Также расходуется значительное количество энергии, а проблема утилизации отхода остается, поскольку остается минеральная часть осадка.

Сброс крупнотоннажных отходов в отвалы, такие как шламы ХВО, имеющих 5 класс опасности для окружающей среды (практически неопасные), в принципе не представляют существенной техногенной нагрузки на окружающую среду. Однако это ведет к отчуждению больших площадей земель, которые могли бы участвовать в восстановлении окружающей среды в границах санитарной защитной зоны. Частично проблему ограниченности свободных площадей, относящихся к категории земель промышленности, снимает цикличность эксплуатации шламоотвалов, то есть их периодическое заполнение и очистка.

Длительное хранение шлама в шламоотвалах в больших количествах помимо экологического аспекта имеет и другую негативную сторону – отвлечение значительных финансовых ресурсов в результате начисления платежей за негативное воздействие при хранении шлама ХВО в объектах размещения отходов. Положение еще усугубляется и тем, что с 3 квартала 2007 года введены в действие нормативно-правовые акты Ростехнадзора, по которым начисление экологических платежей осуществляется теперь за весь объем отходов, подлежащих длительному хранению более 3-х лет. Таким образом, создается ситуация при которой в целях исключения экономических издержек необходимо создавать и внедрять технологии и методы переработки отходов крупнотоннажных отходов теплоэнергетических предприятий.

В результате исследований разрабатывается экологически безопасная технология утилизации шламов химводоподготовки ТЭС за счет комплексного использования сырьевых ресурсов при технологии получения электроэнергии на теплоэлектростанциях. Данный принцип должен улучшить геоэкологическую обстановку на данных предприятиях и обеспечить в конечном итоге понижение себестоимости электроэнергии.

Возможные пути использования шлама ХВО:

1. В качестве наполнителя в резинотехнические смеси.
2. В качестве сырья для получения сульфатсодержащих вяжущих веществ.

3. В качестве минерального удобрения для сельскохозяйственных угодий.

4. В качестве адсорбента нефтепродуктов сточных вод ТЭС.

Для этого необходимо решить ряд конкретных задач:

1. Изучить физико-химические свойства шлама, его влияние на экологию среды.

2. С учетом химического и фазового состава шлама проанализировать возможные технологии утилизации.

3. Изучить технологические параметры производства.

4. Установить режимы тепловой обработки шлама для оптимизации процесса его обезвоживания.

Это позволит снизить затраты на окружающую среду, а предприятиям-изготовителям – снизить себестоимость продукции за счет использования более дешевого сырья.

Однако из-за низкой концентрации твердых веществ в шламовых водах осветлителей химводоподготовки непосредственное их использование невозможно. Необходимо предварительное удаление основной части влаги и снижение влажности шлама.

## 1.2. Регенерация коагулянта из шлама

ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» был получен патент на способ регенерации коагулянта из гидроксидосодержащего шлама водоочистки. Изобретение относится к реагентной обработке промышленных стоков с последующей регенерацией алюминийсодержащего коагулянта. Регенерацию коагулянта из маслогидроксидосодержащего шлама проводят обработкой кислым алюмосодержащим раствором, полученным в промышленных условиях в результате разложения катализаторного комплекса процесса Фриделя-Крафтса-Густавсона водой и представляющим отход производства со следующими показателями: величина рН 0,6–1,0, содержание свободной соляной кислоты, % (мас.доли) 0,94–2,20, содержание хлорида алюминия, % (мас.доли) 0,79–1,86, содержание алкилароматических углеводородов, мг/дм<sup>3</sup> 200–500. Полученный вторичный раствор коагулянта имеет хорошие физико-химические и коагуляционные свойства. Использование его в процессе коагуляционной очистки промышленных стоков позволяет не только утилизировать отходы производства, но и получить осветленную воду хорошего качества [4].

## 1.3. Обезвоживание кислого шлама

Компанией «Luarst Research Development» был запатентован способ обезвоживания шламов ХВО, исходное значение рН которых меньше или равно 8. Данный способ включает добавку щелочного реагента в шламы с  $pH \leq 8$ , добавку органических соединений, одним из которых является флокулянт, последующую флокуляцию и разделение получившейся суспензии на обезвоженные шламы и жидкую фазу. При этом щелочной реагент представляет собой известково-магнезиальное соединение формулы:  $xCaCO_3(1-x)[yMg(OH)_2 + (1-y)MgO]$ , где:  $x, y$  - мольные доли,  $0,45 \leq x \leq 0,75$  и  $0 \leq y \leq 1$ .

Обработанные шламы, после разделения, имеют рН, который меньше рН разложения одного из органических компонентов (рис.1.3). Это обеспечивает повышение степени обезвоживания шламов при использовании традиционных флокулянтов и получение оптимальных технологических свойств – устойчивости в насыпном состоянии и способности к окомковыванию [5].

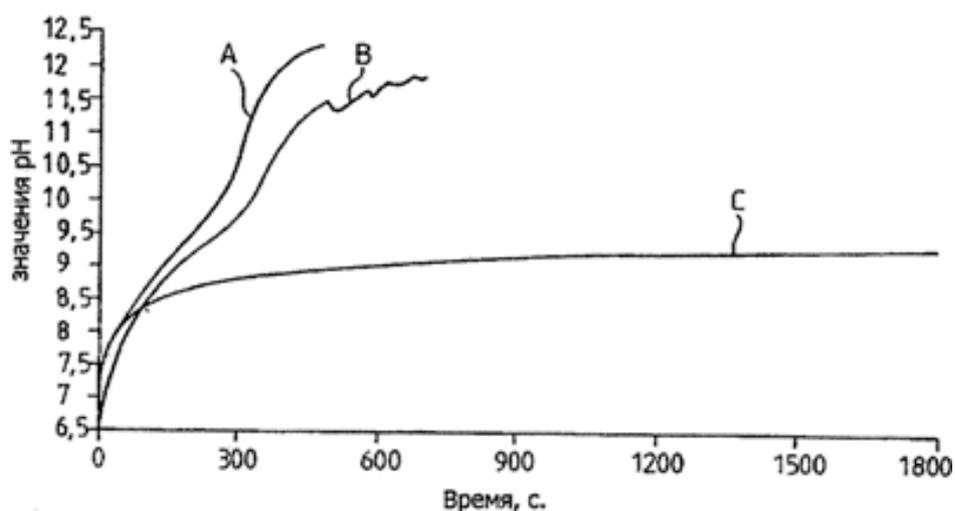


Рис. 1.3

#### 1.4. Обезвоживание шлама на ленточном фильтр-прессе

Для обезвоживания шлама ХВО на Нижнекамской ТЭЦ в настоящее время внедряется ленточный фильтр-пресс, который является современным высокотехнологичным устройством производства ЗАО НПП «Биотехпрогресс» по сгущению шлама для дальнейшей его утилизации.

В 2008 году на Нижнекамской ТЭЦ проведены исследования на участке установки регенерации извести ХВО-2 с использованием ленточного фильтр-пресса с целью определения возможности и эффективности

применения технологии обезвоживания шлама для дальнейшей его утилизации. Исследования проведены специалистами ЗАО НПП «Биотехпрогресс» на пилотной установке собственного изготовления. До проведения исследований был проведен анализ состояния и определены точки подключения оборудования к линии подачи шламовых вод, линии условно-чистой воды для промывки пресса и приготовления реагента, к силовым щитам электропитания.

Испытания включали:

- запуск, обкатку, тарировку дозирующих и шламовых насосов, отработку и настройку технологических режимов;
- отработку режимов работы узла приготовления и дозирования полимера;
- определение точки ввода реагента;
- определение расхода полимера и остаточной влажности осадка.

Технология сгущения шлама на ленточном фильтр-прессе имеет следующие преимущества:

1. Компактность установки за счет объединения ленточного фильтр-пресса и сгустителя в одном аппарате.
2. Непрерывность процесса, высокая эффективность в работе и надежность эксплуатации.
3. Высокая устойчивость к механическому воздействию и истиранию, что позволяет обезвоживать осадки с высоким содержанием абразивных веществ.
4. Простота в обслуживании.
5. Малое энергопотребление и низкие эксплуатационные затраты.
6. Возможность установки в существующем здании.

Пилотные испытания проводились на опытно-промышленной установке на основе ленточного фильтр-пресса типа РМТ.

В состав установки входят:

- ленточный фильтр-пресс FM-РМТ 800 Е;
- устройство для приготовления и дозирования флокулянта;
- смесительное устройство,
- винтовой насос подачи шлама на обезвоживание,
- насос передачи воды на промывку.

Принципиальная технологическая схема установки представлена на рис. 1.4.

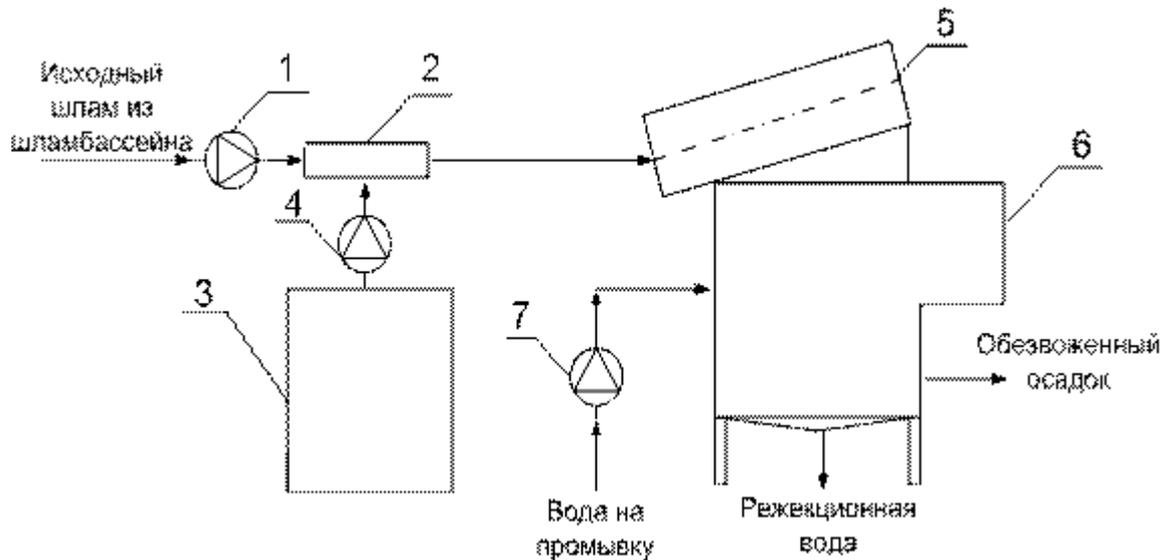


Рис.1.4. Принципиальная технологическая схема установки фильтр-пресса типа РМТ для обезвоживания шлама

- 1 – винтовой насос; 2 – смешительное устройство; 3 – расходная емкость; 4 – насос-дозатор для подачи раствора флокулянта; 5 – вращающийся барабанный сгуститель; 6 – фильтр-пресс; 7 – насос для промывки барабанного сгустителя и фильтровального полотна фильтр-пресса

В барабанном сгустителе происходит разделение образующихся в процессе флокуляции осадка и воды. Осадок при помощи вращающегося внутри барабанного сгустителя шнека транспортируется на фильтровальную ленту, где происходит его окончательное обезвоживание путем отжима на валках. Фильтрат (режекционная вода) сливается на поддон, а образующийся осадок собирается в специальную емкость.

В результате проведенных пилотных испытаний была показана возможность и высокая эффективность применения технологии обезвоживания шлама на ленточном фильтр-прессе тип РМТ. В процессе испытаний был получен осадок 72–73 % влажности. Осадок пригоден для транспортировки и дальнейшей утилизации. Определены параметры технологических режимов обезвоживания шлама, обеспечивающих требуемое качество осадка. Осуществлен подбор флокулянта и определена его оптимальная дозировка.

Применение на Нижнекамской ТЭЦ технологии обезвоживания шлама на ленточных фильтр-прессах позволит предприятию:

- значительно снизить затраты на хранение шлама в объектах размещения отходов (шламоотвалах) - уменьшить экологические платежи;
- упростить транспортировку шлама к местам его использования или подготовки для дальнейшего использования;

- решить проблему отчуждения значительных площадей под шламоотвалы и исключить затраты на строительство новых шламоотвалов;
- экономить природные минерально-сырьевые ресурсы [1].

### 1.5. Зарубежные технологии переработки шламов

Из разработанных за рубежом новых технологий переработки шламов наибольший интерес вызывает одна из них, представленная на рис. 1.5. Эта технология выгодно отличается тем, что пригодна для переработки различных видов шламов, в том числе старых высокостабильных.

Технология представляет собой комбинацию нескольких процессов — сепарации, отстаивания, флотации, дегазации, кондиционирования, обезвоживания, добавления извести, уплотнения и осушки. Полученные продукты предлагается сжигать, направлять на дополнительную переработку с целью извлечения полезных компонент или использовать в сельском хозяйстве. Таким образом, данная технология представляет собой замкнутый цикл переработки нефтешлама с полной утилизацией конечных продуктов.

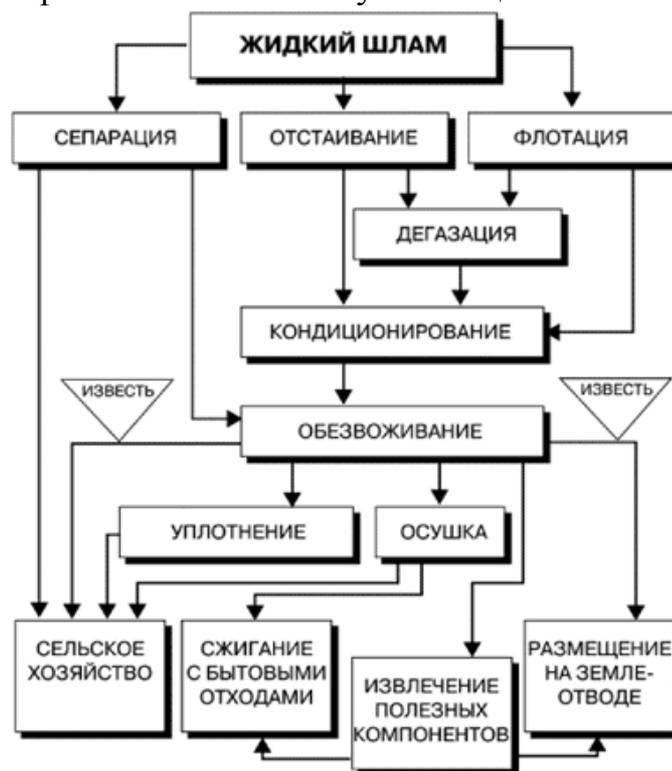


Рис. 1.5. Схема комплексной переработки шламов

В другой технологии, разработанной и используемой в США, применяется кавитационный метод разделения эмульсий энзимами. Поддерживающее технологию оборудование может выполняться как в стационарной, так и мобильной формах и отличается надежностью.

Принцип действия данной технологии, позволяющей разделять устойчивые воднонефтяные эмульсии, приведен на рис. 1.6.

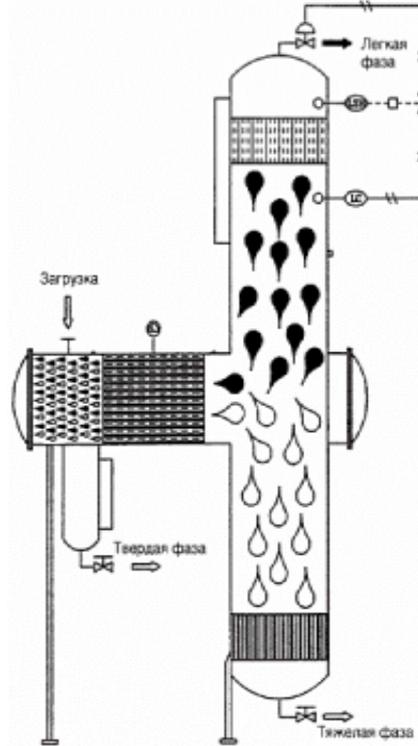


Рис. 1.6. Установка разделения эмульсий энзимами

Аналогичный принцип заложен в технологию переработки буровых шламмов, представленную на рис. 1.7. В ней применяется последовательное разделение механических примесей, а на заключительном этапе полученная эмульсия разделяется на нефть и воду. При этом степень очистки твердых частиц (песка) и воды чрезвычайно высока – вплоть до качества, соответствующего требованиям к водам рыбохозяйственного назначения. И хотя оборудования для этой технологии достаточно дорогое, такие установки работают уже в нескольких местах [6].

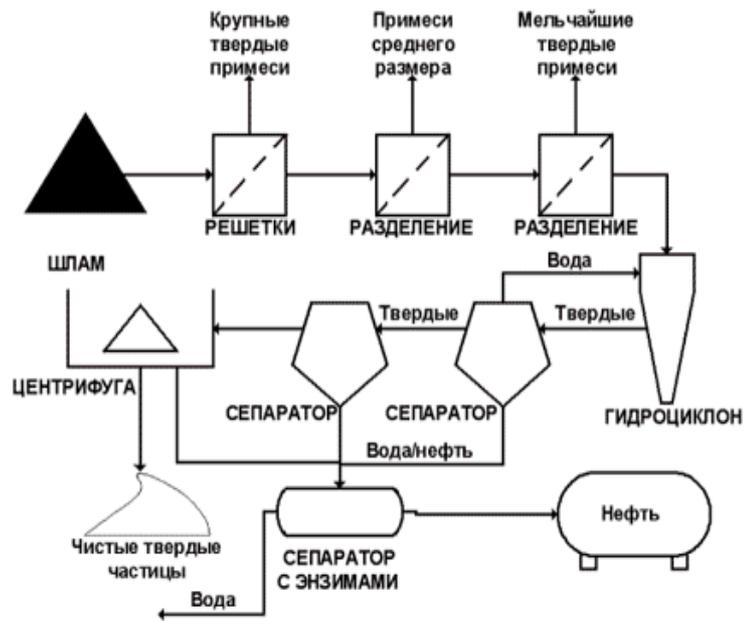


Рис. 1.7. Схема переработки шламов с использованием энзимов

## **Глава 2.**

# **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛАМА ХВО В СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ**

Утилизация шламов – сложная экологическая задача, сопряженная с множеством технических и технологических решений.

На ТЭЦ 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 химводоочистки (ХВО). Ежегодно в зависимости от объемов производства электрической и тепловой энергии образуется от 6,5 до 7 тысяч тонн шлама. Шлам из осветлителей с влажностью 90 % удаляется в результате непрерывной продувки в виде пульпы, которая направляется на шламоотвалы для осаждения осадка и обезвоживания шлама.

### **2.1. Проблемы и направления использования шламов в производстве строительных материалов**

В последние десятилетия все большее внимание ученых привлекают крупнотоннажные побочные продукты и отходы различных отраслей промышленности с точки зрения их использования в строительстве. И это не случайно, поскольку строительная отрасль является наиболее мощным и экономически оправданным потребителем вторичного сырья. Вместе с тем, на современном этапе развития строительного материаловедения к материалам и конструкциям предъявляются все более жесткие требования не только по качеству и эксплуатационным свойствам, но и по долговечности. Техногенные продукты и отходы промышленности в большинстве своем являются многокомпонентными и неоднородными системами, использование которых в строительном производстве может привести к изменчивости основных физико-механических и технологических свойств строительных материалов. В связи с этим первостепенное внимание в проблемах использования побочных продуктов в строительстве должно уделяться крупнотоннажным и технологичным отходам стабильного химического и минералогического состава.

Значительную группу техногенных продуктов составляют минеральные шламы, образующиеся при нейтрализации заводских стоков предприятий химической, машиностроительной, химико-фармацевтической, стекольной и других отраслей промышленности, а также в процессе химической подготовки и осветления воды на предприятиях энергетического

комплекса. В большинстве случаев минеральные шламы представляют собой ультрадисперсные, гетерогенные системы, которые в процессе последующей коагуляции и обезвоживания осаждаются и в отдельных случаях образуют структуры твердения. Высокая дисперсность и стабильный химический состав некоторых шламов открывает широкие перспективы применения их в качестве микронаполнителей и химических активаторов гидратации и структурообразования цементных и композиционных материалов. Теория и практика строительного материаловедения на современном этапе свидетельствуют о том, что цементные растворы и бетоны постепенно переходят из разряда 3–4 компонентных к 6–8 и более компонентным системам, наполненным модификаторами различного функционального назначения. Химические добавки, комплексные модификаторы и микронаполнители являются сегодня неотъемлемой частью цементных и композиционных материалов. Преимущество структуры цементной матрицы с микронаполнителем заключается в том, что в ней создаются благоприятные условия для формирования межчастичных контактов, во многом определяющих прочность материала. В таких структурах локализируются внутренние дефекты и снижается концентрация напряжений. При рассмотрении механизмов повышения прочности наполненных цементных систем, особенно при использовании тонкодисперсных химически активных наполнителей особое внимание должно уделяться изучению процессов кристаллообразования, обеспечивающих в конечном итоге прочность твердеющих композитов.

На стадии приготовления цементных растворов и мелкозернистых бетонов микронаполнители в значительной мере определяют реологические свойства смесей. Наполненные системы более подвижны и пластичны, легко транспортируются к месту укладки и уплотняются с меньшими энергетическими затратами. Следует иметь в виду, что одним из определяющих факторов для улучшения реологических свойств наполненных цементных растворов является заряд поверхности частиц микронаполнителей. Наиболее перспективными с точки зрения применения в цементных и сложных строительных растворах являются карбонатные шламы химводоочистки предприятий энергетики и гипсосодержащие нейтрализованные шламы стекольной промышленности.

Целесообразность применения подобных шламов в производстве строительных растворов убедительно доказана широким промышленным использованием их в строительных организациях г. Пензы. В течение последних 15 лет гипсосодержащие и карбонатные шламы используются в производстве штукатурных и кладочных растворов с целью регулирования

процессов схватывания и твердения, а также улучшения реологических свойств смесей.

Вместе с тем, в отношении механизмов действия минеральных шламов многое остается неизвестным, и чем совершеннее и точнее становятся методы исследований, тем более сложными представляются нам процессы химической активации наполненных цементных систем. Достаточно сказать, что на сегодняшний день не существует однозначного мнения о механизме образования и перекристаллизации этtringита и, как следствие, о характере его влияния на структуру и прочность цементных материалов. Во многих исследованиях, касающихся механизмов гидратации и твердения цементных систем, наполненных тонкодисперсным кальцитом отмечается значительное повышение прочности водо- и коррозионной стойкости материалов. Однако механизмы карбонатной активации гидратации, протекающие на молекулярном уровне, исследованы недостаточно. Сложным и многогранным является процесс формирования гидросиликатов кальция в присутствии кальцита и механизм эпитаксиального наращивания кристаллических структур, образующихся при гидратации цемента на гранях уникального минерала-кальцита.

Всесторонние и глубокие исследования механизмов гидратации и твердения наполненных цементных систем, в том числе с использованием тонких физико-химических методов анализа процессов, протекающих на молекулярном уровне, позволят не только получать материалы с заданными свойствами, но и управлять этими процессами на различных стадиях формирования структуры композиционных строительных материалов.

Одним из перспективных направлений исследований, касающихся расширения применения гипсосодержащих и карбонатных шламов, является изучение механизмов их действия и характера влияния на физико-механические свойства теплоизоляционных материалов. Намечены два основных направления возможного применения шламов в производстве подобных материалов. Первое относится к композитам, получаемым на основе цементов, шламов и органических наполнителей (отходы деревообработки, пенополистирол и др.). Такие материалы могут широко использоваться в качестве теплоизоляционных вкладышей в ограждающих конструкциях зданий и сооружений. Значительная экономия стеновых материалов может быть достигнута, например, при возведении стен малоэтажных жилых зданий по принципу «колодезной» кладки, заполнителем в которой является цементно-шламовый материал с органическим наполнителем. Другим направлением является применение карбонатных и смешанных шламов в производстве ячеистых бетонов с целью

ускорения процесса начального структурообразования и повышения прочности.

Традиционно для регулирования процессов схватывания и твердения в технологии ячеистых бетонов используется поташ, гипсовый камень, кальцинированная техническая сода, жидкое натриевое стекло, едкий натр, сульфат натрия, С-3 и другие добавки, способствующие стабилизации структуры на раннем этапе твердения.

Одним из возможных направлений применения карбонатного шлама (или его смеси с гипсовым) в пенобетонах является использование его совместно с сульфатом натрия, который может быть получен на основе крупнотоннажных отходов производства предприятий химико-фармацевтической промышленности. Известно, что одним из существенных недостатков, повышающих себестоимость пенобетонных конструкций, является повышенный расход цемента. Исследованиями установлено, что при использовании карбонатных шламов в производстве пенобетона возможно достижение экономии цемента до 25 % без снижения прочности материала.

Кроме того, при использовании шламов совместно с ускорителями твердения может быть достигнута не только высокая экономия вяжущего, но и значительное снижение тепловой энергии в процессе термообработки изделий. Пенобетонные конструкции, обладающие высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами могут быть получены при замене до 50 % песка карбонатным шламом.

Положительный опыт использования карбонатного шлама химводоподготовки предприятия ТЭЦ г. Пензы в качестве добавки, регулирующей начальное структурообразование, и с целью снижения расхода вяжущего при производстве пенобетонных конструкций получен в 2006 г. на Пензенском предприятии ОАО ЖБИ.

Важным и перспективным направлением применения карбонатных и гипсовых шламов является использование их в качестве микронаполнителей в производстве отделочных составов (шпатлевок, затирочных паст и т.д). В последнее десятилетие гипсосодержащий шлам Никольского предприятия по выпуску стекла и хрусталя (Пензенская область) успешно применяется в производстве отделочных материалов в строительных организациях г. Пензы. Вместе с тем исследования, касающиеся механизмов действия минеральных шламов на процессы твердения, основные свойства и долговечность отделочных материалов, весьма ограничены.

Таким образом, одной из важнейших задач расширения области применения минеральных шламов в производстве строительных и

отделочных материалов является повышение стабильности химического состава шламов и всестороннее изучение механизмов физико-химической активации процессов гидратации и твердения цементных и композиционных систем. Процессы растворения исходных вяжущих адсорбции и кристаллизации гидратов, протекающие на молекулярном уровне и, особенно, на ранних этапах гидратации во многом определяют характер последующего твердения материала его прочность и долговечность.

Несмотря на достигнутые успехи отечественных и зарубежных ученых в области теории гидратации и твердения вяжущих веществ, до сих пор в теоретических и экспериментальных исследованиях остается множество нераскрытых вопросов, касающихся механизмов гидратации. С внедрением в строительное материаловедение современных технологий проведения экспериментальных исследований и нанотехнологий, механизмы гидратации и твердения вяжущих веществ представляются нам еще более сложными и многогранными. Начиная с момента затворения водой, система испытывает воздействие многих внешних и внутренних факторов, определяющих непрерывный эволюционный процесс формирования структуры твердения.

Для создания единой теории гидратации вяжущих веществ необходимо выяснить роль химических и физико-химических процессов, происходящих в системе, определить характер их взаимосвязи и природу сил, приводящих к формированию структуры твердения и прочности. В наполненных цементных системах, особенно в присутствии химически активных микронаполнителей, процессы растворения, адсорбции, кристаллизации и др. определяются химическими свойствами модификаторов, зарядовым состоянием поверхности его частиц, растворимостью, особенностями кристаллохимического строения и многими другими факторами. Важное значение в процессах гидратации имеет структура воды и гидратированных ионов, появляющихся в системе с первых секунд после затворения водой и в дальнейшем определяющих характер изменения растворимости, адсорбции, кинетику кристаллизационных процессов и т.д.

Таким образом, в гетерогенных цементных системах утвердительно говорить о каком-либо едином механизме гидратации достаточно сложно, поскольку множество исходных фаз, присутствующих в полиминеральном вяжущем, оказывает взаимоопределяющее влияние на процессы гидратации и твердения системы в целом. Вероятно, в ближайшем будущем наряду с развитием теории и практики строительных материалов на основе полиминеральных вяжущих веществ будет развиваться направление строительного материаловедения, в основу которого будут положены исследования процессов гидратации и твердения мономинеральных вяжущих

и получения композитов на их основе, поскольку процессами синтеза подобных материалов можно будет управлять с высокой степенью гарантии достижения заданных параметров и свойств твердеющих структур [7].

## **2.2. Использование органоминеральных шламов для производства паст и битумов**

Органоминеральные шламы (ОМШ) - продукты очистки промстоков предприятий машиностроения и нефтепереработки, специфика технологии которых предопределяет разделение их на маслошламы и нефтешламы.

Наиболее целесообразно применение ОМШ в виде высококонцентрированных паст – эмульсосуспензий, для которых характерны пластичность, упругость, седиментационная устойчивость, тиксотропия. Такие свойства определяют использование ОМШ в качестве высокоэффективных стабилизаторов, пластификаторов и диспергаторов водоземных битумных паст и мастик. Магнитные свойства ферромагнитного шлама - как добавки узкоспециального действия, направленно корректирующей деформативность битумных герметиков.

Шлам - порошок, легко рассыпается в руках, не слеживается длительное время, водостоек. При опрессовке с течением времени приобретает некоторую механическую прочность благодаря частичному испарению и оксиполимеризации органических веществ. Его рационально применять в качестве скелетных гранулометрических добавок битумогрунтов и основного минерального компонента извести и цементогрунтобетонов.

При активации минерального наполнителя шламами (1...5 %) отмечено, что снижаются аглютирование и пыление, пористость и битумоемкость, водопоглощение, улучшается качество смачивания и прилипание органического вяжущего. Одновременно расширяется интервал пластичности битумов и, как следствие, тепло- и трещиностойкость асфальтобетонов на таких активированных порошках.

Обработка суглинка шламами в количестве 10...15 % от массы грунта улучшает его удобообрабатываемость, снижает битумоемкость и набухание, повышает плотность, уменьшает водопоглощение.

Изучены структурно-реологические свойства битумов, модифицированных ОМШ. Установлено, что шламы в количестве 10...20 % оказывают структурно-пластифицирующее действие, расширяя одновременно интервал пластичности органического вяжущего в сторону высоких положительных и отрицательных температур, что позволяет получать более стабильные битумы различного назначения. При

концентрации шламов 20...40 % полностью изменяется структурное состояние органического вяжущего и тем самым назначение: расширяется номенклатура битумов и их взаимосвязь.

В составе комбинированных эмульгаторов (1:1) ОМШ способствует улучшению качества диспергации битума - увеличивают однородность и ускоряют процессы структурообразования мастик.

В качестве самостоятельных минеральных эмульгаторов ОМШ гарантируют достаточное и необходимое условие диспергации битума, полностью исключают вероятность его реэмульгации.

Ферромагнитный шлам как добавка (10...12 %) узкоспециализированного действия повышает деформативность битумных герметиков с 16 до 30 %.

ОМШ, стабилизированные минеральными вяжущими, имеют смешанную коагуляционно - кристаллическую структуру достаточно высокой деформативности. Использование таких материалов, как известно, предохраняет асфальтобетонное покрытие от трещинообразования, а в отдельных случаях позволяет обходиться без специального слоя из щебня или гравия, выполняющих роль трещинопрерывающих прослоек (рис. 2.1). Известные и цементшламобетоны отвечают II и III классам прочности, водостойкости и морозостойкости.

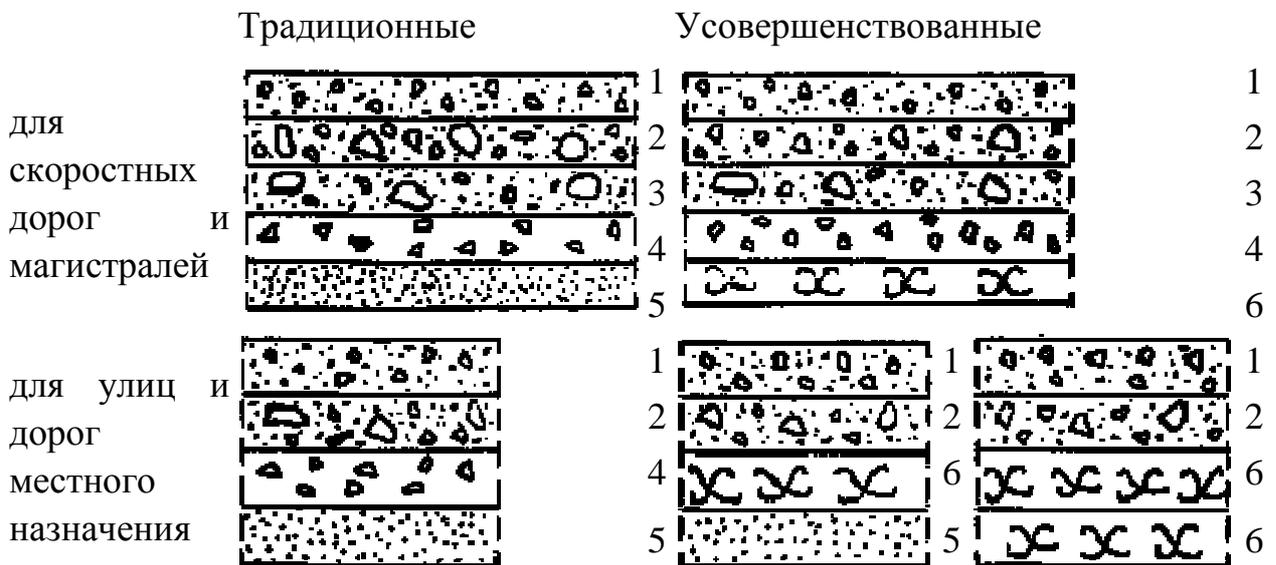


Рис. 2.1. Органоминеральные шламы в конструкциях дорожных одежд:

**покрытие:** 1 – мелкозернистый асфальтобетон/асфальтошламобетон;

2 – крупнозернистый асфальтобетон/асфальтошламобетон;

3 – крупнозернистый крупнопористый асфальтобетон/асфальтошламобетон;

**основание:** 4 – щебень; 5 – песок; 6 – цементшламобетон

Оптимальные составы асфальто- и грунтобетонов, кровельно-гидроизоляционных битумных мастик и герметиков на основе ОМШ имеют целый ряд технологических и эксплуатационных преимуществ.

Во всех случаях упрощается технологический процесс: сокращаются энергозатраты и трудозатраты на подготовку компонентов, снижаются температура на 10...40 °С и время приготовления битумно-шламовых композитов на 2...15 минут.

Улучшаются технологические свойства: удобообрабатываемость - гомогенность, жизнеспособность, удобоукладываемость - качество уплотнения в 1,5...3,5 раза.

Повышаются эксплуатационные показатели: водо- и морозостойкость, тепло- и трещиностойкость в 1,5...2,0 раза, а значит, происходит стабилизация структуры битумно-шламовых композитов в широком диапазоне температур - повышаются их качество и долговечность.

Производственные испытания и проведенные работы по устройству дорожных и кровельно-гидроизоляционных покрытий битумно-шламовых композиционных материалов показали возможность их приготовления и укладки существующими оборудованием и механизмами.

Систематические ежегодные обследования опытных и базовых участков, имеющих адекватные геометрические параметры, проводимые в течение 4-х лет, показали, что покрытия на опытных участках находятся в хорошем состоянии. На них не обнаружено признаков появления деформаций пластического и хрупкого характера.

Экономический эффект оценивается для дорожных покрытий на 1 м<sup>2</sup> в 2...12 %, кровельно-гидроизоляционных - 5...10 %. Применение шламов позволит экономить на 10...30 % органические вяжущие, на 50...100 % - минеральные эмульгаторы, наполнители битумных мастик, грунты в известии и цементогрунтобетонах.

Социальный эффект достигается за счет улучшения экологической обстановки в районах крупных предприятий: сокращения отвалов, свалок, снижения интенсивности загрязнения почв, грунтовых вод и водоемов, воздушного бассейна, уменьшения пожароопасности.

Токсичность шламовбитумных композитов находится на уровне других строительных материалов на основе органических вяжущих [8].

Ростовским государственным строительным университетом, в свою очередь, был разработан способ регенерации асфальтобетона так же с использованием шлама ТЭЦ.

Сущность изобретения заключается в том, что смешение асфальтобетона с пластифицирующим компонентом производят, используя фрезерованный старый асфальтобетон, а в качестве пластифицирующего компонента используют триэтаноламин, и дополнительно вводят шлам химводоочистки ТЭЦ, при этом компоненты берут в следующем соотношении, мас. %:

Фрезерованный асфальтобетон - 95,4–98,8,

Триэтаноламин - 0,2–0,6,

Шлам химводоочистки ТЭЦ - 1,0–4,0.

Анализ известных технических решений показал, что способы регенерации старого асфальтобетона с добавлением фракций минерального материала, битума и пластифицирующих добавок известны, однако они требуют, как правило, предварительного дробления асфальтового лома в различных дробильных устройствах. Кроме того, смешение с пластифицирующими компонентами не обеспечивает асфальтобетону такие свойства, которые он проявляет в заявляемом решении при использовании добавки триэтаноламина и дополнительно шлама химводоочистки ТЭЦ.

Введение триэтаноламина в состав фрезерованного старого асфальтобетона способствует внешней пластификации асфальтенов и смол вяжущего, постаревшего в какой-то степени в условиях эксплуатации старого асфальтобетона. В процессе регенерации старого асфальтобетона в присутствии триэтаноламина значительно улучшаются деформативные характеристики вяжущего. Так, наличие триэтаноламина в битуме увеличивает его пенетрацию при 25 °С и 0 °С, повышает температуру размягчения по КИШ, значительно снижает температуру хрупкости, повышает интервал пластичности вяжущего от 62 до 71, что положительно сказывается на пластифицирующих свойствах вяжущего и его теплоустойчивости при повышенных и отрицательных температурах. Органическое соединение триэтаноламина в единое целое с битумом обусловлено родством природы компонентов - вяжущего и поверхностно-активной пластифицирующей добавки.

Введение добавки триэтаноламина в состав асфальтобетонной смеси в сочетании со шламом химводоочистки ТЭЦ способствует усилению процессов структурообразования асфальтобетона повышая его теплоустойчивость и водостойкость, сопротивление сжатию при 50 °С ( $R_{сж}^{50\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ) достигает при этом 2,0 МПа, коэффициент водостойкости - 0,92–0,94, набухание - невысокое, в пределах нормы.

Положительный эффект применения триэтаноламина в сочетании со шламом химводоочистки достигается за счет того, что тонкодисперсный

материал с высокоразвитой поверхностью содержит в своем составе активные компоненты основного характера, способные вступать во взаимодействие с битумом (материалом кислого характера), образуя асфальтовое вяжущее.

Присутствие триэтаноламина пластифицирует старый битум и, обладая хорошими адгезионными свойствами, способствует лучшей прилипаемости вяжущего к минеральному материалу как основного, так кислого характера, что положительно сказывается на показателе водостойкости приготавливаемого асфальтобетона.

#### Характеристика исходных материалов

1. Фрезерованный асфальтовый лом был отобран после холодного фрезерования покрытий городских автомобильных дорог г. Ростова - на - Дону, построенных 8–10 и более лет.

Средняя проба фрезерованного асфальтового лома в основном соответствует требованиям ГОСТ 9128-97 к смесям горячим плотным.

2. Триэтаноламин (ТЭА) Триэтаноламин (ТЭА) технический 8211. Качество его соответствует ТУ 6-02-916-79.

3. Шлам химводоочистки ТЭЦ. Шлам химводоочистки ТЭЦ использовался в качестве структурирующей добавки приготавливаемой асфальтобетонной смеси с целью повышения его теплоустойчивости и водостойкости. Отобран шлам на ТЭЦ-2 г. Ростова-на-Дону на узле химводоочистки при умягчении речной воды гашеной известью и содой. Содержащиеся в воде гидрокарбонаты, сульфаты и хлориды кальция и магния переходят в нерастворимый осадок, состоящий в основном из карбоната кальция и гидроксида магния. В сутки в отвалы выбрасывается до 16 т шлама.

Высушенный и растертый шлам представляет собой тонкодисперсную пыль желтого цвета с удельной поверхностью до  $7500 \text{ см}^2/\text{г}$ , что обеспечивает большую адсорбционную способность шлама (остаток на сите 0,071–9,3 %). Насыпная плотность шлама  $0,76 \text{ г}/\text{см}^3$  истинная -  $2,61 \text{ г}/\text{см}^3$ . Используемый шлам, являясь отходом химводоочистки ТЭЦ-2, обладает такими свойствами как стабильность свойств и состава, что связано со стабильным составом солей речной воды реки Дон.

Использование предлагаемого изобретения позволяет:

- повысить качество регенерированного асфальтобетона за счет повышения показателя «предела прочности при сжатии» при повышенных температурах ( $R_{сж}^{50 \text{ C}}$ ) на 20–25 % и, тем самым, повысить сдвигустойчивость покрытий, что особенно важно для Южных регионов России;

- исключить дополнительную операцию по дроблению старого асфальтобетона;
- способствовать охране окружающей среды за счет использования отходов производства [9].

### **2.3. Получение извести и гипса из шлама**

В настоящее время на шламоотвалах только на Нижнекамской ТЭЦ находится свыше 50 тысяч тонн шлама ХВО, накопленного на промышленных площадках электростанции с 1967 по 2007 годы. Большие объемы накопленного шлама представляют серьезную проблему, так как очистка шламоотвалов и утилизация крупнотоннажных отходов водоподготовки сопряженными с рядом экономических и экологических трудностей. В энергетической отрасли шламы ХВО складированы и временно накапливаются в шламоотвалах, представляющих собой гидротехнические сооружения IV класса, сооруженные методом обвалования из земляных дамб. В данные накопители происходит сброс шламовых вод, которые затем отстаиваются. Шлам ХВО осаждается, а осветленная вода повторно используется на электростанции в системе технического водоснабжения. После заполнения шламоотвалов до проектной отметки сброс шламовых вод прекращается, шламоотвал оставляется для обезвоживания шлама с целью его последующей очистки и подготовки к дальнейшему временному накоплению отхода. В этой связи самой большой проблемой в энергетике является образование и утилизация большого количества шлама ХВО, который накапливается несколько лет в шламоотвалах.

Решить данную задачу наиболее полно можно за счет применения шламов в качестве сырья самой материалоемкой отрасли народного хозяйства строительной индустрии. Разнообразие продукции этой отрасли позволяет найти рациональное направление утилизации практически каждого вида отходов данной группы.

Анализ современного опыта показал, что использование шламов химводоподготовки ТЭЦ ограничивается применением их в качестве второстепенных компонентов при добавлении в смеси строительного назначения. Значительно меньшее внимание уделено активизации данных продуктов и получения на их основе систем, самостоятельно обладающих вяжущими свойствами.

По этим причинам в результате данных исследований разрабатывается технология утилизации шламов химводоподготовки ТЭЦ с максимальным

использованием энергии, запасенной на стадии их образования, при минимальном антропогенном воздействии на окружающую среду.

Так как шлам содержит в своем составе большое количество карбоната кальция, то, как правило, на основе такого сырья производят воздушную известь. Другим вяжущим, при производстве которого используется большое количество карбонатного компонента (до 25 %), является портландцемент.

В основе технологии производства наиболее крупнотоннажных вяжущих веществ, таких как цемент, строительная известь, лежит высокотемпературный обжиг сырья от 1000 °С и более, который сопровождается выделением большого количества диоксида углерода. К тому же в процессе высокотемпературного обжига происходит загрязнение окружающей среды, выделяющимся при этом радоном-222 ( $^{222}\text{Rn}$ ) и дочерними продуктами его распада.

Как отмечалось ранее, содержание основного минерала карбоната кальция в шламе составляет 65–75 %, что делает его еще более непривлекательным в качестве сырья для производства указанных выше вяжущих.

Другим вяжущим веществом, содержащим ионы Са, является гипсовое вяжущее. Производство гипсовых вяжущих веществ осуществляется при более низких температурах, что значительно снижает выделение углекислого газа за счет сжигания топлива. Тепловая обработка происходит с выделением воды в виде пара или в капельно-жидком состоянии. Выделение радиоактивных веществ при производстве данного вяжущего также значительно снижается.

Учитывая вышеприведенные заключения при утилизации отходов химической подготовки воды на ТЭЦ, были сделаны попытки получения вяжущего максимально приближенного к технологии гипсовых вяжущих веществ.

При данном фазовом составе температурная обработка в области температур получения гипсовых вяжущих не позволяет получать вяжущих систем. При этом продукты термической обработки шлама химводоподготовки ТЭЦ представляют собой системы «высыхания» с низкими прочностными показателями. Это объясняется малым содержанием сульфатов кальция.

Для направленного регулирования вещественного состава шлама необходимо увеличение содержания ионов  $\text{SO}_3$ . Было предложено имеющийся в составе шлама СаО и СаСО<sub>3</sub> перевести в сульфатную фазу (СаSO<sub>4</sub>\*nH<sub>2</sub>O). Для осуществления этого предложения наиболее удобным представлялась нейтрализация шлама раствором серной кислоты. Указанный

вариант является уместным, так как раствор серной кислоты с концентрацией до 30 % является общедоступным отходом большинства химических производств.

В целом можно предположить, что в результате указанных окислительно-восстановительных реакций образуется малорастворимый двухвалентный сульфат кальция, который выпадает в осадок.

Водоочистка промстоков – типично коллоидный процесс, который сводится к коагуляции взвеси в воде мельчайших частиц электролитами. При этом благодаря наличию межфазных сольватных слоев снижается свободная поверхностная энергия. Для повышения реакционной способности шлама перед химической нейтрализацией проводилась дополнительная механоактивация осадка. При этом должно происходить образование неравновесных дефектов в твёрдых телах, которые и определяют в значительной мере реакционную способность твёрдой фазы.

Нижегородским архитектурно-строительным университетом (НГАСУ) теоретически и экспериментально показано, что по функциональному назначению шлам химводоподготовки ТЭЦ может быть рекомендован в качестве сырья для производства вяжущих веществ (гипса), так как содержит в большом количестве соединения на основе ионов кальция, являющихся основой для производства большинства минеральных вяжущих веществ. НГАСУ был обоснован способ утилизации шлама химводоподготовки ТЭЦ с получением гипса. Предложено имеющиеся в составе шлама соединения кальция перевести в сульфатную фазу, так как шлам химводоподготовки ТЭЦ состоит на 65–75 % из данных минералов, способных к нейтрализации серной кислотой (отходами серной кислоты).

Для получения гипса на основе полуводного сульфата кальция известны два основных способа: обжиг в воздушной среде и автоклавная обработка. НГАСУ выявлено, что получение гипса на основе шлама ХВО должно проводиться в автоклавных условиях. На основе данных исследований рекомендованы параметры тепловой обработки: температура – 139 °С, давление – 0,25 МПа, время обработки – 2,0...2,5 часа. По предлагаемой технологии шлам ХВО после нейтрализации серной кислотой (отходами серной кислоты из аккумуляторов) подвергается автоклавной обработке по установленным выше режимам, после чего обезвоживается механическим способом и досушивается в сушилке. Оптимальным расходом серной кислоты является ее количество 75...100 % от стехиометрии. При химической активации шлама можно применять отход производства серной кислоты слабой концентрации, что позволяет утилизировать и данный продукт [10].

Шламы водоочистки могут так же заменять известь в строительных растворах. В раствор дополнительно вводят пластифицирующие ПАВ. Полезно введение также добавки сульфата натрия, реагирующего с гидроксидом железа, содержащимся в шламе.

В табл. 2.1 приведены результаты испытаний растворов, выполненные в Полоцком университете, содержащих шламы водоочистки и комплексную добавку СПС.

Таблица 2.1

Марка раствора	Состав раствора, кг/м <sup>3</sup>					В/Ц	под-вижность, см	Прочность 28 сут, МПа	Расслаиваемость, %	Воздухоудерживающая способность, %
	цемент	известь	шлам	СПС	песок					
50	140	85,4	-	-	1550	2,06	8	5,08	9,1	96,6
	140	-	25,6	2,24	1550	1,85	8	5,15	8,8	97
75	200	71,4	-	-	1550	1,46	8	7,55	8,9	96,6
	200	-	25	2,8	1550	1,29	8	7,6	8,6	97
100	255	58,3	-	-	1550	1,15	8	10,1	8,9	69,5
	255	-	20,4	3,06	1550	1,01	8	10,3	8,2	96,9

Эти данные показывают, что строительные растворы с использованием шламов водоочистки имеют значения основных показателей, характерные для известково-цементных растворов [11].

#### 2.4. Технология производства сульфатсодержащего вяжущего из шлама ТЭЦ

Анализ литературы [12, 13] показал, что использование шлама химводоподготовки ТЭЦ ограничивается применением их в качестве второстепенных компонентов при добавлении в смеси строительного назначения. Меньшее внимание уделено получению на их основе систем, самостоятельно обладающих вяжущими свойствами.

Авторами были проведены исследования возможности использования утилизированного шлама химводоподготовки двух ТЭЦ Татарстана: Казанской ТЭЦ-1 и Нижнекамской ТЭЦ-1 для получения вяжущего.

По своему химическому составу шлам химводоподготовки близок к химическому составу мела. Шлам представляет собой мелкодисперсный порошок кремового цвета следующего химического состава, % вес: СаО – 87,0, MgO – 11,0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,44, связанная вода – 3 %. Был определен фракционный состав шлама (табл. 2.2). Сопоставляя результаты

микроскопических исследований и фазового состава, были выявлены изменения гранулометрического состава шламов различных ТЭЦ.

Таблица 2.2

## Фракционный состав шлама

Остаток на сите, мм	%	Остаток на сите, мм	%
8	2,1	1,6	1,0
5	4,2	0,5	1,4
3,15	4,1	Менее 0,5	84,7
2,0	1,4	-	-

Химический состав шламов приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3

## Химический состав шлама химводоподготовки ТЭЦ\*

Наименование ТЭЦ	Влажность %	Ca <sup>2+</sup> г/кг	Fe <sup>3+</sup> г/кг	Mg <sup>2+</sup> г/кг	Hg <sup>2+</sup> мг/ кг	Ni <sup>2+</sup> мг- экв/ кг	Zn <sup>2+</sup> мг- экв/ кг	Mn <sup>2+</sup> мг- экв/ кг	Cr <sup>3+</sup> мг- экв/ кг	Pb <sup>2+</sup> мг- экв/ кг	Cd <sup>2+</sup> мг- экв/ кг	Cu <sup>2+</sup> мг- экв/ кг
ТЭЦ-1	21,7± 3,5	276± 36	1,39 ±0,5	36,5 ±7,3	≤0,1	29± 11	15,4 ±5,5	480± 163	27,3 ±8,7	27,3 ±8,7	3,2± 1	16,3 ±4,6
Нижнекамская ТЭЦ-1	46 ± 4	42 ± 12	144± 3,2	29 мг/ кг ± 3%	<0,2 7 мг/ кг	58± 4%	54± 0,4	1,5± 0,4	23,7 ± 0,02	32± 1%	2,2± 1	42± 3,2

\* - Химический состав шламов представлен экологической службой ТАТЭНЕРГО

В качестве нейтрализующего шлам компонента использовались техническая серная кислота со стабильными свойствами по ГОСТ 4204-77 и отходы аккумуляторной серной кислоты.

Другие материалы применялись для модельных исследований поведения сульфатной фазы и рекомендаций для утилизации шламов химводоподготовки ТЭЦ при получении на его основе сульфатсодержащих вяжущих веществ. Использовались материалы с различной морфологией и разным соотношением сульфатной фазы: природные продукты (природный гипсовый камень, природный ангидритовый камень); отходы производств (десульфогипс). Исследование свойств проводилось как по стандартным, так и по специально разработанным методикам. Процесс перекристаллизации

сульфатных систем при тепловой обработке контролировался визуальным методом.

Объем и состав осадка, образуемого при химводоподготовки на ТЭЦ, определяются технологией очистки, видом и концентрацией химических реагентов, качеством применяемой воды.

В большинстве случаев химводоподготовки на ТЭЦ производят с использованием наиболее дешевых компонентов: коагулянта (железный купорос) и осадителя (гашеная известь). Если брать во внимание железный купорос, то он выпускается химической промышленностью по ГОСТ 6981-94 и является достаточно стабильным по качеству продуктом. В отличие от него качество извести нестабильно. Широко применяются нейтрализующие качества извести, однако до сих пор нет соответствующих нормативов, регламентирующих ее состав и свойства как осадителя, что приводит в случае применения обычной строительной извести к большому ее перерасходу, и отражается на фазовом составе шлама. Имеющиеся отличия в качестве исходной воды различных водоемов, а также сезонные колебания данного качества существенно корректируются меньшим или большим расходом реагентов.

Высокая дисперсность шлама при его утилизации на стадии обезвоживания вызывает низкую фильтрующую способность. В заводских условиях фильтрация является наименее стабильной операцией, определяющей производительность процесса в целом. Для повышения технологической эффективности механического обезвоживания при всех равных условиях необходимо стремиться к укрупнению размеров частиц шлама, что является одним из приоритетов разрабатываемого экологического подхода к утилизации шлама

Химический и гранулометрический состав сказывается на физических свойствах шлама, которые представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4

## Физические свойства шламов химводоподготовки ТЭЦ

Наименование ТЭЦ	Истинная плотность кг/м <sup>3</sup>	Насыпная плотность кг/м <sup>3</sup>	Удельная поверхность м <sup>2</sup> /кг	Нормальная густота по методу Суттарда	рН
Казанская ТЭЦ-1	2620	586	657,2	1,4	9,78
Нижнекамская ТЭЦ-1	2580	564	542,4	1,2	9,20

По данным химического анализа [таблица 2.3] установлено, что по функциональному назначению шлам химводоподготовки ТЭЦ-1 может быть использован в качестве сырья для производства вяжущих веществ, так как содержит в большом количестве соединения на основе катионов  $\text{Ca}^{2+}$  [до  $276 \pm 36$  г/кг], являющихся основой для производства большинства вяжущих веществ.

Важным технологическим показателем при утилизации шлама является его гранулометрический состав. Высушенный шлам представляет собой тонкодисперсный порошок. С помощью микроскопического метода определено, что частицы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  имеют размер 0,2–1,5 мкм, зерна извести – 2,5–5 мкм, средние и крупные зерна (5–20 мкм) имеют  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . Частицы размером от [2–5 мкм] до [50–100 мкм] – механические примеси кварца и кусков глины.

При разработке технологии утилизации шлама необходимо учитывать его большую дисперсность и связанную с ней нужную степень фильтруемости.

В основе способа утилизации шлама химводоподготовки ТЭЦ с получением сульфатсодержащего вяжущего вещества авторами было предложено перевести имеющиеся в составе шлама  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCO}_3$  в сульфатную фазу ( $\text{CaSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Данные соединения, являясь минералами, способны к нейтрализации серной кислотой. При этом рассматриваются традиционные способы получения вяжущих веществ аналогичного состава. Наиболее близкий по технической сущности является способ производства вяжущих веществ на базе карбонатного сырья, в основном карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ , основанный на технологии обжига при 1000 – 1200 °С [3]. По данной технологии получают строительную известь. В основе технологии производства в наиболее крупнотоннажных вяжущих лежит высокотемпературный обжиг сырья от 1000 °С и более, который сопровождается выделением большого количества углекислого газа. Другим вяжущим веществом, требующим содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , являются гипсовые вяжущие. Требуемое содержание данных вяжущих осуществляется при более низких температурах, что значительно снижает выделение углекислого газа за счет сжигания топлива. Тепловая обработка происходит с выделением воды из сырья в виде пара или в капельно-жидком состоянии.

После выбора области оптимальных температур при получении вяжущих на основе сульфатной системы определен способ производства. Как

известно, существует два основных способа производства вяжущих на основе полуводного сульфата кальция:

- Обжиг в воздушной среде;
- Тепловая обработка в жидких средах (автоклавная обработка).

При утилизации шлама в пользу автоклавной обработки говорят следующие факторы:

1. Шлам химводоподготовки ТЭЦ является высокодисперсным продуктом, который представлен в виде кристаллических микроструктур. Автоклавные условия способствуют получению кристаллов больших размеров.

Обезвоживание шлама в данном случае производится после процесса тепловой обработки без первоначального уменьшения его влажности, что должно повысить степень фильтрации конечного продукта и уменьшить энергозатраты на сушку.

2. Частицы шлама имеют коллоидный характер с наличием межфазных сольватных слоев, что снижает свободную поверхностную энергию, то и тепловую обработку эффективнее производить в водной среде.

3. В составе шлама присутствуют вещества в аморфном состоянии. При повышенных давлениях обычно аморфный продукт не образуется, поскольку на поверхности твердой фазы существует слой адсорбционных паров воды, снижающий ее поверхностную энергию, облегчающий образование зародышей кристаллизации.

4. Вышеприведенные продукты указывают на то, что конечный продукт должен обладать лучшими вяжущими свойствами.

Учитывая вышесказанное, авторами был выбран автоклавный способ производства.

Визуальные исследования процессов перекристаллизации гипса являются теоретической основой технологии производства вяжущих веществ на основе сульфата кальция в автоклаве. На основе данных исследований можно рекомендовать параметры тепловой обработки: температура – 139 °С, давление - 0,25 МПа, время обработки - 2,0...2,5 часа.

В эксперименте использовали 1 н раствор  $H_2SO_4$  [исходная серная кислота 96%,  $\rho = 1,825$  г/мл,  $pH = 1,3$ ]. Расход серной кислоты рассчитывается в процентах, исходя из стехиометрического количества серной кислоты, требуемой для нейтрализации 1 г  $CaCO_3$ , требуется 170 мл 1 н раствора  $H_2SO_4$ . Для выявления влияния степени активации серной кислотой шлама на технические свойства определены следующие свойства вяжущего (табл. 2.5):

Таблица 2.5

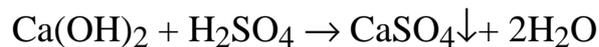
## Свойства сернокислого вяжущего, полученного из шлама ХВО

Расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,% от стехиометрии	Способ подготовки шлама	Свойства		
		Сроки схватывания, ч	Предел прочности при сжатии в 28 сут. МПа	
			Влажные	Сухие
25	1	8–9	-	-
	2	7–8	-	0,43
50	1	6–7	-	0,93
	2	5–6	0,45	3,2
75	1	4	0,45	2,75
	2	3–4	0,75	5,42
100	1	2–3	0,32	2,17
	2	2	0,63	5,21
125	1	4–5	0,95	6,08
	2	4	1,5	7,54
150	1	5–6	0,63	5,43
	2	5	1,65	6,47

1 – Шлам ХВО без предварительной подготовки.

2 – Шлам ХВО с предварительной механической активацией.

В эксперименте использовались разные растворы серной кислоты от 0,3 н - 1 н. Расход серной кислоты рассчитывается в процентах исходя из стехиометрического количества серной кислоты, необходимо для реакций нейтрализации:



Из концентрированного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,825$  г/мл) готовили растворы 0,3 н; 0,4 н; 0,5 н; 0,5 н; 0,6 н; 1 н.

Навеска шлама  $a_{\text{шл}} = 163$  г обрабатывалась соответствующими объемами растворов  $V_{\text{раствора}} = 3,2$  л.

pH шламовой водной смеси определяли pH-метром [ионометр Анион 4100].

Выявлено оптимальное количество применяемой серной кислоты. Главным технологическим показателем шлама является контроль степени нейтрализации шлама – значение pH (таблица 2.6). Для системы CaSO<sub>4</sub> pH = 5,5–7,8.

Таблица 2.6

## Уровень pH водной шламовой смеси

Вид суспензии	pH
Водная шламовая суспензия до обработки	9,78
Водная шламовая суспензия после обработки	7,2

Большое количество серной кислоты практически не приведет к увеличению степени нейтрализации, зато резко снижается значение pH. После нейтрализации шлам максимально обезвоживается механическим способом по технологии ТЭЦ-1, и в сыром виде обрабатывается 1 н раствором  $H_2SO_4$ , без термообработки. Далее шлам вновь обезвоживается механическим способом и в сыром виде может использоваться в качестве сульфатсодержащего вяжущего. Полученная смесь имеет термообработку вяжущих свойств. Испытания проводились на керамической плитке размером 15 см × 18 см, на штукатурной поверхности в течение 3–4 часов. Керамическая плитка держалась на штукатурной поверхности в течение трех месяцев (с 18.06.07 по 28.09.07).

Для повышения реакционной способности шлама перед химической нейтрализацией проводилась механоактивация осадка путем его помола в шаровой мельнице. При этом должно происходить образование неравновесных дефектов в твердых телах, которые и определяют в значительной мере реакционную способность твердой фазы. При механоактивации происходит также процесс усреднения частиц шлама по зерновому составу. Это позволяет исключить стадию разделения частиц шлама по размерам, так как от дисперсности зависит кинетика и эффективность реакции нейтрализации.

При коагуляции природой воды благодаря наличию межфазных сольватных слоев, снижается свободная поверхностная энергия. Для повышения реакционной способности шлама перед химической нейтрализацией шлама необходимо проводить его механическую активацию, путем размолла. При этом должно происходить образование неравновесных дефектов в твердых телах, которые и определяют в значительной мере реакционную способность твердой фазы. При этом происходит также процесс усреднения частиц шлама по зерновому составу. Это позволяет исключить стадию разделения частиц шлама по размерам, так как именно от дисперсности зависит кинетика и эффективность реакции нейтрализации. Механическая активация шлама перед нейтрализацией его серной кислотой способствует более полной реакции перевода карбоната кальция в сульфат

кальция. При этом время реакции нейтрализации до достижения равновесия сокращается.

При анализе удельной поверхности образующегося шлама показано, что вяжущие свойства продуктов меняются в зависимости от расхода кислоты. По мере увеличения расхода серной кислоты при нейтрализации шлама в количестве до 75 % от стехиометрии происходит постепенное уменьшение удельной поверхности, а прочность продуктов остается на том же уровне. Это объясняется изменением формы кристаллов  $\text{CaSO}_4$  с таблитчатых на игольчатые. Дальнейшее увеличение количества серной кислоты для нейтрализации шлама ведет к уменьшению удельной поверхности и повышению прочности образцов при увеличении сроков схватывания. Это объясняется укрупнением размеров игольчатых кристаллов  $\text{CaSO}_4$ . Резкое снижение pH до 5,7–6 нежелательно, так как при этом наблюдается присутствие свободной серной кислоты в составе шлама, что нежелательно, так как отрицательно сказывается на технологическом оборудовании. Таким образом, с позиции лучшей степени фильтрации и вяжущих свойств оптимальным расходом серной кислоты является ее 75–100 % от стехиометрии. Фильтрующая способность шлама после серноокислой обработки в 2 раза выше, чем у исходного шлама осветлителей.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что одним из направлений является использование шлама осветлителей ХВО ТЭЦ-1 в строительной индустрии. Ранее шлам рассматривался как добавка в строительные сухие смеси [13]. Результаты опытов с аккумуляторной серной кислотой практически не отличаются от данных при использовании технической серной кислоты. Тем самым, при химической обработке шлама можно применять отход производства серной кислоты любой концентрации, что позволяет утилизировать и данный продукт. На базе полученных вяжущих готовился строительный раствор для штукатурных работ. Раствор имел состав 1:1 (песок: вяжущее).

Серноокислый вяжущий шлам тестообразного вида – является самостоятельным раствором для штукатурных работ. Химический состав образующего вяжущего полностью соответствует строительному раствору: наличие песка, сульфата кальция, остаточного содержания  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ . По результатам испытаний раствор можно классифицировать как раствор штукатурный М50, Пк 3, ГОСТ 28013-98.

Таким образом, полученное вяжущее по малоэнергоёмкой технологии на базе шлама осветлителей ТЭЦ-1, Нижнекамской ТЭЦ-1 позволяет использовать его в качестве вяжущего в штукатурных и кладочных растворах. В среднем себестоимость вяжущего на базе шлама

химводоподготовки ТЭЦ и отработанной аккумуляторной серной кислоты на 70–80 % ниже, чем для аналогичного из природного сырья.

Анализ полученных данных показал, что прочность продуктов на базе шламов существенно изменяется в зависимости от расхода серной кислоты. Увеличение прочности вяжущего при увеличении расхода серной кислоты при нейтрализации шлама в количестве 75 % от стехиометрии объясняется увеличением сульфата кальция в его составе. Снижение прочности при расходе 100 % от стехиометрии объясняется увеличением удельной поверхности и нормальной плотности вяжущего. При этом происходит резкое снижение сроков схватывания, что подтверждает образование кристаллов полуводного гипса игольчатой формы чему способствует рН среды характерная для сульфатов кальция. Дальнейшее увеличение количества серной кислоты для нейтрализации шлама ведет к уменьшению удельной поверхности и нормальной плотности и, как следствие, повышается прочность образцов. При этом происходит увеличение сроков схватывания. Наличие свободной серной кислоты нежелательно, т.к. отрицательно сказывается на технологическом оборудовании и снижению рН вяжущего.

Сравнивая прочностные показатели продуктов гидратации шлама ХВО без предварительной очистки и шлама с предварительной механической активацией видно, что образуется большее количество двуводного сульфата кальция, а так же в структуре частиц шлама изменяется состояние его поверхности, размер и форма частиц, удельная поверхность, пористая структура, влияющие на реакционную способность вещества. Это приводит к образованию кристаллов более правильной формы, что подтверждают более низкие показатели удельной поверхности вяжущих.

В результате данных исследований выявлено, что по функциональному назначению шлам химводоподготовки ТЭЦ может быть рекомендован в качестве сырья для производства вяжущих веществ, так как содержит в большом количестве соединения на основе ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , являющихся основой для производства большинства минеральных вяжущих веществ. При разработке технологии утилизации шлама необходимо учитывать его большую дисперсности и связанную с ней низкую степень фильтруемости.

Приведены исследования поведения сульфатной фазы при тепловой обработке на модельных образцах с целью рекомендаций при утилизации шламов химводоподготовки ТЭЦ для получения на их основе сульфатсодержащих вяжущих веществ.

При этом рассматриваются традиционные способы получения вяжущих веществ аналогичного состава. Наиболее близким по технической сущности является способ производства вяжущих веществ на базе карбонатного сырья,

в основном карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ , основанный на технологии обжига при 1000–1200 °С. По данной технологии получают строительную известь. Другим вяжущим, при производстве, которого используется большое количество карбонатного компонента (до 25 %), является портландцемент. В процессе производства портландцемента температура обжига достигает 1450 °С.

Видно, что в основе технологии производства указанных наиболее крупнотоннажных вяжущих веществ лежит высокотемпературный обжиг сырья от 1000 °С и более, который сопровождается выделением большого количества диоксида углерода. К тому же в процессе высокотемпературного обжига происходит загрязнение окружающей среды выделяющимся при этом радоном-222 ( $^{222}\text{Rn}$ ) и дочерними продуктами его распада (ДПР). Другим вяжущим веществом, требующим содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , являются гипсовые вяжущие. Производство данных вяжущих веществ осуществляется при более низких температурах, что значительно снижает выделение углекислого газа за счет сжигания топлива. Тепловая обработка происходит с выделением воды из сырья в виде пара или в капельно-жидком состоянии. Выделение радиоактивных веществ при производстве данного вяжущего также значительно снижается.

Для обоснования и выбора способа получения вяжущего вещества из шлама химводоподготовки ТЭЦ были проведены физико-химические исследования на модельных образцах сульфатных систем: природный гипсовый камень, природный ангидритовый камень, десульфогипс. Результаты исследований указанного сырья при тепловой обработке показывают, что она оказывает значительное влияние на свойства получаемых продуктов. Проведенные исследования физико-химических свойств позволяют рекомендовать как наиболее устойчивую по своим эксплуатационным показателям для всех видов используемого сырья температурную область тепловой обработки 120–200 °С, способствующую преимущественному образованию кристаллов полу водного сульфата кальция. Минимально возможная температура при получении вяжущих веществ способствует обеспечению геоэкологических принципов, отмеченных ранее.

По разработанной технологии получено сульфатсодержащее вяжущее соответствующее требованиям ГОСТ 125-79 Вяжущие гипсовые. Данное вяжущее может использоваться в качестве составляющей в штукатурных и кладочных растворах.

## 2.5. Способ получения вяжущего на базе пылевидных фракций карбонатного сырья

Известен способ производства вяжущих веществ на базе карбонатного сырья, в основном карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ , основанный на технологии обжига этого сырья при 900–1200 °С. При этом размер исходного сырья должен составлять, как правило, не меньше 5 мм. На базе данной технологии производится строительная воздушная известь: негашеная комовая или молотая и гидратная.

В основе данной технологии вяжущих веществ лежит высокотемпературный обжиг сырья от 900 °С и более, который является энергоемким, а также сопровождается выделением большого количества диоксида углерода, что создает «парниковый эффект» и приводит к постепенному потеплению на планете. Мелкофракционное сырье при этом остается непригодным.

В 2001 году Нижегородским государственным архитектурно-строительным университетом был запатентован способ утилизации отходов и снижение энергозатрат при производстве вяжущего на базе пылевидных фракций карбонатного сырья. Это достигается тем, что в способе получения вяжущего на основе карбонатного сырья, включающем нейтрализацию данного отхода раствором серной кислоты и последующую автоклавную обработку, в качестве карбонатного сырья используют шламовый отход химической подготовки воды на ТЭЦ, нейтрализуя его до  $\text{pH} = 5-7$ , а перед автоклавной обработкой подвергают механоактивации. Новым является использование в качестве карбонатного сырья для получения вяжущего шламового отхода химической подготовки воды на ТЭЦ.

Характеристики шлама химической подготовки воды на Новогорьковской ТЭЦ (НГТЭЦ) приведены в таблицах 2.7 и 2.8.

Таблица 2.7

Химический состав шлама химводоочистки НГТЭЦ, %

П.П.П.	Водорастворимая часть	$\text{SiO}_2$	$\text{R}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_4$	$\text{CO}_2$
49,8	5,38	5,3	4,1	4,0	19,22	11,8	0,4	30,8

Таблица 2.8

Свойства шлама химводоочистки НГТЭЦ

Влажность, %	Удельная поверхность,	Истинная плотность,	Насыпная плотность,	Водородный показатель,

	$\text{м}^2/\text{кг}$	$\text{кг}/\text{м}^3$	$\text{кг}/\text{м}^3$	pH
52	490	1720	576	9,56

Отличительной особенностью данного отхода является его высокая дисперсность.

Данный шлам относится к карбонатным, и по данным рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов в нем содержится до 70 % карбоната кальция, содержание сульфата кальция является незначительным. При данном фазовом составе температурная обработка в интервале 200–600 °С не позволяет получать вяжущее по существующим технологиям производства гипсовых вяжущих. При этом они представляют собой системы «высыхания» с низкими прочностными показателями.

Так как данный шлам является высокодисперсным продуктом, который представлен в виде кристаллических микроструктур, то дальнейшую обработку нейтрализованного шлама и получение полуводного сульфата кальция проводят в условиях автоклавной обработки. Данные условия способствуют получению кристаллов больших размеров, что позволяет увеличить прочность вяжущего за счет снижения удельной поверхности частиц и уменьшения водопотребности вяжущего.

Используемые технологические операции известны из техники и используются в способе с выполнением свойственных им функций. Однако предлагаемый способ получения вяжущего удовлетворяет условию изобретательского уровня, так как решает задачу утилизации отходов и уменьшения энергозатрат путем низкотемпературной технологии получения вяжущего.

Результаты исследования вяжущих свойств данного шлама, активированного по различным способам, представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9

## Свойства активированного шлама

Номер способа обработки	Показатели								
	$S_{\text{уд.1}}^*$ м/кг	$S_{\text{уд.2}}^*$ $\text{м}^2/\text{кг}$	Н.Г.	Сроки схваты- вания, ч, мин		$R_{\text{сж}}$ , МПа	$R_{\text{сж сух}}$ , МПа	$K_{\text{разм}}$	$V_{\text{пор}}$ , %
				н. схв.	к. схв.				
1	490	235	0,90	8,10	14,15	0,18	1,19	0,09	69,19
2	680	152	0,56	4,85	8,90	1,23	3,70	0,21	54,38

Примечание.

\*  
 $S_{\text{уд.1}}$  – удельная поверхность до автоклавной обработки;

$S_{\text{уд.2}}^*$  – удельная поверхность после автоклавной обработки.

По *способу 1* проводилась автоклавная обработка по режиму 1-3-0,5 (подъем давления - изобарная выдержка при  $P = 0,25$  МПа - сброс давления).

По *способу 2* перед аналогичной автоклавной обработкой химически активированный шлам подвергался помолу в шаровой мельнице в течение 15 минут.

У полученного по различным способам вяжущего определяли нормальную плотность по методу Сутгарда для гипсового теста и сроки схватывания. Прочностные показатели, коэффициент размягчения, а также внутрипоровый объем определялись на образцах-кубиках с размером ребра 2 см в возрасте 28 суток хранения над водой в эксикаторе.

Приведенные данные показывают, что автоклавная обработка шлама без механоактивации не дает удовлетворительных результатов по срокам схватывания, а прочностные показатели и водостойкость получаемого вяжущего невысоки.

Предварительная механоактивация в течение 15 мин придает кристаллам шлама повышенную дефектность и позволяет разрушить пассивирующие пленки, образующиеся на стадии образования шлама.

При этом уменьшается удельная поверхность получаемого вяжущего, что приводит к уменьшению нормальной плотности и, как следствие, внутрипорового объема затвердевших образцов. Сроки схватывания при этом приближаются к показателям цементных вяжущих.

Таким образом, полученное вторым способом вяжущее на базе шлама химводоочистки позволяет использовать его в качестве активной составляющей в штукатурных и кладочных растворах.

Предлагаемый способ производства вяжущего позволяет снизить энергозатраты на производство вяжущего на базе карбонатного сырья пылевидных фракций в 2–3 раза и утилизировать отходы [14].

## **2.6. Карбонатный шлам – универсальный пластификатор шпаклевочных масс**

Номенклатура известных составов шпаклевок широка, но можно выделить группы по:

- виду применяемого связующего;
- технологии приготовления;
- назначению и др.

Основным классификационным признаком шпаклевок является вид связующего. В качестве связующего используют водные и неводные составы. Для водных составов применяют животные (костный, мездровый) и синтетические клеи (КМЦ, ПВА, синтетический латекс, ПААМ), для неводных составов - различные олифы, чаще всего используют полунатуральную олифу - оксоль.

Шпаклевочные массы должны обладать целым комплексом свойств, которые можно условно разделить на три группы:

- обязательные свойства - цвет, однородность, пластичность, адгезионная способность, удобонаносимость, отсутствие усадки после высыхания;

- свойства, зависящие от вида связующего, - продолжительность высыхания, жизнеспособность;

- дополнительные (определяемые условиями эксплуатации) - стойкость к перепадам температур.

Пензенским государственным университетом архитектуры и строительства был получен патент на использование шлама ХВО в основе шпаклевочной массы. Данное изобретение может быть использовано для выравнивания бетонных, оштукатуренных поверхностей, предназначенных под окраску клеевыми, силикатными, вододисперсионными красками. Технический результат - повышение трещиностойкости, уменьшение времени высыхания, улучшение адгезионных свойств. Шпатлевка, включающая наполнитель, натриевую соль карбоксилметилцеллюлозы - НКМЦ, хозяйственное мыло, воду, содержит в качестве наполнителя смесь шлама нейтрализации полировальной смеси стекольного производства и карбонатного шлама после химической водоочистки ТЭЦ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

- шлам нейтрализации полировальной смеси стекольного производства 30-40;

- карбонатный шлам химической водоочистки ТЭЦ 36-48;

- НКМЦ 0,6-0,75;

- хозяйственное мыло 0,4-0,6;

- вода 19,4-24,25.

При таком соотношении компонентов решается задача сокращения сроков высыхания шпатлевки, в отличие от традиционного состава.

Карбонатный шлам химической водоочистки ТЭЦ содержит в своем составе следующие компоненты, мас. %:

- $\text{CaCO}_3$  - 80;

- $\text{MgCO}_3$  - 5;

- окислы железа – 7;
- песок, уголь – 0,2;
- глина, слюда – 7,8.

Для приготовления композиции в смеситель любого типа загружается шлам нейтрализации полировальной смеси стекольного производства на основе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , карбонатный шлам, перемешиваются, после чего добавляют воду с растворенной добавкой НКМЦ и перемешивают в течение 5 минут. Примеры составов приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10

Наименование ингредиентов	Составы, масс. %					
	I	II	III	IV	V	прототип
Шлам нейтрализации полировальной смеси стекольного производства	40	31,6	30	30,5	41	34
Карбонатный шлам	36	48	44,4	50	35	–
КМЦ	0,705	0,6	0,75	0,57	0,705	–
Вода	22,795	19,4	24,25	18,43	22,795	44
Хозяйственное мыло	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	–
Костный клей	-	-	-	-	-	5
10 %-ный раствор хозяйственного мыла	-	-	-	-	-	11
Машинное масло	-	-	-	-	-	6

Поскольку одним из основных свойств шпаклевочных масс является их пластичность, то при их приготовлении добавляются органические (ССБ, СДБ и др.) и минеральные пластификаторы (чаще известковое тесто). Среди минеральных пластификаторов наилучшей пластичностью обладают шламы. Число пластичности шлама ТЭЦ от водоочистки и водоумягчения составляет 150–200, а известкового теста – 80–110.

Для проверки влияния шламов на пластические свойства шпаклевок в состав шпаклевок вводился карбонатный шлам Безымянской ТЭЦ, г. Самара от водоподготовки и водоумягчения. Этот вид шлама был выбран вследствие его нетоксичности, инертности и распространенности.

Изменение пластических свойств шпаклевок при введении шлама было изучено на примере наиболее часто применяемых шпаклевок двух видов: первая, содержащая в качестве связующих животный клей и олифу, вторая - ПВА.

Экспериментальные данные подтвердили то, что при введении шлама повышается пластичность шпаклевок, способность распределяться тонким слоем на любом основании, уменьшаются сроки высыхания, одновременно повышается адгезия к основанию и прочность.

Составы шпаклевок на основе животного клея и ПВА со шламом имеют явные преимущества по сравнению с составом, включающим в качестве пластификатора известковое тесто, не только по перечисленным свойствам. Использование шлама упрощает технологию, т.к. на стадии приготовления исключается операция по приготовлению известкового теста, снижается стоимость шпаклевки и решается экологическая проблема - утилизация отхода ТЭЦ [15, 16].

## **2.7. Битумная вододисперсионная паста**

Еще одним примером использования отходов водоочистки является битумная вододисперсионная паста, состав которой был запатентован Самарской государственной архитектурно-строительной академией. В основном она используется для приготовления гидроизоляционных холодных мастик или паст. Битумная вододисперсионная паста, включающая битум, минеральный эмульгатор и воду, в качестве минерального эмульгатора содержит карбонатный шлам ТЭЦ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

- битум 50;
- карбонатный шлам 14...18 (в пересчете на сухое вещество);
- вода 36...32.

Данный компонентный состав обеспечивает битумным пастам высокую степень диспергирования с повышенными адгезионными показателями и клеящей способностью.

Введение в качестве минеральных эмульгаторов высококальциевой извести и пластичной глины обеспечивает получение однородных паст, определяющих высокую клеящую способность мастик. Однако эти пасты не водостойки из-за растворимости извести (1,65 г/л) и высокой адсорбционной способности пластичных глин. Кроме того, высококальциевая известь довольно дефицитный продукт ввиду широкого его использования по другим направлениям, например для очистки кислых сточных вод. Поэтому в качестве эмульгаторов чаще используют магниевую или доломитовую известь. Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому результату является гидроизоляционная мастика

Хамаст ИПЦ-16 (2), приготовленная на гашеной извести, следующего вещественного состава: битум – 50 %; известь – 12 %; вода – 38 %.

Высокое присутствие MgO в извести придает мастике большую водостойкость по сравнению с пастами на основе высококальциевой извести (MgO до 8 %), но требует дополнительного помола минерального эмульгатора (для получения качественного диспергирования битума) или введения стабилизирующих добавок, позволяющих повысить клеящую способность мастики.

Используемый шлам представлял собой густую пастообразную массу, основным компонентом которого является CaCO<sub>3</sub>. Вещественный и химический состав шлама представлен в таблице 2.11.

Таблица 2.11

Вещественный состав								
мас., %	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Mg(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
	91,7	1,3	0,2	0,6	1,6	0,7	1,2	2,7
Химический состав								
мас., %	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	П.П.П.	
	44,3	3,87	1,72	1,47	4,5	0,44	43,7	

В П.П.П. входит гидрантная вода (химически связанная), образующая гидроксиды металлов.

Свободная вода представлена в основном адсорбционно-связанной, количество ее определяется показателем влагосодержанием. Влагосодержание (влажность шлама) равно 50–60 %.

Отличительной особенностью шлама является высокая удельная поверхность ( $Sy$  7000 см<sup>2</sup>/г, а у извести  $Sy$  3000 см<sup>2</sup>/г) и малая растворимость (CaCO<sub>3</sub> 0,015). Субмикрочастицы CaCO<sub>3</sub> шлама служат диспергатором битума, позволяющим получать высокодисперсные однородные битумные пасты. Оксиды алюминия и железа, присутствующие в гидрантной форме, придают пасте высокую клеящую способность. Шлам в отличие от извести не требует предварительного гашения и предварительного помола, он вводится в естественном виде. Кроме того, при использовании шлама в качестве минерального эмульгатора не требуется введения стабилизирующих добавок. Паста служит основой для получения гидроизоляционных мастик с наполнителем (доломитовая мука, кирпичная мука и т.п.).

Из анализа результатов следует, что:

- однородность паст с предлагаемым эмульгатором (шламом) в среднем в 5,6 выше, чем у аналога-прототипа;

- водопоглощение паст с предлагаемым эмульгатором в 1,25 раза ниже, чем у прототипа, за одни сутки и в 1,8 раза ниже при длительном водопоглощении;

- клеящая и адгезионная способность паст с заявляемым эмульгатором в 2,3 и 1,44 раза соответственно превышает показатели прототипа.

Таким образом, применение в качестве минерального эмульгатора шлама - продукта водоочистки и водоумягчения на ТЭЦ, позволяет получать высокодиспергированные битумные пасты с повышенными адгезионными показателями, клеящей способностью. Разработанный состав битумной водоэмульсионной пасты может быть успешно использован в строительстве при производстве кровельных и гидроизоляционных работ, а также при выполнении асфальто-бетонных работ. А само изобретение позволит упростить и удешевить технологию приготовления данной пасты за счет использования готового к употреблению отхода [17].

### **ГЛАВА 3.**

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛАМА ОСВЕТИТЕЛЕЙ ХИМВОДООЧИСТКИ ТЭС В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Одним из современных направлений использования шлама ХВО является полимерная промышленность. В теплоэнергетике полимерные материалы используются как изоляционные материалы (поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен), изоляционные лаки и эмали. Полимерные покрытия используются для специальных антикоррозионных покрытий [18, 19].

### **3.1. Использование наполнителей в резинах и резинотехнических изделиях**

Развитие технологии полимерных материалов определялось научными исследованиями в области подбора все более новых и дешевых наполнителей. До появления химических полимеризационных прививок основным способом получения резины было механическое смешение наполнителя и полимерной основы. Наполнители природного происхождения полностью вовлечены в производственные процессы получения резины, поэтому использование в качестве наполнителей природных отходов является перспективным направлением в развитии химии композиционных материалов. Проблема взаимодействия наполнителя и полимера до конца не изучена, она настолько многогранна, что полимерные матрицы, по-видимому, все в большей степени будут синтезироваться специально для того или иного наполнителя, а также для их комбинаций. В последние два десятилетия в мировой практике проведен широкий анализ потенциальных наполнителей для резин. Поэтому появление новых наполнителей – событие достаточно редкое.

По своему химическому составу шлам химводоочистки близок к химическому составу мела. В работе [20] описаны характеристики новой марки мела, выпускаемой в США. В этом наполнителе распределение частиц по размерам подобраны таким образом, чтобы увеличить плотность их упаковки. Теоретически этот вопрос исследован давно, но на практике выводы из теории плотной упаковки полидисперсных частиц используют пока редко.

Новая марка наполнителя позволяет получать желаемые физико-химические свойства при наполнении (50–60 % массовых единиц).

Накапливаются экспериментальные данные о влиянии размера частиц наполнителя на физико-химические свойства резин. При наполнении резин желательнее, чтобы размер частиц дисперсных наполнителей был в пределах 100 мкм. Меньшие размеры частиц наполнителя можно получить путем усложнения технологии размола и фракционирования, что влечет за собой повышение цены. Большие размеры отрицательно оказываются на технологических свойствах, характеристики поверхности. Для резин показано [21], что уменьшение среднего размера частиц мела (наполнителя) с 10 до 100 мкм позволяет при одинаковом наполнении получить резину с большей вязкостью.

Мел – один из наиболее экономичных минеральных наполнителей (1 т мела – 1440 руб.). В мировой практике он широко применяется для наполнения резин. Известны десятки сортов мела, используемые в качестве наполнителей. За рубежом регулярно публикуются свойства промышленно выпускаемых минеральных наполнителей. В качестве примера приведем работу [22], в которой наряду с промышленными марками мела используют тальк, слюду. Известно, что минеральные наполнители обладают высокой по сравнению с полимерами плотностью (2,4–3,5 т/м<sup>3</sup>). Резины на их основе становятся на 30–40 % тяжелее. Минеральные наполнители составляют около 80 % мирового рынка наполнителей. Ведущее место удерживают карбонаты. На втором месте глиноземы. Только в США их потребление составляет 350 тыс. т, причем 85 % расходуется на наполнение резин каолином. Впервые в технологии резин минеральные наполнители начали использовать в 1925 г. [23]. Введение модификаторов позволило значительно расширить возможности использования минеральных наполнителей. Большинство модификаторов улучшает процесс смешения, способствует диспергирования.

### **3.2. Шлам ХВО – наполнитель в резины и резинотехнические изделия**

На водоподготовительных установках ТЭС используется резина для гуммирования внутренних поверхностей механических и ионитных фильтров. Авторы рассмотрели возможность использования шлама ХВО в качестве наполнителя резины и резинотехнических изделий на основе СКТВщ (высокомолекулярного винилового силоксанового каучука).

Эксперименты в лабораторных условиях проводились с использованием высушенного шлама ХВО Казанской ТЭЦ-1 (влажность  $W=3\%$ ) следующего химического состава (табл.3.1):

Таблица 3.1

## Процентный химический состав шлама ХВО ТЭЦ-1

Наименование	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CuO	NiO	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	CdO	HgO
Казанская ТЭЦ-1, %	87	0,44	44	0,05	0,009	1,2	0,001	0,002	0,267	следы

Очистка шлама производилась многократной промывкой теплой дистиллированной водой (40–50 °С), с последовательным высушиванием при температуре (140–150 °С) и обработкой 20 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Температура плавления шлама 182 °С. Шлам представляет собой сухой, светлый, мелкодисперсный порошок.

В химической лаборатории Казанского завода СК были проведены опыты по введению шлама в резины на основе СКТВ.

Шлам ХВО как минеральный наполнитель используется в рецептурах силиконовых резиновых смесей. Специфика силиконов состоит в том, что используемые в рецептурах резиновых смесей ингредиенты должны быть нейтральными и не выделять в процессе изготовления резин продуктов кислого или щелочного характера, способствующих деструкции полисиликоновых цепей при повышенных температурах. Наполнители для таких резин должны отвечать двум основным требованиям: они должны быть устойчивыми при всех условиях, в которых резина может работать, и, как правило, должны быть инертными ко всем остальным составным частям смеси.

Силиконовые каучуки обладают очень низкими физико-механическими показателями. Так, предел прочности при разрыве наполненных вулканизаторов составляет 0,2–0,5 МПа. Поэтому в состав резиновых смесей обязательно входит усиливающий наполнитель с удельной поверхностью не менее 170 м<sup>2</sup>/г и размером частиц не более 40 мкм. Шлам ХВО по своему химическому составу в качестве усиливающего наполнителя не подходит. Его используют в качестве инертного неактивного наполнителя, благодаря ряду его ценных свойств:

- низкая стоимость;
- не токсичность;
- отсутствие запаха;
- отсутствие кристаллизационной воды;
- большие запасы сырья;
- легкость распределения частиц наполнителя в полимере, способность облегчать введение других ингредиентов в резину;

- относительно низкая жесткость сырых резиновых смесей даже при высоких степенях наполнения, что значительно облегчает их переработку.

Шлам ХВО вводился в силоксановый полимер на стадиях приготовления резиновой смеси в смесителе совместно с другими компонентами. Резиновую смесь готовили согласно общепринятой методике [24]. На лабораторных вальцах при температуре 20–30 °С смешивали силоксановый каучук, окисные наполнители, антиструктурирующую добавку и шлам. Затем резиновую смесь подогрели в термостате при 160–180 °С в течение 30 минут. Смесь охлаждали до 20–25 °С и на вальцах вводили органическую перекись. В том случае, когда в состав резиновой смеси входил метилфенилдиметоксилан (продукт СМ-2), композицию готовили смешиванием всех компонентов на вальцах без подогрева в термостате.

После введения всех ингредиентов резиновая смесь подогрывается до 160–170 °С. При 130 °С наблюдается потемнение резиновой смеси, а при 140 °С смесь приобрела коричневый цвет. Причиной изменения окраски является наличие в химическом составе  $Fe_2O_3$ , который содержится в шламе в относительно больших количествах (0,44 %). Допустимая норма содержания  $Fe_2O_3$  для силоксановых резиновых смесей – не более 0,003 %. Приготовленная смесь была отстрейнирована и заправлена на вальцах вулканизационным агентом – пероксимоном F-40. Шлам ХВО вводился в резиновую смесь в различных массовых соотношениях 10 %, 30 % и 50 %. Результаты испытаний показывают, что шлам хорошо внедряется в основу резины (удалось ввести до 50 % массовых единиц шлама). Вулканизация проводилась под давлением 3,5 МПа в прессе при 150 °С в течение 20 минут с последующей обработкой в термостате при 200 °С в течение 6 часов. Следует отметить, что при дополнительном термостатировании образцы резины приобретают более темную окраску, стали заметны черные включения в виде точек. Это подтверждается тем фактом, что при повышении температуры выгорают примеси шлама.

Физико-механические показатели качества резины определялись согласно стандартной методике в соответствии с ГОСТ 270-75. Определение твердости проводилось на твердомере ТШМ-2. Определение прочности при разрыве проводилось на разрывной машине РМИ-60.

В ходе экспериментальных работ получены следующие результаты (табл. 3.2, 3.3.).

Таблица 3.2

Изменение твердости резины на твердомере ТШМ-2 (d = 0,5 см)

Глубина	0,01	0,02	0,03	0,06	0,07	0,1	0,112	0,113
---------	------	------	------	------	------	-----	-------	-------

погружения, см								
Твердость по Шору, у.е.	58,4	59,2	59,4	59,8	60,1	60,3	60,35	60,355

Таблица 3.3

## Физико-механические показатели качества наполненных шламом резин

Резина на основе СКТВЩ	Номер образца	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость по Шору, у.е.
Контр. образцы резины, содержание шлама 0 %	1	8,7	410	58
	2	8,9	415	60
	4	8,9	410	61
	6	9,1	420	60
Резина+10 % массовых единиц шлама	12	4,8	368	61
	15	5,0	368	60
	16	5,7	370	61
	17	5,2	371	62
Резина+30 % массовых единиц шлама	18	4,9	371	65
	19	5,0	370	66
	20	4,8	369	66
	21	5,1	370	67
Резина+50 % массовых единиц шлама	22	3,2	350	78
	23	3,1	350	72
	24	3,1	351	74
	25	3,1	352	73

Результаты испытаний резины показали, что при введении шлама прочность при разрыве уменьшается в 3 раза, относительное удлинение изменяется незначительно, твердость по Шору возрастает. Уменьшение прочности резины связано с неоднородным составом шлама при температуре изготовления силиконовой смеси.

Средняя стоимость силиконовой резины, полученной таким способом, снижается в 5 раз. При дальнейшем использовании шлама ХВО как наполнителя силиконовых резин рекомендуется проводить дополнительную магнитную очистку от  $Fe_2O_3$  и дополнительное измельчение шлама до размера частиц  $\tau \leq 0,14$  мм. Полученные наполненные шламом ХВО силиконовые резины могут использоваться как прокладочные и уплотнительные материалы при температуре  $-60$  °С до  $+180$  °С.

Шлам в качестве опытного наполнителя был опробован в результате стандартных резиновых смесей на основе БНКС – 28 АМН и СКМС 30 АРКМ – 15 вместо минерального наполнителя – каолина.

Каолин – (от названия местности Каолин в Китае, в провинции Цзянси, где впервые был найден каолин), горная порода, состоящая в основном из минерала каолинита  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  ( $Al_2O_3$  39,5;  $SiO_2$  46,54;  $H_2O$  13,96 % по массе). Основные свойства каолина - высокая огнеупорность, низкие пластичность и связующая способность. Природный каолин ограниченно используют для производства полукислого огнеупорного кирпича, строительной керамики белого цемента, обычно его обогащают, удаляя вредные примеси (гидроксиды и сульфиды Fe и Ti), которые уменьшают белизну и огнеупорность. Обогащенный каолин используют как сырье в производстве тонкой, электротехнической керамики. Для получения ультрамарина  $Al_2(SO_4)_3$  и  $AlCl_3$ ; в качестве наполнителя в производстве бумаги, резины, пластмасс. Он входит в состав пестицидов и парфюмерных изделий (под названием «белая глина»).

Средняя стоимость каолина 19000 руб/т. (с учётом НДС), а стоимость шлама составляет 290 руб./т (с НДС), что значительно дешевле и экономически выгодно.

Испытания проводились на Казанском заводе РТИ в центральной заводской лаборатории. Получен акт-отчет по испытанию шлама ХВО. Результаты представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

## Результаты испытаний шлама в рецептуре резиновых смесей

№ п/п	Наименование переменных компонентов	БНКС – 28 АМН		СКМС – 30, АРКМ – 15	
1.	Каолин	50	-	50	-
2.	Шлам	-	50	-	50
3.	Наименование показателей				
3.1	Условная прочность, кг/См <sup>2</sup>	80,0	37,0	33,0	14,0
3.2	Относительное удлинение, %	910	860	720	480
3.3	Остаточное удлинение, %	56	48	36	24
3.4	Твердость, ед. Шора	53	46	52	47
3.5	Эластичность по отск., %	26	27	39	40
3.6	Сопротивление раздиру, кгс/см	24	18	38	8,6

3.7	Изменение после термостатирования при 100 °С за 24 часа прочности, % Относительного удлинения, %	-32,5 -42,8	-31,9 -48,6	-24,4 -22,2	-21,6 -35,4
3.8	Пластичность	0,32	0,36	0,52	0,54
3.9	Температурный предел хрупкости, °С	-60	-60	-56	-58
4.0	Коэффициент морозостойкости при сжатии при - 30 °С	0,36	0,32	0,54	0,50

Проведенные результаты резин показали:

- Опытные резиновые смеси по прочностным характеристикам значительно уступают контрольным образцам.
- По стойкости и тепловому старению опытные резины аналогичны контрольным.
- Шлам не влияет на значение температурного предела хрупкости, но наблюдается уменьшение значения коэффициента морозостойкости по сравнению с серийными резинами.

Таким образом, при введение шлама получена резина соответствующих удовлетворительных физико-химических свойств. Шлам осветлителей ВПУ может использоваться в качестве исполнителя в резины и резинотехнические изделия.

### 3.3. Методы обработки наполнителей

По мнению большинства технологов, именно хороший контакт наполнителя с полимером всегда являются фактором, способствующим улучшению свойств резины. При наполнении резины шламом ХВО происходит донорно-акцепторное взаимодействие типа основание – кислота. Этим и определяется эффективность контакта. Степень взаимодействия может быть оценена по температурной зависимости изотермы адсорбции.

Одна из возможных классификаций взаимодействия полимер – наполнитель выглядит следующим образом:

1) простая механическая смесь наполнителя с неполярным полимером обеспечивает простое разбавление и снижение прочности резины;

- 2) смачивание поверхности наполнителя полимером улучшает взаимодействие и, соответственно, свойства резины;
- 3) физический контакт фаз;
- 4) химические связи на границе фаз.

Свежеобразованная поверхность твердого минерального шлама обладает высокой поверхностной энергией. В патентной литературе неоднократно предполагались технологические приемы, позволяющие сочетать размалывание минералов в шаровых, струйных мельницах. Главная роль в наблюдаемых процессах принадлежит влаге и определяется степенью удаления поверхностной влаги благодаря локальному повышению температуры при ударном воздействии. Поэтому так важна возможность используемого шлама ХВО ТЭЦ.

Предоставляемый шлам – высушенный мелкодисперсный порошок неоднородного состава с влажностью  $W = 3\%$ . Шлам был предоставлен цехом сушки ТЭЦ-1. Шлам ХВО упакован в полиэтиленовые пакеты.

Влага существенно влияет на величину угла смачивания между поверхностью наполнителя и полимерной матрицей. На примере резин было показано наличие корреляции между углом смачивания, методом обработки поверхности и прочностными свойствами резины [25]. Основными минеральными компонентами шлама ХВО являются оксиды кальция и магния. Значения поверхностной энергии шлама ( $\approx 200$  кДж/м<sup>2</sup>) и полимера резины (30 кДж/м<sup>2</sup>) должны обеспечивать сильное взаимодействие. Однако из-за адсорбции влаги из воздуха эта величина для шлама снижается до 40 кДж/м<sup>2</sup>. Угол смачивания при этом возрастает. Обработка «совмещаемыми агентами» (в отечественной литературе их называют аппретами) позволяет снизить угол смачивания. Прямых измерений угла смачивания для дисперсных наполнителей провести нельзя, но введение дополнительно подсушенного наполнителя дает положительный результат. Удаление адсорбированной влаги с поверхности наполнителя требует его нагрева до 200 °С, что достаточно сложно. Наибольшее распространение получила техника введения в композиты аппретов для улучшения взаимодействия наполнитель – полимер резины. Шлам ХВО является инертным наполнителем. Инертными наполнителями являются те, которые не оказывают существенного влияния на механизм образования полимерных композитов.

### **3.4. Механизм передачи напряжения от матрицы резины к наполнителю**

Рассмотрим механизм передачи напряжения в наполненной резине от матрицы к наполнителю в зависимости от конфигурации частиц наполнителя. Этот механизм и объясняет снижение прочности при 50 %-ном наполнении резины. Предположим, что адгезионная прочность взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы велика. Рассмотрим волокнистую однонаправленную резину с длинными непрерывными волокнами. К образцу резины приложено растягивающее напряжение вдоль направления волокон. Это напряжение ( $\sigma_c$ ) будет распределяться между матрицей и волокном:

$$\sigma_c = E_T(1 - \alpha)\epsilon_c + E_f\alpha\epsilon_c \quad (3.1)$$

$E_T$ ,  $E_f$  – модули упругости матрицы и волокна,  $\epsilon_c$  – относительное удлинение при растяжении резины,  $\alpha$  – доля волокна в резине.

Поскольку обычно  $E_f \gg E_T$ , то  $\alpha \approx \frac{1}{2}$  – доля напряжения, передаваемая на волокна, будет пропорциональна величине  $E_f/E_T$ .

Рассмотрим волокнистую резину с однонаправленными длинными дискретными волокнами. Растягивающее напряжение приложено вдоль направления волокон. Формула (3.1) неприменима, т.к. будет существовать распределение напряжений по длине волокон из-за концевой эффекта.

Напряжение на волокно передается через матрицу. Допустим, что волокно имеет площадь сечения  $S$ , радиус  $R$ , длину  $L$ . Рассмотрим концевой отрезок волокна длиной  $x$ . Уравнение механического равновесия для этого отрезка

$$\sigma_x S_f = \int_0^x \tau(x) 2\pi R dx + \sigma_m S_f \quad (3.2)$$

$\sigma_x S_f$  – растягивающая нагрузка, передаваемая на отрезок волокна длиной  $x$

остальной частью волокна;  $\int_0^x \tau(x) 2\pi R dx$  – часть растягивающей нагрузки,

передаваемая касательными напряжениями на границе раздела фаз от матрицы на боковую поверхность волокна (в случае упругой матрицы  $\tau(x)$  – переменная величина, в случае пластичной матрицы  $\tau(x)$  можно считать постоянной);  $\sigma_m S_f$  – часть растягивающей нагрузки, передаваемая нормальными напряжениями от матрицы на торцевую часть волокна. Напряжение на концах волокна равно напряжению в матрице.

Когда мы удаляемся от конца волокна, первое слагаемое в уравнении (3.2) возрастает, и вторым слагаемым можно пренебречь в том случае, когда волокно достаточно тонкое и длинное, т.е. когда  $S_f \ll 2\pi R x$ .

Напряжение будет возрастать до тех пор, пока она не станет равным напряжению на непрерывном волокне. Это позволяет оценить критическую длину волокна  $l_c$ . При  $x > l_c$  нагрузка, передаваемая на дискретное волокно, становится максимальной. В этом случае

$$\sigma_x S_f = E_f \varepsilon_f S_f = \int_0^{l_c} \tau(x) 2\pi R dx \quad (3.3)$$

Для пластичной матрицы  $\tau(x) \approx \tau_m$ , откуда

$$E_f \varepsilon_f S_f \approx \tau_m 2\pi R l_c \quad (3.4)$$

$l_c$  является функцией  $\varepsilon_f$ , а значит, приложенного к резине напряжения. Максимально возможное напряжение ( $\sigma_f^*$ ) в волокне равно его пределу прочности

$$(E_f \varepsilon_f S_f)_{\max} = \sigma_f^* \quad (3.5)$$

Для  $l_c$  при предельном напряжении волокна

$$l_c = \sigma_f^* R / (2\tau_m) \quad (3.6)$$

Поскольку критическая длина волокна связана с его диаметром, соотношение записывается

$$l_c / d = \sigma_f^* / (4\tau_m) \quad (3.7)$$

С учетом обоих концов волокна, критическая длина

$$l_c / d = \sigma_f^* / (2\tau_m) \quad (3.8)$$

При переходе от непрерывных волокон к дискретным часть длины каждого волокна не будет воспринимать полную нагрузку. Это приведет к снижению эффективной доли работающего волокна на величину  $1/2l$ , где  $l$  – длина дискретного волокна. Чем меньше длина волокон, тем меньше доля работающего волокна в резине. При  $l = l_c$  эффективная объемная доля наполнения композита должна снизиться в 2 раза. Если длина волокна будет меньше критической, то ни при каких условиях нагруженная матрица не сможет передать на волокно нагрузку, достаточную для его разрушения. Это означает, что короткое волокно не будет работать в полной мере, и усиливающий эффект от введения такого волокна будет снижаться. Под усиливающим эффектом понимают увеличение модуля прочности резины. Максимальное напряжение, которое может передаваться от матрицы на дискретное волокно, достигается в середине волокна

$$\sigma_{\max} S_f = \tau \cdot 2\pi R l / 2 \quad (3.9)$$

$$\sigma_{\max} = 2\tau \cdot l / d \quad (3.10)$$

Среднее напряжение, передаваемое на дискретное волокно, длиной  $l$ , равно половине максимального напряжения

$$\overline{\sigma_f} = \tau l/d = l\sigma_f^*/(2l_c) \quad (3.11)$$

Упрочнение короткими волокнами определяется

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - \alpha) + \overline{\sigma_f} \alpha \quad (3.12)$$

При  $l \approx d$  получается, что напряжение, передаваемое на частицу наполнителя, будет равно касательному напряжению, развиваемому в матрице. Поскольку  $\tau_m = 0,5\sigma_m$ , то в этом случае прочность резины должна быть ниже прочности матрицы, независимо от прочности наполнителя. Доля нагрузки, передаваемой на волокно, прямо пропорциональна модулю упругости волокна. При переходе к порошкообразному наполнителю той же природы ( $l \approx d$ ) возможность передачи напряжений от матрицы на наполнитель настолько снижается, что его вклад в увеличение прочности композита начинает конкурировать со снижением прочности матрицы из-за неравномерности напряжений, возникающих в наружной матрице в присутствии частиц наполнителя. Это приводит к различной прочности резины. Прочность резины не увеличивается по сравнению с прочностью матрицы и даже имеет тенденцию снижаться.

До сих пор мы рассматривали прочность композита. Но передачей напряжения на наполнитель определяется и такое важное свойство, как модуль упругости резины. Для резины с непрерывными волокнами справедлива формула (3.1). Для определения модуля упругости резины нужно все члены уравнения разделить на  $\epsilon_c$ . Когда волокно становится дискретным, то нагрузка на него уменьшается из-за концевых эффектов, и уравнение для модуля упругости композита

$$E_c = E_m(1 - \alpha) + E_f \alpha(1 - 0,5l_c/l) \quad (3.13)$$

Это уравнение справедливо для однонаправленного композита при  $l > l_c$ , если  $l < l_c$ , то она принимает вид

$$E_c = E_m(1 - \alpha) + 0,5E_f \alpha/l_c \quad (3.14)$$

### 3.5. Деформация дисперсно-наполненных композитов

Итак, мы пришли к выводу, что, исходя из условий передачи напряжения от матрицы к наполнителю, переход от коротких волокон к дисперсным наполнителям с  $l \approx d$  приводит к снижению прочности при растяжении композита. Экспериментально это подтверждается на результатах наполнения резины шламом (табл. 3.3). При этом прочность резины может быть даже ниже, чем у не наполненного полимера. Наполненные резины при растяжении характеризуются двумя критическими точками на диаграмме напряжение-деформация. Это предел текучести  $\sigma_T$  и

разрушающее напряжение  $\sigma_c$ . При наполнении дисперсными наполнителями предел текучести слабо возрастает, а относительное удлинение  $\epsilon_c$  резко снижается. Слабое влияние наполнителя на  $\sigma_T$  объясняется взаимной компенсацией двух процессов: появления концентрации напряжений двух процессов; появления концентрации напряжений вокруг частиц наполнителя и частичной передачи напряжения от матрицы к наполнителю. Уменьшение  $\epsilon_c$  при наполнении можно объяснить уменьшением концентрации матрицы в объеме композита, подвергнутого растяжению.

На рисунке 3.1 показан элемент резины [26]. Удлинение композита должно зависеть от объемной доли наполнителя

$$\epsilon_c/\epsilon_T = 1 - \alpha^{1/3} \quad (3.15)$$

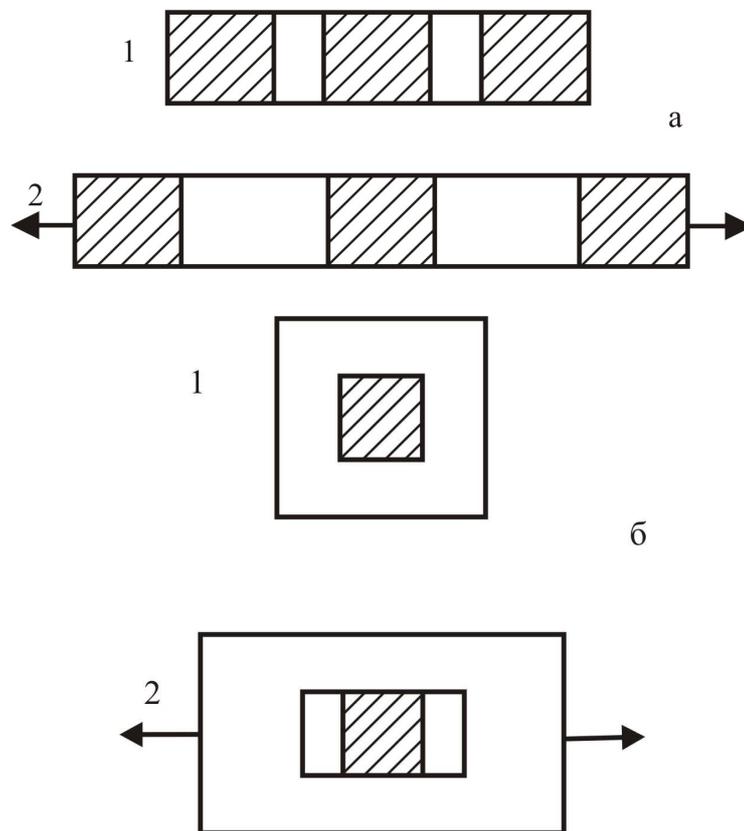


Рис. 3.1. Модель растяжения наполненного полимера:  
а – идеальная адгезия, б – отсутствие адгезии

Подобные зависимости экспериментально наблюдают при наполнении резины дисперсными наполнителями. При этом характерно, что для полимеров, различающихся по значению  $\epsilon_T$  на десятичный порядок, уже при

введении 10–15 % массовых единиц наполнителя  $\epsilon_c$  резин становятся близкими к хрупкому разрушению.

Если растягивающее усилие прикладывать к образцу наполненной резины при повышенных температурах, значение  $\epsilon_c$  начинает расти, поскольку резина становится менее чувствительной к дефектам.

Для наполненных резин Гриффит разработал теорию разрушения, основанную на сопоставлении упругой энергии, высвобождающей при распространении трещины, с энергией, затрачиваемой на создание новой поверхности растущей трещины [27]. Применим эту теорию к резине. В соответствии с ней разрушающее напряжение равно

$$\sigma_c = A\sqrt{E_c\gamma/C} \quad (3.16)$$

где  $A$  – численный коэффициент, зависящий от геометрии образца;  $E_c$  – модуль упругости композита;  $\gamma$  – эффективная поверхностная энергия разрушения, отражающая все процессы диссипации энергии при распространении трещины;  $C$  – эффективный размер дефекта в композите, инициирующего развитие магистральной трещины.

Определим условия применимости формулы Гриффита. На рис. 3.2. схематически показана зависимость прочности полимерного образца от размера привнесенной в него единичной трещины. На рис. можно выделить две области, соответствующие двум различным механизмам разрушения: область I отвечает пластичному или вязкому разрушению, а область II – хрупкому разрушению образца резины.

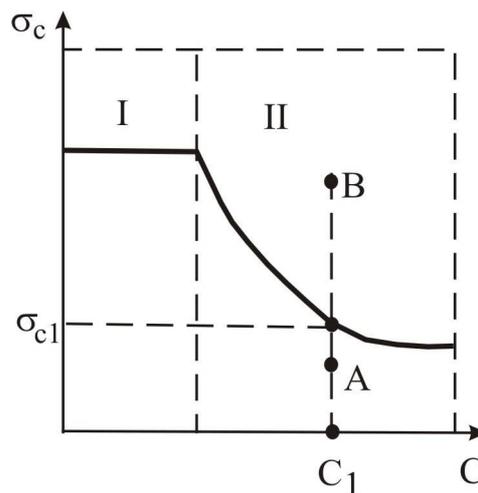


Рис. 3.2. Зависимость прочности при растяжении  $\sigma_c$  образца с надрезом от размера дефекта  $C$  при растяжении

Если частица шлама ХВО в резине при его деформации образуют поры, соответствующие области II, то эти поры становятся источниками магистральных трещин. В этом случае можно использовать формулу Гриффита для оценки прочности резины. Если дефекты, вызываемые присутствием наполнителя, соответствуют области I на рис. 3.2, то непосредственно инициирования и роста трещин не происходит. Применять формулу Гриффита для оценки прочности резины в этом случае нельзя.

Значение  $C$  определяется размерами пор, образующихся при отслаивании матрицы от частиц наполнителя при деформации. Размер пор тем больше, чем больше размер дисперсных частиц наполнителя. Отсюда следует важный вывод о целесообразности применения для наполнения только тонкодисперсный шлам, не содержащий крупных фракций и агломератов частиц.

Значение  $E_c$  увеличивается с ростом концентрации шлама в резине. При этом и растет значение  $C$ , определяемое взаимодействием единичных пор, агломерацией частиц. При размере частиц наполнителя  $C_1$  (рис. 3.2) отслоение полимера резины может произойти в точках А, В в зависимости от величины адгезионной прочности. Если отслоение произойдет в т. А, то рост трещины произойдет при напряжении  $\sigma_{c1}$ . Если адгезионная прочность велика, то резина выдержит напряжение  $\sigma_{c1}$  и разрушится в т. В, когда произойдет отслоение.

### **3.6. Использование шлама в композиционных материалах**

Помимо резин и резинотехнических изделий зарубежными авторами предлагается добавление шламов ХВО для получения легкого заполнителя путем обработки зольной пыли и шлама сточных вод. Зольная пыль и шлам очистки сточных вод смешиваются вместе и затем агломерируются в окатыши с использованием связующего или без него. Окатыши могут иметь покрытие, затем они высушиваются. Высушенные окатыши вводят во вращающуюся обжиговую печь в направлении, параллельном с потоком топлива и воздуха через печь. Окатыши в печи затвердевают и подвергаются полному обжигу, так же как и в различной степени пиролизу и спеканию. Полученный из печи продукт является шаровидным материалом с низкой плотностью, но с твердой и пористой структурой. Продукт из печи затем поступает в холодильник. Смесь зольной пыли и шлама очистки сточных вод имеет значительную калорийность топлива, что можно использовать в печи. Кроме того, тепловую калорийность отходящих из печи газов можно использовать для сушки материала [28].

Омским государственным университетом был предложен способ получения порошка магнетита для магнитного пигмента с использованием шлама ТЭЦ. Для уменьшения стоимости многокомпонентных материалов с магнитными свойствами авторами патента было предложено использовать в качестве сырья шлам систем водоподготовки в виде водной эмульсии, а для получения ультрадисперсного порошка термообработку проводят при температуре 3500–5000 К путем введения сырья в форме аэрозольной струи в ВЧИ плазмотрон вдоль его оси, закалку же осуществляют при температуре 1500–2000 К. А для получения технического углерода, обладающего магнитными свойствами, порошок магнетита, полученный из шлама систем водоподготовки, перемешивают с техническим углеродом и нагревают смесь в графитовом тигле токами высокой частоты при температуре 1800–2100 К в течение 3–5 мин, причем порошок магнетита составляет в смеси 10–20 % по массе, остальное углерод. При указанном соотношении магнетита и технического углерода получаемый продукт обладает как хорошо выраженными магнитными свойствами, так и свойствами пигмента [29].

### **3.7. Использование шлама в качестве неорганического хроматического пигмента алкидной пентафталевой эмали ПФ-266**

Использование в качестве пигмента производственных шламов является перспективным направлением в развитии химии лакокрасочных материалов. В мировой практике наиболее широко в качестве хроматических пигментов в лаки, краски, эмали применяются неорганические соединения: оксид железа, оксид хрома, диоксид титана, цинковые белила, карбонаты кальция, хроматы свинца и цинка (Технология лаков и красок / О. В. Орлова, Т. Н. Фомичева. М.: Химия, 1990).

Однако наиболее широко используемые хром- и свинецсодержащие пигменты обладают высокой токсичностью. Экологически безвредную альтернативу этим пигментам представляют оксиды железа. Однако в последнее время в связи с истощением сырьевой базы происходит значительное удорожание пигментов, поэтому больше внимания стало уделяться получению пигментов из отходов производства (Котельников Г.Р. и др. Лакокрасочные материалы и их применение. 1998, №6, 6.8 – 10). С одной стороны, многие техногенные отходы содержат ценные компоненты, а с другой, создают в местах складирования экологические проблемы.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является получение дешевого неорганического хроматического пигмента,

удешевление лакокрасочных материалов, улучшение их свойств, а также утилизация шлама.

В способе получения неорганического хроматического пигмента на основе отхода производства, включающем размол до требуемой степени дисперсности, в качестве отхода производства используют шлам ХВО, высушенный на станции при температуре 200–250 °С в течение 3–3,5 часов. Условия получения пигмента заявленным способом приведены в табл.3.1

Таблица 3.5

Условия получения пигмента

Номер примера	Содержание влаги, %	Условия сушки	
		Температура, °С	Время, ч
1	10	110	4,5
2	10	150	4
3	3	200	3,5
4	3	250	3
5	3	300	2,5
6	2,5	350	2

Полученный пигмент представляет собой высокодисперсный порошок желто-коричневого цвета.

Известно применение шлама в качестве присадки к мазутам (патент РФ №2363722, С10L 1/12, 2009).

Экспериментальные исследования показали, шлам легко вводится в эмаль до 50 массовых процентов. Испытания проводились на заводе «Хитон» г. Казань для алкидной пентафталевой эмали ПФ – 266.

В таблице 3.6 представлены свойства алкидной пентафталевой эмали ПФ – 266 с пигментом шламом и контрольного образца эмали ПФ – 266 с пигментом моногидратом оксида железа  $\alpha$ -формы желто-коричневой «Дерби», используемой для пола. Диспергирование шлама производилось на лабораторной бисерной мельнице до достижения степени перетира 50 мкм. Готовая эмаль проверена по показателям на соответствие техническим условиям.

При введении шлама в алкидную пентафталевую эмаль цвет покрытия, условная вязкость, степень перетира, блеск пленки соответствует нормам контрольного образца алкидной пентафталевой эмали с моногидратом оксида железа  $\alpha$ -формы. Внешний вид покрытия эмали имеет небольшие включения.

Таблица 3.6

Свойства алкидной пентафталевой эмали ПФ – 266 с пигментом  
моногидратом оксида железа  $\alpha$ -формы и шламом

№ п/п	Наименование показателей	Норма	Фактическое значение	
			Эмаль ПФ – 266 с пигментом моногидратом оксида железа $\alpha$ -формы	Эмаль ПФ – 266 с пигментом шламом
1	Цвет покрытия эмали	Должен находиться в пределах допускаемых отклонений, установленных утвержденными образцами цвета	Соответствует	Соответствует
2	Внешний вид покрытия эмали	После высыхания покрытие должно быть ровным, однородным, глянцевым, без расслаивания, оспин, потеков, морщин и посторонних включений. Допускается незначительная шагрень	Соответствует	Соответствует
3	Условная вязкость при температуре $(20 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ по вискозиметру типа ВЗ – 246 с диаметром сопла 4 мм, с	60–120	120	120
4	Степень перетира, мкм, не более	50	50	50
5	Блеск пленки, %, не менее	57	58	57

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что шлам в качестве пигмента вводится в алкидную пентафталевую эмаль ПФ – 266 до 50 % массы эмали. Также введение шлама позволяет не только получить эмаль соответствующих свойств, но и снизить стоимость эмали. Снижение стоимости эмали достигается за счет замены стандартного пигмента

моногидрата оксида железа  $\alpha$ -формы более дешевым шламом. Стоимость высушенного шлама  $\approx 1000$  рублей за 1 тонну, стоимость моногидрата оксида железа  $\alpha$ -формы  $\approx$  около 40 000 рублей за 1 тонну (данные 2010 года).

Полученная эмаль ПФ – 266 с пигментом шламом может использоваться для покрытия пола при температуре 18–22 °С [30].

## ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛАМА ХВО В КАЧЕСТВЕ МИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ

### 4.1. Распространение кислых почв

Химический состав шлама ХВО позволяет использовать его так же в качестве минерального удобрения. По данным таблицы 3.1 в основе шлама лежат соединения кальция (до 80 %). Это оксид кальция, гидроксид кальция, карбонат кальция. Водная среда шлама имеет  $pH = 9,7$  (щелочная среда). Шлам может использоваться для нейтрализации кислых почв (в технологии этот процесс называется подщелачиванием) [18]. Почвы, обладающие актуальной кислотностью как обменной, так и в гидролитической форме распространены очень широко и в умеренных поясах, и в условиях влажных тропиков и субтропиках. В Индии около 30 % всех возделываемых площадей занято кислыми почвами; это ферраллитные почвы, подзолистые, болотные, сульфатные засоленные почвы. Большие площади занимают почвы на востоке США, в Канаде, Южной Америке, в Западной Европе, в Западной и Центральной Африке, во многих странах Азии. В Великобритании (из числа всех почв, занятых под сельскохозяйственными культурами, травами и некультуренными пастбищами) в прошлом столетии нуждались в подщелачивании 6,6 млн. га или 34 % земель. Как было показано в 1953 г., потребность это возросла, т.к. количество вносимого в Англии известного не восполняло даже потери от вымывания кальция дренажными водами. Значительные площади кислых почв имеются в России. По данным государственной агрохимической службы, в конце XX века кислые почвы занимали 51 млн. га сельскохозяйственных угодий, в том числе 43 % всей пашни. При этом нужно иметь в виду, что преобладают сильно- и среднекислые почвы ( $pH < 5$ ), площадь которых составляет 28 млн. га. В России кислые почвы распространены в Нечерноземной зоне и на Дальнем Востоке. До 80–90 % всех сельскохозяйственных угодий занято кислыми почвами в Ивановской, Тверской, Костромской, Смоленской, Ярославской и других областях. Значительные площади кислых почв в Республиках Балтики, Белоруссии, Грузии и ряда других регионов. В Татарстане кислые почвы преобладают в Лаишевском, Верхне-Услонском районах. Во многих регионах площади, занятые кислыми почвами, растут, увеличиваются и степень их кислотности. Причин тому несколько. Одна из важных причин – ненаучное масштабное внесение минеральных кислых удобрений, которое не сопровождается необходимым подщелачиванием. Повышение кислотности

способствует улучшение дренированности полей, орошение. Во многих промышленных районах характерно выпадение кислых и даже сильнокислотных дождевых осадков с  $pH = 4-4,5$ , содержащих серную и азотную кислоты. Вынос кальция с фильтрующими водами из различных почв Нечерноземной зоне РФ потери достигают 400–450 кг/га год  $CaCO_3$ . Высокая кислотность почв неблагоприятно для развития культурных растений и способствует развитию процессов подзоливания. Поэтому подщелачивание как мера борьбы с кислотностью почвы применяется в сельском хозяйстве уже более 2000 лет. Шлам ХВО не применяется ни в одном из регионов страны. Подщелачивание проводят известкованием почвы. Шлам ХВО в настоящее время утилизируется, занимая большие полезные площади земли. Стоимость утилизации шлам 290 руб./т. (данные ТЭЦ-1). Негативное влияние повышенной кислотности на растение обусловлено несколькими причинами:

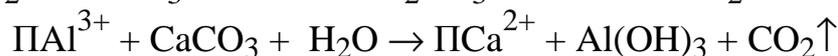
- Недостаток  $Ca^{2+}$  - необходимо для растений элемента питания;
- Повышенная концентрация токсичных для растений ионов;
- Изменение допустимости растениям элементов питания (макро- и микроэлементов).

От величины  $pH$  зависит подвижность и доступность растениям практически всех элементов питания растений.

#### 4.2. Способы регулирования кислотности почв

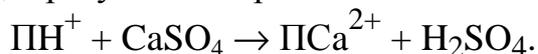
Для снижения почвенной кислотности в качестве химических мелиорантов используют различные материалы. Наиболее употребительны осадочные породы, состоящие из кальция  $CaCO_3$ , доломита  $CaMg(CO_3)_2$ , известняками, глинисто-карбонатные осадочные породы, содержащие 50–70 % карбонатов. Применяют известковые торфы, доменные шламы. В большинстве мелиорантов действующим веществом является  $CaCO_3$ . В химический состав шлама входят и  $CaCO_3$  и  $Ca(OH)_2$ .

С химической точки при внесении  $CaCO_3$  в кислую почву:



В результате создаются благоприятные условия: почвенный поглощающий комплекс насыщается кальцием, а в почвенном растворе образуется угольная кислота. Едкие щелочи и соответствующие им карбонаты не используются, так как в результате обменных реакций почва насыщается  $Na^+$  и приобретает неблагоприятные физические свойства.

Нельзя применять и соли сильных кислот, например гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Гипс используется при мелиорации солонцов, но при внесении в кислые почвы он активно вытесняет  $\text{H}^+$ , в результате в реакции в почве образуется  $\text{H}_2\text{SO}_4$



$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в химический состав шлама ХВО не входит. Дозу вводимого шлама можно рассчитать по гидролитической кислотности  $\text{H}$ .

$$P_{\text{шл}} = \text{H} \cdot 5 \cdot h \cdot \rho, \quad (4.1)$$

$P_{\text{шл}}$  – доза шлама т/га;  $h$  – толщина пахотного слоя, м;  $\rho$  – объемная масса пахотного слоя; 5 – коэффициент, учитывающий перевод мг-экв  $\text{CaCO}_3$ , мг-экв  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в т/га.

Если применять толщину пахотного слоя  $\approx 20$  см (0,2м), а объемную массу – 1,5.

$$P_{\text{шл}} = \text{H} \cdot 5 \cdot 0,2 \cdot 1,5 = 1,5 \cdot \text{H}. \quad (4.2)$$

Эта формула является приближенной. Точное количество шлама, необходимого для доведения реакции кислой почвы, можно найти при построении кривых буферности почв [18].

### 4.3. Кислотно–основная буферность почв

Достаточно высокое содержание кальция в отходах водоподготовки предприятий теплоэнергетики позволяет использовать их в качестве минеральных удобрений для известкования кислых почв, что позволяет экономить минерально-сырьевые природные ресурсы.

По данным Государственного доклада о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2006 году минерально-сырьевой потенциал карбонатных пород для известкования кислых почв составляет 11,9 % из всего количества добываемых твердых нерудных полезных ископаемых в республике. Разведанные запасы гипса составляют всего 6,7 % полезных ископаемых в регионе. В Закамском экономическом районе Республики Татарстан, к которому относится Нижнекамский район, находится всего 7,8 % объема нерудных ископаемых в общем минерально-сырьевом потенциале республики. В этой связи использование шлама водоподготовки ТЭЦ для известкования почв сельхозугодий приобретает большое эколого-экономическое и ресурсо-сырьевое значение [2].

По данным исследований Испытательного центра анализа кормов, сельскохозяйственной продукции, почв и агрохимикатов Центра агрохимической службы (ЦАС) «Татарский» не установлены

ограничивающие или запрещающие показатели к применению шлама ХВО для раскисления кислых почв. Содержание тяжелых металлов и радиоактивных изотопов в шламе ХВО значительно ниже предельно-допустимых концентраций, что ни в коем случае не может оказать отрицательного воздействия на окружающую природную среду, в том числе состояние почвенного плодородия. Ориентировочные нормы извести можно определить по величине рН солевой вытяжки. В зависимости от этих показателей рекомендуемые нормы внесения в почвы извести приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Нормы извести ( $\text{CaCO}_3$ , т на 1 га) в зависимости от рН солевой вытяжки и механического состава почвы

почвы	рН солевой вытяжки					
	менее	4,6	4,8	5,0	5,2	5,1–5,5
Супесчаные и легкосуглинистые	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,0–2,0
Средне – и тяжелосуглинистые	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5–4,0

Все почвы обладают способностью поддерживать постоянным значение рН для разных вводимых мелиорантов. Это свойство почв определяется кислотно-основной буферностью. Была построена кривая буферности для почвы Лаишевского района. Кривая буферности графически выражает изменение рН почвенной суспензии при добавлении к почве шлама. Строится в координатах рН – количество добавленного шлама согласно данным таблицы 4.2. В несколько колб помещаем равные навески почвы  $m = 1$  г. Добавляем равные объемы 1,0 Н раствора  $\text{CaCl}_2$ , затем к полученным суспензиям добавляем водные суспензии шлама (0,04 Н) в возрастающем количестве.

Таблица 4.2

Значение рН от величины вводимого шлама

рН	4,5	4,8	4,85	4,92	5,01	6,2	8,1	8,2	8,3	8,4	8,45	8,46
V суспензии шлама, мл	0	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12

рН измеряется на рН-метре иономер Анион 4100. Расчет количества вводимого шлама определяется по скачку значения рН (рис. 4.1).

Были также проведены исследования для почвы Спасского района РТ.

Бралось соотношение сторон в таком порядке: 5 гр. шлама + 5 гр. почвы + 100 мл дистиллированной воды. рН смеси составил 8,56. Затем постепенно в этот раствор добавлялся по 0,1 мл HCl. Данные представлены в таблице 4.3 и на рис. 4.2.

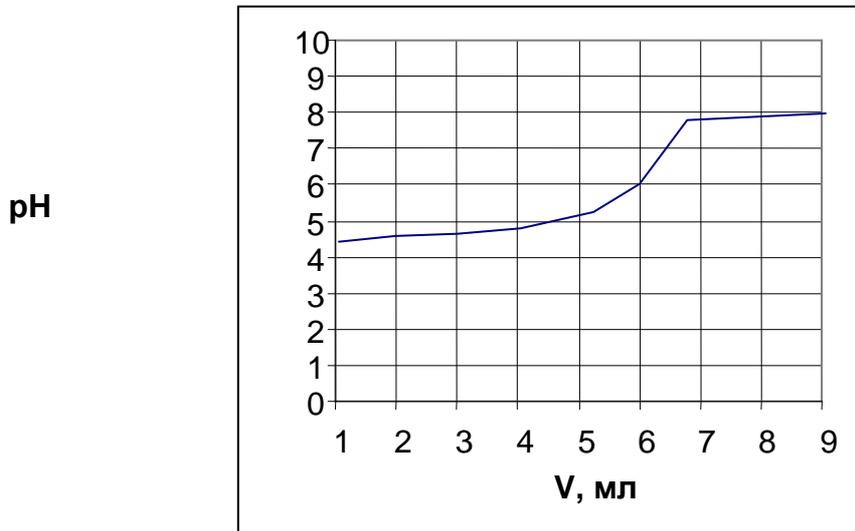


Рис. 4.1

Таблица 4.3. Значение рН от величины вводимого HCl

$V_{\text{HCl}}$ , мл	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
рН	7,09	6,67	6,35	6,16	5,84	5,34	4,70	4,10	3,85	3,63	3,45	3,26

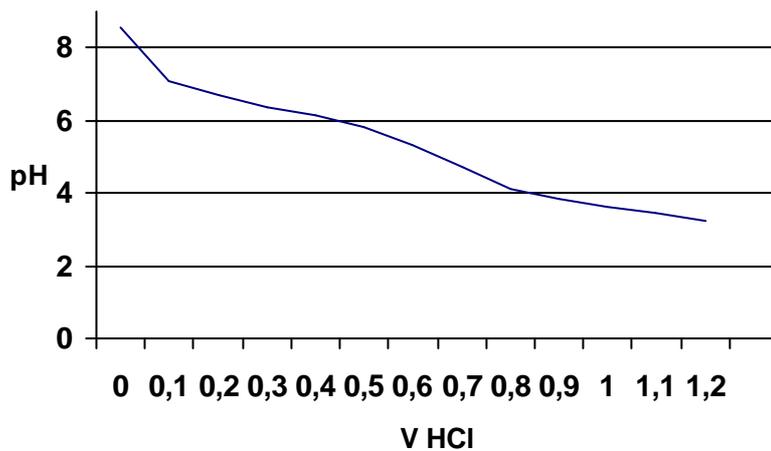


Рис. 4.2 Зависимость рН от вводимого HCl

$V_{\text{суспензии шлама}} = 6-7$  мл, которое позволяет более точно найти требуемую дозу шлама, но для хозяйственных целей такая точность не имеет

существенного значения. Это обусловлено различными условиями проникновения экспериментов. Это обстоятельство и недостаточно совершенная техника внесения удобрений приводит к значительной неоднородности распределения шлама по полю. С другой стороны, и сама почва характеризуется пространственной неоднородностью кислотности. После обработке почвы шлам на поле естественно будут участки, как с пониженной, так и с повышенной кислотностью. Необходимо учитывать, что буферность природных почв в их естественном замечании отличается от буферности отдельных проб почвы, которую определяют в лабораторных условиях. Экспериментально определяют лишь некоторую характеристику почвенной пробы, изъятая из почвенного тела, в котором протекают химические и биологические процессы, т.е. почва динамична и проба почвы статична. В природных условиях буферность зависит не только от твердых фаз почвы, но и от населяющих почву организмов, от интенсивности нисходящих или восходящих потоков влаги, постепенно нарушающих складывающееся почвенно–химическое равновесие. Буферность в таких условиях является динамическим показателем и характеризуется способностью почвы не только сохранять постоянное значение рН при добавлении шлам, но и со временем восстановить начальное значение.

Приблизительную дозу шлама можно найти по величине рН солевой вытяжки с учетом гранулометрического состава почвы (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Доза шлама в зависимости от рН природы почвы, т/га (по Панникову и Минееву)

Вид почвы	рН солевой вытяжки					
	<4,5	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4-5,5
Песчаный	2,5	2,1	1,6	1,3	1,0	0,7-0,5
Супесчаный	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,2-1,0
Легкосуглинистый	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0
Среднесуглинистый	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0
Тяжелосуглинистый	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5
Глинистый	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5

В приведенных результатах не принимались во внимание содержание и качественный состав гумуса, минералогический состав почвы. При этом учитывались главные свойства почвы: величина рН солевой вытяжки соответствует уровню кислотности почв, а природа почвы отражается более высокой буферностью тяжелых почв. Экспериментально определена доза

вводимого шлама в почву Лаишевского района по кривым буферности. Она составляет 9,3 т/га - 12 т/га.

Только предполагаемая экономия для ТЭЦ-1 составляет  $\approx 1000000$  рублей в год [Стоимость утилизации шлама + оплата экологического фонда].

## ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛАМА ХВО В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТА

Метод адсорбции основан на физических свойствах некоторых твердых тел с ультрамикроскопической структурой селективно извлекать и концентрировать на своей поверхности отдельные компоненты из газовой смеси. В пористых телах с капиллярной структурой поверхностное поглощение дополняется капиллярной конденсацией.

Адсорбция подразделяется на физическую адсорбцию и хемосорбцию. При физической адсорбции молекулы газа прилипают к поверхности твердого тела под действием межмолекулярных сил притяжения (силы Ван-дер-Ваальса). Высвобождающаяся при этом теплота зависит от силы притяжения и по порядку значения (как правило, они находятся в пределах от 2 до 20 кДж/моль) совпадает с теплотой конденсации паров. Преимущество физической адсорбции - обратимость процесса. При уменьшении давления адсорбата в потоке газа либо при увеличении температуры поглощенный газ легко десорбируется без изменения химического состава. Обратимость данного процесса исключительно важна, если экономически выгодно рекуперировать адсорбируемый газ или адсорбент.

В основе хемосорбции лежит химическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбируемым веществом. Действующие при этом силы сцепления значительно больше, чем при физической адсорбции соответственно и высвобождающаяся при хемосорбции теплота существенно больше и по порядку значения (от 20 до 400 кДж/моль) совпадает с теплотой реакции. Ввиду большой теплоты адсорбции энергия, необходимая для взаимодействия хемосорбированной молекулы с молекулой другого сорта, может быть существенно меньше энергии, необходимой для реакции молекул двух различных видов непосредственно в газовой фазе, т.е. поверхность твердого вещества может оказаться катализатором, увеличивающим скорость некоторых химических реакций. Процесс адсорбции, как правило, необратим: при десорбции меняется химический состав адсорбата. Поэтому если желательна регенерация адсорбента или рекуперация адсорбента, то адсорбирующую среду следует выбирать таким образом, чтобы преобладали процессы физической адсорбции.

В качестве адсорбентов или поглотителей применяют вещества, имеющие большую площадь поверхности на единицу массы. Так, удельная поверхность активированных углей достигает 10–100 м<sup>2</sup>/кг. Их применяют для очистки газов от органических паров, удаление неприятных запахов и

газообразных примесей, содержащихся в незначительных количествах в промышленных выбросах, а также летучих растворителей и целого ряда других газов.

Одним из основных параметров при выборе адсорбентов является адсорбционная способность по извлекаемому компоненту. Адсорбционная способность, или масса вещества  $a$ , поглощенная единицей массы адсорбента в произвольный момент времени, зависит от концентрации адсорбируемого вещества (парциального давления  $p$ , Па) у поверхности адсорбента, общей площади этой поверхности, физических, химических и электрических свойств адсорбируемого вещества и адсорбента, температурных условий и присутствия других примесей.

Адсорбция эффективна при удалении больших концентраций загрязняющих веществ (при этом необходима высокая адсорбционная емкость или большая масса адсорбента). Этот метод применяется в тех случаях, когда загрязняющий газ трудно или невозможно сжечь, когда необходима гарантированная рекуперация достаточно ценной примеси, когда нужно удалить пары ядовитых веществ и предполагаемых канцерогенов [31].

### **5.1. Шлам осветлителей ТЭС как реагент дефосфатизации сточных вод**

Первичную подготовку вод, забираемых из поверхностных водоемов (осветление), большинство объектов теплоэнергетики осуществляет с использованием в качестве коагулянтов гидролизующихся солей алюминия. Сточные воды осветлителей, как правило, содержат до 5 г/л аморфной гидроокиси алюминия с осажденными на ней компонентами сырых вод.

Сброс таких вод в водоемы недопустим без предварительной очистки, но часто осуществляется в рамках предельно допустимых и временно согласованных сбросов «на период достижения нормативных качеств очищаемых вод». Этот период растягивается на многие годы, и предприятие продолжает загрязнять водоем и нести значительные экологические издержки.

На сегодняшний день вопросы утилизации алюмосодержащих стоков осветлителей энергообъектов не имеют оптимального технологического решения.

Механическое обезвоживание или отстаивание при длительном депонировании, перемещение и утилизация гелеобразных, плохо отдающих воду алюмосодержащих шламов сопровождается большими экономическими издержками.

В качестве еще одного направления утилизации рассматривается возможность сброса сточных вод осветлителей в канализационные системы для очистки совместно с коммунальными стоками. Данный способ не требует существенных затрат и позволяет «автоматически» решить часть эколого-экономических проблем предприятия, связанных с контролем стока и платой за наличие загрязняющих веществ с учетом ПДК для рыбохозяйственных водоемов. При этом в очищенных стоках канализационных очистных сооружений, принимающих алюмосодержащие сточные воды, возможно значительное снижение содержания фосфатов и других эвтрофирующих веществ за счет оптимизации процесса биологической очистки. Однако в практике объектов холдинга РАО «ЕЭС России» такой подход к совместной очистке алюмосодержащих и канализационных стоков находится на начальной стадии освоения и в технической литературе не освещен.

Далее изложены основные результаты модельных и производственного экспериментов по совместной очистке сточных вод осветлителей высокоцветных вод р. Волхов Киришской ГРЭС и бытовых стоков Киришей для оценки влияния сточных вод осветлителей на эффективность удаления фосфатов и привнесенного алюминия в процессе их очистки совместно с бытовыми стоками.

Эксперименты проводились на модельной установке, воспроизводящей работу первичных отстойников, аэротенков и вторичных отстойников на натуральных бытовых стоках. Концентрация активного ила поддерживалась на том же уровне, что и в производственных аэротенках, - 1,5–2,0 г/л. Аналитический контроль вели в соответствии с унифицированными методами анализа коммунальных сточных вод, состояние активного ила оценивали по индикаторным организмам.

За величину дозы сточных вод осветлителей принимали отношение количества сухого вещества сбрасываемого осадка (кг/сут) к пропускной способности очистных сооружений ( $\text{м}^3/\text{сут}$ ), выраженное в мг/л сухого вещества. В модельном эксперименте исследовали влияние алюмосодержащих стоков вод в дозах сухого вещества 110 и 200 мг на 1 л бытовых стоков, в производственном эксперименте - в дозе 35 мг/л соответственно.

Особенности «сырой» воды р. Волхов, формирующей качество стоков осветлителей Киришской ГРЭС, следующие:

- значительное насыщение гуминовыми веществами (цветность по Pt-Co шкале до 200 °C);

- высокая окисляемость (20–40  $\text{мгO}_2/\text{л}$ );

- высокое содержание железа (0,7-1,8 мг/л) и ионов алюминия (до 0,35 мг/л).

Алюмосодержащие стоки осветлителей ГРЭС представляют собой сложную двухфазную органоминеральную систему. Жидкая фаза характеризуется следующим качественным составом: рН = 5,3–5,9; величина ХПК<sub>перм.</sub> составляет 5–10 мгО<sub>2</sub>/л; содержание Fe - 0,145–0,56 мг/л, Al - 0,15–0,5 мг/л, Mn - 0,07–0,09 мг/л, фосфатов - 0,03–0,09 мг/л. Твердая фаза - алюмосодержащий шлам (4,5–5,0 г/л) - состоит из хлопьев устойчивой в диапазоне рН = 4,2–8,0 аморфной гидроокиси алюминия, темно-коричневого цвета (за счет сорбции речных гуминовых веществ). Сухой осадок: зольность - до 41,5 %, С<sub>орг.</sub> - до 18 %, битумы - до 0,15 %, гуминовые вещества - до 7 %. Гуминовый комплекс осадка относится к фульватному типу (СГК/СФК = 0,17).

Инфракрасная спектроскопия осадка выявила типовой набор функциональных групп гуминовых веществ: ОН и NH, CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>, ароматических С=С связей, С-О-карбоксильных групп и ОН-спиртовых групп.

Именно присутствием функциональных групп гуминовых веществ многие отечественные и зарубежные исследователи объясняют повышенную способность алюмосодержащих шламов первичной очистки «сырых» вод связывать эвтрофирующие вещества и металлы сточных вод.

*Результаты эксперимента при дозе алюмосодержащего шлама 110 мг/л по сухому веществу*

Введение дозы шлама в первичный отстойник привело к снижению в осветленных водах концентрации аммонийного азота в среднем на 12 % больше, чем в контроле, и снижению фосфатов в среднем на 70 % больше, чем в контроле. При этом по сравнению с контролем значительно увеличилось общее содержание железа, марганца и алюминия. Достоверных различий по рН, ХПК и взвешенным веществам не установлено.

Сравнение показателей качества осветленной воды контрольного и экспериментального аэротенков показало отсутствие достоверных различий по рН, ХПК, ВВ и NNH<sub>4</sub>. Введенная доза шлама привела к снижению содержания фосфатов в осветленных водах аэротенков в среднем на 25 %, на фоне увеличения их концентрации после биологической очистки в контроле. Уровень концентрации привнесенных со стоками осветлителей железа и марганца на выходе из аэротенка не превысил нормативного. Привнесенный алюминий, в значительном количестве содержащийся на выходе из первичного отстойника, был утилизирован системой аэротенка до уровня

следовых количеств и не превысил нормативного содержания в очищенных водах. Микроскопирование активного ила показало отсутствие токсического влияния введенной дозы продувочных вод и некоторую активизацию биоценоза.

*Результаты эксперимента при дозе алюмосодержащего шлама 200 мг/л по сухому веществу*

Введение шлама в первичный отстойник привело к снижению относительно контроля:  $\text{NH}_4$  на 8 %, концентрации фосфатов в 40 раз, общего содержания фосфора на 24 %. Содержание привнесенных металлов - железа, марганца и алюминия - на выходе из экспериментального первичного отстойника увеличилось. Достоверных отличий по рН, ХПК, сухому остатку и зольности на выходе из экспериментального и контрольного первичного отстойника не выявлено.

Введенная доза шлама способствовала значительному снижению в осветленных водах экспериментального аэротенка концентрации фосфатов, в среднем на 67 %, на фоне увеличения их концентрации на выходе из контрольного аэротенка. Общее содержание фосфора снизилось в среднем на 36 % больше, чем в контроле.

Достоверных отличий по показателям: рН, ХПК, ВВ, сухой остаток и  $\text{NH}_4$  в осветленных водах контрольного и экспериментального аэротенков не установлено.

Негативного воздействия на биоценоз активного ила не выявлено. Состояние ила оценено как «хорошее и активное».

При дозировании шлама, равном 200 мг/л, тенденция снижения концентрации алюминия в осветленных водах после биологической очистки сохраняется, однако остаточное содержание привнесенного алюминия на выходе экспериментального аэротенка оказалось значительным (до 0,6 мг/л), что в 15 раз превышает нормативный уровень для очищенных вод.

*Результаты производственного эксперимента*

Шламы осветлителей ГРЭС вводились в канализационные очистные сооружения в дозе 35 мг сухого вещества на 1 л бытовых стоков непосредственно в первичный отстойник, минуя приемную камеру и решетки, что обеспечило сохранение их исходной концентрации и реакционной способности. Место ввода сбросных вод осветлителей - весьма важный критерий при оценке результатов эксперимента, т. к. их контакт с крупнодисперсной фазой бытовых стоков в приемной камере приводит к

значительному (до 40–60 %) удалению хлопьев аморфной гидроокиси алюминия перед поступлением в первичный отстойник.

Сравнение средних производственных показателей работы станции аэрации (за март 2006 г.) со средними результатами, полученными в эксперименте (март 2007 г.), показало, что введенная доза шлама не оказала влияния на рН, концентрацию взвешенных веществ, величину ХПК и содержание нефтепродуктов в осветленных водах первичного отстойника.

На выходе из первичного отстойника установлено дополнительное снижение концентрации фосфатов на 15 %, увеличение содержания аммонийных солей на 26 % и повышение концентрации алюминия на 78 %.

В результате совместной биологической очистки стоков во вторичном отстойнике не выявлено достоверного отличия качества очищенной воды от контрольного по рН, нефтепродуктам и N-NO<sub>2</sub> от качества вод при рабочем режиме очистных сооружений.

В сбросных водах станции аэрации установлено снижение содержания взвешенных веществ на 52 %, концентрации фосфатов на 23 %, увеличение концентрации аммонийных солей на 9 % и нитратов - на 25 %. Возрастание концентрации нитратов во вторичном отстойнике - признак отсутствия токсического воздействия введенной дозы шлама на комплекс нитрифицирующих бактерий аэротенков.

Микроскопирование активного ила также не выявило признаков негативного воздействия введенной дозы сточных вод осветлителей на биоценоз аэротенков.

Остаточное содержание алюминия в очищенной воде было в три раза меньше фонового и незначительно (на 0,005–0,018 мг) превысило ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

Исследование воздействия алюмосодержащих отходов осветлителей Киришской ГРЭС, образующихся при коагуляции высокоцветной воды р. Волхов, на работу сооружений биологической очистки коммунальных стоков в дозах: 35, 110 и 200 мг/л выявило значительный эффект дефосфатизации сбросных вод станции аэрации.

Испытанные дозы отходов осветлителей не оказали токсического воздействия на биоценоз активного ила. Однако нагрузка шлама в 200 мг/л привела к проскоку ионов алюминия. Остаточное количество их в осветленных водах аэротенков более чем втрое превысило естественный фон и в 15 раз - ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

В связи с этим дозирование исследованного шлама в концентрации, близкой к 200 мг/л по сухому веществу, следует признать недопустимым, несмотря на более выраженный эффект дефосфатизации в первичном и

вторичном отстойниках и отсутствие угнетающего воздействия на биоценоз активного ила.

Очистка отходов осветлителей Киришской ГРЭС совместно с бытовыми стоками возможна в диапазоне эффективного и безопасного дозирования – 35–110 мг/л по сухому веществу.

Основная ценность данного подхода с точки зрения решения эколого-экономических проблем двух предприятий состоит в возможности значительного сокращения экологических издержек, снижения уровня техногенной нагрузки на водосборе р. Волхов и оздоровления экологической обстановки в Ладожском водном бассейне.

Использование стоков осветлителей высокоцветных вод других ТЭС в качестве вторичного коагулянта, способствующего дефосфоризации сточных вод, можно рассматривать в качестве технологического приема оптимизации работы принимающих очистных сооружений и как элемент безотходной технологии энергообъектов.

Результаты экспериментов показали, что до принятия решения о сбросе стоков осветлителей в канализационные очистные сооружения следует проводить экспериментальное уточнение диапазона эффективного и безопасного дозирования продувочных вод.

Формирование реакционной способности алюмосодержащих шламов осветлителей зависит от качества «сырых» поверхностных вод, и в первую очередь - от содержания в них природных гуминовых веществ. Поэтому наибольшего эффекта дефосфатизации сточных вод следует ожидать от стоков осветлителей энергообъектов, расположенных в гумидных районах Северо-Запада, северных регионах Восточной и Западной Сибири [32].

Аналогичные исследования проводились для сточных вод Красноярской ТЭЦ-2. Для очистки сточных вод от нефтепродуктов до требований, предъявляемых к воде, подаваемой в системы централизованного горячего водоснабжения с открытым водозабором (ПДК 0,1 мг/дм<sup>3</sup>), к воде, идущей для питания барабанных котлов высокого давления (ПДК 0,3 мг/дм<sup>3</sup>) и для оборотного водоснабжения ТЭС, а также сброса в природные водоемы рыбохозяйственного назначения (ПДК 0,05 мг/дм<sup>3</sup>) были предложены три способа очистки:

- 1) углевание с коагуляцией шламом осветлителей;
- 2) подщелачивание, углевание с коагуляцией шламом осветлителей;
- 3) осаждение зольной водой из системы гидрозолоудаления.

Концентрация нефтепродуктов в исходной воде изменялась в пределах 1,8–93,6 мг/дм<sup>3</sup>. Для углевания использовалась сточная вода, отобранная из

приямка цеха топливоподачи с концентрацией угольной взвеси в пределах 10,1–15,1 г/дм<sup>3</sup> и значением рН, равным 6,0. Для подщелачивания нефтесодержащих стоков использовалась осветленная зольная вода, отобранная из пруда системы ГЗУ Красноярской ТЭЦ-2 со значением рН 12,2–12,5 и концентрацией нефтепродуктов в пределах 0–0,15 мг/дм<sup>3</sup>. В качестве коагулянта применялся шлам осветлителей, полученный от коагуляции природной взвеси р. Енисей сульфатом алюминия дозой 0,2–0,4 моль/м<sup>3</sup>.

Кроме этого, были определены технологические параметры очистки стоков с концентрацией нефтепродуктов в интервале 77,1–93,6 мг/дм<sup>3</sup> до требований, предъявляемых к воде в оборотном техническом водоснабжении станций для охлаждения оборудования (20,0 мг/дм<sup>3</sup>).

По результатам проведения экспериментов по первому способу установлено, что углевание рекомендуется проводить дозой 3,797–4,667 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на асфальто-смолистые вещества (а.с.в.) нефтесодержащих стоков).

Для очистки нефтесодержащих стоков с концентрацией в интервале 12,4–24,5 мг/дм<sup>3</sup> до остаточной концентрации 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, позволяющей использовать их в системах централизованного горячего водоснабжения с открытым водоразбором, требуемое время отстаивания равно 3 часам, а доза шлама составляет 2,744–3,025 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на а.с.в.). Получить остаточную концентрацию нефтепродуктов 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, чтобы подать эти воды для питания барабанных котлов, возможно после отстаивания в течение 2,2 ч при той же дозе угля и шлама.

Увеличение дозы шлама до 5,488–6,860 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на а.с.в.) стоков после углевания при прочих равных условиях обеспечивает снижение остаточной концентрации нефтепродуктов до 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, что сопоставимо со степенью сорбционной очистки нефтесодержащих стоков на активных углях и позволяет использовать их для всего диапазона потребителей ТЭС или сбрасывать в природные водоемы без нанесения им ущерба.

Для очистки нефтесодержащих стоков с более высокой начальной концентрацией в пределах 77,1–93,6 мг/дм<sup>3</sup> до остаточной концентрации 20,0 мг/дм<sup>3</sup>, позволяющей использовать их в оборотном водоснабжении для охлаждения механизмов и оборудования, требуемая доза шлама равна 2,110–2,221 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на а.с.в.) и время отстаивания составляет 0,2 часа.

Для очистки таких же стоков до той же остаточной концентрации, но при дозе шлама 1,389–1,499 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на а.с.в.) потребуется 0,7 часа.

Второй способ очистки предполагает первоначальное подщелачивание нефтесодержащих стоков зольной водой из системы ГЗУ с последующим углеванием и коагулированием.

Полученные результаты показали, что требуемая степень очистки ( $0,1 \text{ мг/дм}^3$ ) достигается при последовательном смешении нефтесодержащих стоков, зольной воды, сточной воды цеха топливоподдачи и шлама осветлителей в объемах соответственно 650:130:230:90 и времени отстаивания 80 минут. При этом применение предварительного подщелачивания нефтесодержащих стоков при тех же дозах коагулянта сокращает время отстаивания на 25–29 % при одинаковой степени очистки стоков и его следует признать эффективным средством интенсификации осветления нефтесодержащих стоков.

Очистка нефтесодержащих стоков по третьему способу осуществлялась путем добавления к ним зольной воды с последующим отстаиванием. Соотношение смешиваемых зольной воды и нефтесодержащих стоков в первой, второй и третьей сериях опытов составила соответственно 1:4; 1:1,5; 1:1. Оптимальное время отстаивания до остаточных концентраций  $0,3$  и  $0,1 \text{ мг/дм}^3$  составило соответственно 5 и 24 часа при соотношении зольной воды и нефтесодержащих стоков 1:1. Высота слоя осадка в конце серии составляла 5 мм.

Анализ характера кинетики отстаивания стоков показал, что очистка стоков от нефтепродуктов происходит синхронно с очисткой стоков от взвешенных веществ, представленных карбонатом кальция. Этот вывод является косвенным доказательством того, что при смешении нефтесодержащих стоков с зольной водой, когда идет образование кристаллов карбоната кальция, последние связывают растворенные в воде нефтепродукты и оседают вместе с кристаллами, уменьшая их концентрацию в стоках.

Проведенные исследования позволили разработать и внедрить ресурсосберегающую технологию очистки нефтесодержащих стоков Красноярской ТЭЦ-2 (рис. 5.1).

Экономический эффект от внедрения этой технологии на ТЭС Красноярского края составит около 265 млн. руб./год и сократит сброс нефтепродуктов в природные водоемы в размере более 1742 т/год.

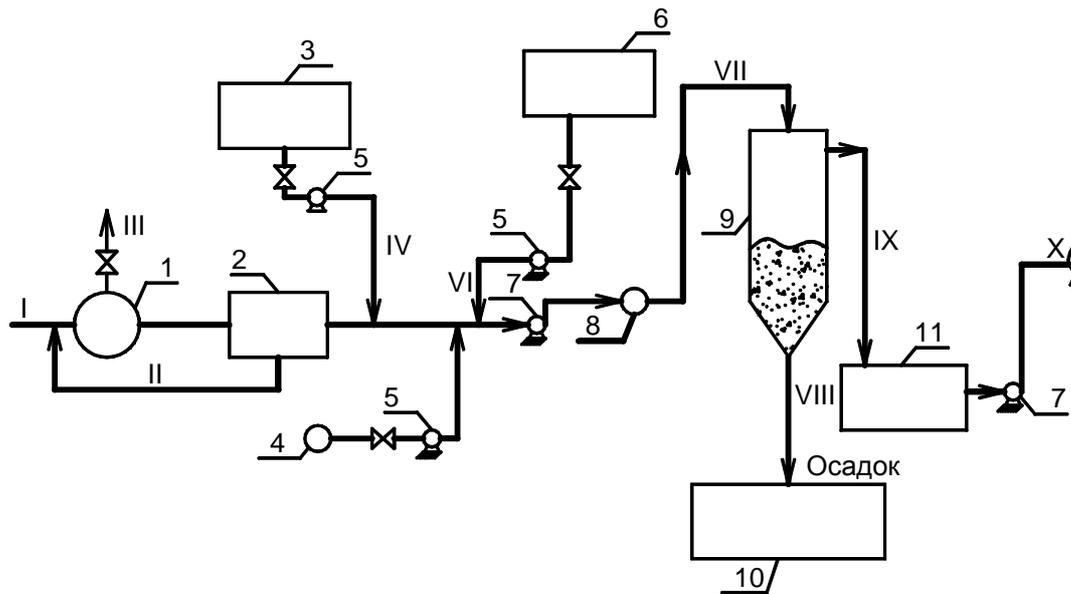


Рис. 5.1 Схема очистки нефтесодержащих стоков Красноярской ТЭС-2  
(расход стоков  $150 \text{ м}^3/\text{ч}$ )

1 - емкость для сбора нефтесодержащих стоков и предотвращения аварийных сбросов нефти; 2 - нефтеловушка; 3 - расходная емкость щелочной воды из системы ГЗУ; 4 - расходная емкость угольной суспензии; 5 - насосы-дозаторы; 6 - расходная емкость для коагулянта; 7 - насосы; 8 - камера реакции (хлопьеобразования); 9 - вертикальный отстойник; 10 - угольный склад; 11 - емкость очищенной воды

I - подача нефтесодержащих стоков в сборную емкость; II - отвод выделенных обводненных нефтепродуктов с возвратом в емкость для сбора нефтесодержащих стоков; III - возврат выделенных нефтепродуктов для сжигания в пиковой котельной; IV - подача зольной воды для подщелачивания стоков; V - подача угольной суспензии для углевания стоков; VI - подача коагулянта (избыточного шлама осветлителей); VII - подача стоков на отстаивание; VIII - отвод осадка для обезвоживания и далее на склад угля; IX - подача очищенной воды в расходную емкость; X - возврат очищенной вод в технических трубопровод станции (в том числе, в хим.цех на дополнительную обработку и дальнейшее использование для питания котлов, в систему централизованного горячего водоснабжения с открытым водоразбором) [33].

## 5.2. Биологическая очистка сточных вод промышленных предприятий с использованием шлама ХВО

Одним из направлений утилизации шлама химводоочистки ТЭС является возможность использования его сорбционных свойств для дефосфатизации и деаминирования сточных вод промышленных предприятий. Для оценки влияния шлама осветлителей на эффективность удаления фосфатов и аммонийного азота в процессе совместной очистки со сточными водами промышленных предприятий была проведена серия экспериментов.

В качестве реагента в модельном эксперименте по биологической очистке сточных вод завода синтетического каучука им. С.М. Кирова города Казани использовался высушенный шлам осветлителей Казанской ТЭЦ-1.

Общий объем сточных вод завода составляет более 21 млн. м<sup>3</sup> в год. Из этого значения промышленные стоки составляют порядка 6 млн. м<sup>3</sup>/год, хозяйственно-бытовые – около 700 тыс. м<sup>3</sup>/год, а остальное количество приходится на условно чистые и ливневые стоки. Сточные воды, подаваемые на очистные сооружения, представлены двумя группами.

Первая группа сточных вод состоит из промышленных стоков производства каучука, силикатных каучуков, латекса, а также с производства тиокола (кроме щелочных вод после отмывки и диспергирования тиокола). В эту же группу стоков входят хозяйственно – бытовые и ливневые сточные воды с территории предприятия. Вторая группа сточных вод состоит из щелочных, смешанных и обработанных стоков производства тиокола после операции отмывки дисперсии. Опыты проводились на стоках первой (основной) группы.

Опыты проводили при комнатной температуре на пилотной установке, воспроизводящей работу аэротенков и вторичных отстойников на реальных сточных водах предприятия синтетического каучука. Концентрация активного ила поддерживалась на том же уровне, что и в производственных аэротенках – 1,5–2 г/дм<sup>3</sup>. В установке использовали высушенный шлам осветлителей химводоочистки (ХВО) Казанской ТЭЦ-1 (влажность шлама W = 3 %) следующего химического состава (табл. 5.1). Зольность использованного шлама составляла 42 %, органический углерод - 11 %, гуминовые вещества - до 12 %.

Таблица 5.1

## Процентный химический состав шлама ХВО КТЭЦ-1

Наименование соедине	CaO	MgO	MnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	CuO	NiO	PbO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HgO

ния										
Содержание, %	87	11	1,2	0,44	0,26	0,05	0,009	0,002	0,001	-

Аналитический контроль показателей качества проводился в соответствии с унифицированными методами очистки сточных вод, состояние активного ила оценивали путем его микроскопирования. Установлено отсутствие негативного воздействия введенной дозы шлама на биоценоз аэротенков. Результаты эксперимента приведены на рисунках 5.2–5.4.

В модельном эксперименте высушенный шлам вводился в аэротенк в количестве от 300 до 900 мг/дм<sup>3</sup>.

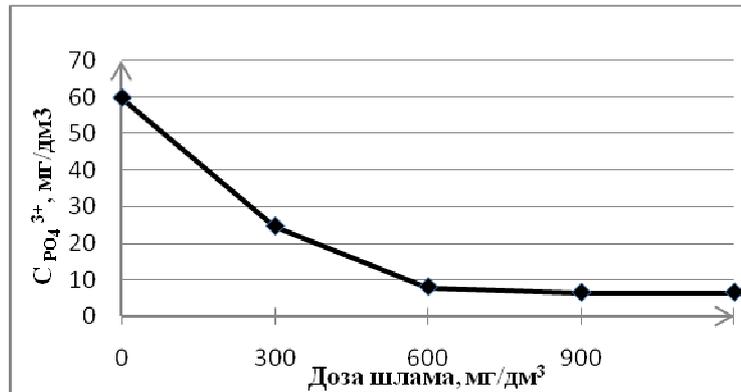


Рис. 5.2. Зависимость изменения концентрации фосфатов от введенной дозы шлама

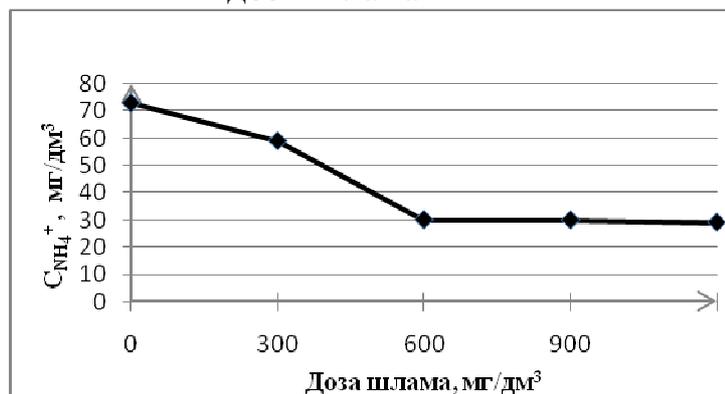


Рис. 5.3. Зависимость изменения концентрации аммонийного азота от введенной дозы шлама

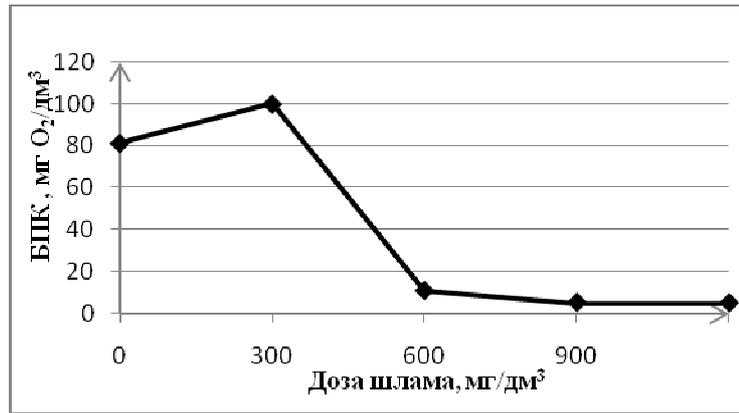


Рис. 5.4. Зависимость изменения БПК от введенной дозы шлама

В процессе исследований качества сточной воды изучалась зависимость концентрации фосфатов, аммонийного азота, БПК и ХПК от концентрации добавленного шлама. Введенная доза шлама (в количестве 600 мг/дм<sup>3</sup>) способствовала максимальному снижению в осветленных водах экспериментального аэротенка концентрации фосфатов в среднем на 89 % (рис. 5.2), аммонийного азота на 60 % (рис. 5.3), значения БПК на 88 % (рис 5.4), значения рН до 6,22, а так же ХПК на 40 %.

В аэротенке совмещаются процессы сорбции и биохимического окисления за счет одновременного использования шлама и активного ила. Снижение БПК, ХПК, фосфатов, аммонийного азота сточной воды имеет место возможно благодаря высокой сорбционной способности шлама по отношению как к бактериям и другим микроорганизмам, так и к самым различным классам органических соединений со слабыми гидрофильными свойствами. Дальнейшее добавление шлама в сточную воду не приводит к изменению показателей качества сточной воды, то есть при контакте шлама со сточной водой процесс биосорбции (как и большинство биохимических процессов) стабилизируется. В начальный период (15–40 часов) намечается развитие микрофлоры (биопленки) на шламе. Очистка сточных вод обусловлена сорбцией загрязнений на поверхности шлама, которая снижается во времени. В следующий период (40–100 часов) увеличивается вклад в биосорбционный процесс биохимического окисления растущей биопленкой, а после 50–150 часов ее вызревания скорость биохимической очистки достигает максимального значения и стабилизируется. Толщина образовавшейся биопленки зависит от места прикрепления к поверхности, вида загрязнения и времени роста.

В проведенных исследованиях регистрировались изменения концентрации в растворе, то есть сведения о механизме сорбции и окисления

примесей были получены косвенным путем. Можно предположить, что при добавлении шлама на его поверхности протекают одновременно три процесса: сорбция и окисление растворенных примесей, задержание и окисление коллоидных и грубодисперсных примесей и удаление части биопленки, сопровождающееся открытием доли поверхности материала. Коллоидные примеси и взвешенные вещества закупоривают входы в микропоры, не проникая в них, но препятствуют адсорбции растворенных соединений. В процессе биосорбции можно выделить четыре основные стадии:

1. Сорбция из раствора органических примесей и кислорода поверхностью шлама.
2. Диффузия адсорбата в биопленке.
3. Окисление адсорбата.
4. Развитие биопленки.

Концентрация взвешенных веществ после введения шлама увеличилась в 2 раза, а затем после отстаивания в течение 3 суток уменьшилась на 61 %.

Был проведен контроль осветленной воды на остаточное содержание железа, кальция, магния, значения окисляемости, хлоридов, сухого остатка. Результаты анализа показателей качества осветленной воды представлены в табл. 5.2. Концентрация привнесенного со шламом железа, хлоридов, сухого остатка на выходе из вторичного отстойника не превысила нормативного значения, однако наблюдалось некоторое увеличение общей жесткости (в 1,5 раза).

Таблица 5.2

## Показатели качества осветленной воды

Показатель, ед.	Значение
Ж <sub>о</sub> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	10,5
Ок, мг КМnO <sub>4</sub> /дм <sup>3</sup>	60,7
Сl <sup>-</sup> , мг-экв/дм <sup>3</sup>	0,005
Fe, мг/дм <sup>3</sup>	0,25
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	850

Результаты анализа показывают, что отклонение данных показателей от нормативов и ПДК сточных вод промышленных предприятий для сброса в водоем отсутствуют.

Анализ шлама методом газовой хромато-масс-спектрографии с электронной ионизацией на масс-спектрометре DFS производства «Thermo

Fisher Sci. Co». Спектр шлама выявил типовой набор функциональных групп гуминовых веществ: OH и NH, CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>, ароматических C=C- связей, C-O- карбоксильных групп и OH- спиртовых групп (рис. 5.5).

Именно значительная удельная поверхность шлама, наличие на ней большого числа активных центров обуславливают каталитические свойства шлама, используемые в процессе химической и биологической очистки воды. Шлам сорбирует значительное количество кислорода и служит катализатором химического и биохимического окисления высокомолекулярных соединений.

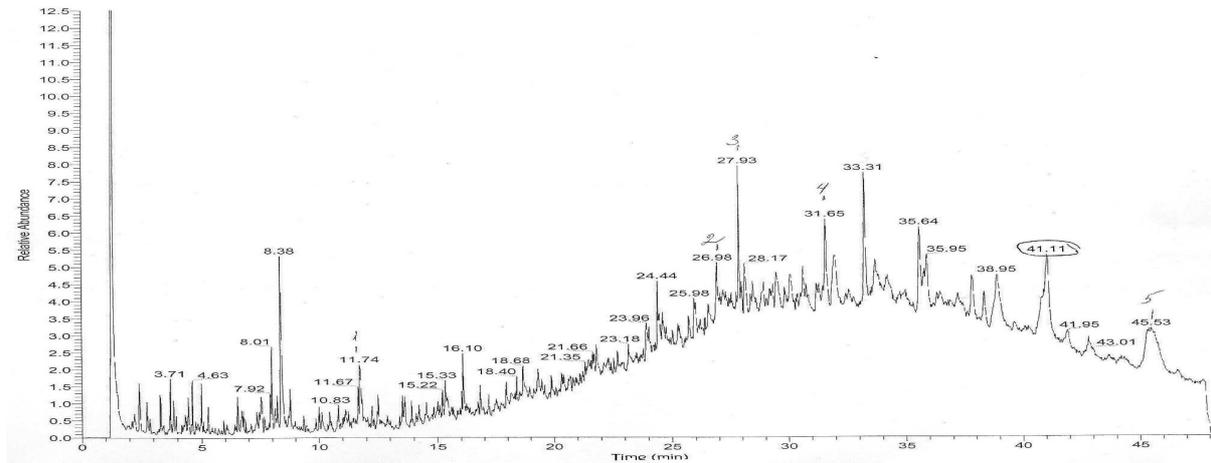


Рис. 5.5. Масс-спектр шлама

Наиболее вероятный механизм биосорбции сводится к быстрому поглощению примесей из раствора клетками биопленки и последующему длительному биохимическому окислению.

Водная среда шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1 является щелочной (pH = 8,6). Однако при добавлении его в аэротенк значение pH снижается от 7,2 до 6,2. Это происходит за счет увеличения скорости процессов окисления органических веществ. Образовавшаяся на поверхности шлама биопленка микроорганизмов активного ила гораздо интенсивнее окисляет органические примеси и за счет этого процесса pH очищенной воды несколько снижается, несмотря на щелочную природу шлама.

Таким образом, исследование воздействия шламов осветлителей Казанской ТЭЦ-1, образующихся при коагуляции и известковании природной воды р. Волга на работу сооружений биологической очистки стоков предприятия синтетического каучука выявило наибольший эффект снижения концентрации показателей качества контроля сточных вод, эффект дефосфатизации и деаминирования при введении шлама в количестве 600 мг/дм<sup>3</sup>.

Использование шлама осветлителей ТЭС в качестве сорбента повышает интенсивность биологической очистки сточных вод промышленных предприятий и также позволяет утилизировать отходы теплоэлектростанций. Результаты эксперимента свидетельствуют не только о целесообразном использовании шлама как сорбента примесей сточных вод промышленных предприятий, но и о возможном слиянии части шламовых вод осветлителей ХВО ТЭС со всеми потоками очистных сооружений промышленных предприятий в интервале эффективного и безопасного дозирования шлама.

Использование сорбционных свойств шлама осветлителей ТЭС с целью снижения ряда показателей сточных вод для их дефосфатизации и деаминирования позволяет решить эколого-экономические проблемы двух предприятий - энергетического и промышленно-производственного комплексов за счет снижения уровня техногенной нагрузки на водосборе р. Волга и улучшения экологической обстановки в Татарстане [34].

### **5.3. Шлам химводоочистки ТЭС – адсорбент нефтепродуктов**

#### **5.3.1. Физические параметры пористой структуры, сорбционная емкость и теплота сгорания шлама ХВО**

Сведения о физических параметрах пористой структуры и ее физико-химических свойствах относятся к основным характеристикам сорбентов. От нее зависит площадь свободной поверхности и, соответственно, сорбционная емкость. Понятие пористость связывают с наличием в объеме твердого тела характерного и относительно постоянного его свойства свободного объема, не заполненного элементарными структурными частицами [35].

Пористость  $\Pi$  определяют как долю объема твердого тела, занятого этим свободным объемом  $V_c$ :

$$\Pi = V_c/V = 1 - V_T/V, \quad (5.1)$$

где  $V$  - общий объем тела,  $V_T$  - объем твердого скелета или матрицы.

Общий объем пор характеризуется двумя величинами: пористостью  $\Pi$ ,  $\text{м}^3/\text{м}^3$  и удельным суммарным объемом пор  $V_\Sigma$ ,  $\text{м}^3/\text{кг}$ .

С целью определения адсорбционных свойств шлама было проведено экспериментальное определение суммарной пористости, суммарного объема пор и адсорбционной емкости по йоду.

1. *Суммарная пористость* шлама определялась в соответствии с ГОСТ 17219-71 [36] по поглощению ацетона образцами сорбента массой 0,7 г

и размером частиц 1,0–1,4 мм в мерном стеклянном цилиндре при стандартных условиях. Результаты измерений представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Зависимость величины поглощения шламом ацетона от времени

Номер пробы	Объем поглощенного ацетона, мл			
	0,5 ч	1 ч	1,5 ч	2 ч
1	0,05	0,1	0,12	0,12
2	0,05	0,07	0,1	0,1
3	0,05	0,07	0,1	0,1

Таким образом, по прошествии 2 часов наступает равновесие; в пересчете суммарная пористость по ацетону составила  $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ .

2. **Суммарный объем пор** шлама определяли так же по ГОСТ 17219-71 [36] объемом воды, заполняющей поры при кипячении. Для определения брали  $20 \text{ см}^3$  шлама известной массы и в течение 15 мин кипятили в 200 мл дистиллированной воды, затем охлаждали и доводили объем смеси до исходного значения (220 мл). Затем суспензию фильтровали. Влажный сорбент взвешивали и по разности определяли массу воды в порах. Суммарный объем пор высчитывали по формуле

$$V_{\Sigma} = (V_1 - V_2)/(m_2 - m_1), \quad (5.2)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  - масса навески до и после кипячения, г,  $V_1$  и  $V_2$  - объем суспензии до и после кипячения, мл.

Проводили три параллельных испытания.

1)  $m_1=14,75$  г,  $m_2=21,12$  г,  $V_1=(200+20)=220$  мл, осталось  $V_2=150$  мл

$$V_{\Sigma} = (220 - 150)/(21,12 - 14,75) = 70/6,37 = 10,989 \text{ см}^3/\text{г}.$$

2)  $m_1=14,49$  г,  $m_2=23,22$  г,  $V_1=(200+20)=220$  мл, осталось  $V_2=150$  мл

$$V_{\Sigma} = (220 - 150)/(23,22 - 14,49) = 70/8,73 = 8,018 \text{ см}^3/\text{г}.$$

3)  $m_1=16,23$  г,  $m_2=23,86$  г,  $V_1=(200+20)=220$  мл, осталось  $V_2=150$  мл

$$V_{\Sigma} = (220 - 150)/(23,86 - 16,23) = 70/7,63 = 9,174 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Таким образом, суммарный объем пор по воде составил  $9,394 \text{ см}^3/\text{г}$ .

3. **Адсорбционная активность шлама по йоду** определялась в соответствии с ГОСТ 6217-74 [37]. Методика заключалась в измерении массы йода, поглощаемого одним граммом сорбента при определенных условиях контакта. Активность определяют для сухого образца шлама массой 1 г, который встряхивают в течение 30 минут со  $100 \text{ см}^3$  0,1 н

раствора йода в йодистом калии. Затем раствору дают отстояться и отбирают  $10 \text{ см}^3$ , которые титруют  $0,1 \text{ н}$  раствором тиосульфата натрия, добавив в конце титрования  $1 \text{ см}^3$  крахмала. Сорбционная емкость по йоду определялась по формуле:

$$X = 12,7 \cdot (V_1 - V_2), \quad (5.3)$$

где  $V_1$  - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование  $10 \text{ см}^3$  раствора йода в йодистом калии,  $\text{см}^3$ ;  $V_2$  - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование  $10 \text{ см}^3$  раствора йода в йодистом калии после обработки шламом,  $\text{см}^3$ .

Проводили три параллельных испытания.

- 1)  $V_1 = 9,0 \text{ мл}$ ,  $V_2 = 8,4 \text{ мл}$ ,  $X = 7,62 \%$ ;
- 2)  $V_1 = 9,0 \text{ мл}$ ,  $V_2 = 8,7 \text{ мл}$ ,  $X = 3,81 \%$ ;
- 3)  $V_1 = 9,0 \text{ мл}$ ,  $V_2 = 8,5 \text{ мл}$ ,  $X = 5,93 \%$ .

Таким образом, сорбционная емкость шлама по йоду составляет  $5,93 \%$ .

**4. Теплота сгорания** шлама - основная теплотехническая характеристика, характеризующая количество теплоты, выделяемое при одном сгорании  $1 \text{ кг}$  шлама. Различают высшую и низшую теплоты сгорания топлива. Под высшей теплотой сгорания понимается количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании  $1 \text{ кг}$  топлива при условии, что она включает в себя теплоту конденсации водяного пара, входящего в состав продуктов сгорания. Низшую теплоту сгорания высушенного шлама на рабочую массу определяют расчетным путем по формуле Д.И. Менделеева:

$$Q_p^H = 339,13 \cdot C^P + 1256 \cdot H^P - 108,86(O^P - S_{II}^P) - 25,12(9H^P + W^P).$$

Однако более надежным способом является экспериментальное определение теплоты сгорания топлива калориметрическим методом. Сущность этого метода заключается в определении теплоты сгорания топлива (жидкого или твердого) в среде сжатого кислорода в герметически закрывающемся металлическом сосуде (калориметрической бомбе), погруженной в воду. При этом теплота сгорания топлива воспринимается водой и достаточно точно измеряется [38, 39].

Так как планируется использовать отработавший шлам в качестве добавки к топливу, была определена теплота сгорания замазученного шлама экспериментальным путем в лаборатории топлива и масла Казанской ТЭЦ-1.  $Q_p^H$  замазученного шлама составила  $5480,4 \text{ ккал/кг}$  ( $22962,9 \text{ кДж/кг}$ ) при расчетной влажности  $3,5 \%$ .

Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что теплота сгорания образца замазученного шлама приближается к теплоте сгорания каменных углей ( $Q_p^H < 5700$  ккал/кг), в частности, Кузнецкого ( $Q_p^H < 5450$  ккал/кг), Норильского ( $Q_p^H < 5410$  ккал/кг), Якутского ( $Q_p^H < 5500$  ккал/кг) бассейнов [40]. Полученные результаты позволяют рассчитать экономию основного вида топлива, в частности, используемого в настоящее время на пылеугольных электростанциях, при утилизации отработанного шлама путем сжигания.

### 5.3.2. Определение содержания нефтепродуктов в сточных водах

При выборе сорбента одним из важнейших эксплуатационных показателей является его сорбционная способность, которая определяется максимальным количеством нефтепродукта, поглощенным единицей массы сорбента. Единой гостированной методики для оценки этого показателя не существует. Поэтому для оценки сорбционных свойств применительно к шламу как сорбенту были проведены эксперименты по определению содержания нефтепродуктов в сточной воде. Определение проводилось весовым методом и по ГОСТ Р 51797-2001 с использованием ИК-спектрометрии на приборах АН-1 (КН-1). В качестве стоков, загрязненных нефтепродуктами, использовались сточные воды Казанской ТЭЦ-3. Так как стоки с различных пром. площадок на территории ТЭС и мазутного хозяйства поступают в общую канализационную систему, их отбор проводился из бака после флотатора. Данные по начальной концентрации нефтепродуктов в сточной воде приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4

Концентрация нефтепродуктов в различные периоды времени

Дата забора	№ пробы	Конц-я нефтепродуктов, мг/дм <sup>3</sup>
21.02.2009г.	1.	0,26
	2.	0,27
	3.	0,26
15.04.2009г.	1.	0,28
	2.	0,28
	3.	0,27
12.09.2009г.	1.	0,26
	2.	0,27
	3.	0,27

### **Определение остаточного содержания нефтепродуктов весовым методом**

Для оценки сорбционных свойств применительно к шламу как сорбенту весовым методом нами была использована экспресс-методика, позволяющая достаточно быстро оценить его сорбционную емкость и удерживающую способность. Согласно экспресс-методике при проведении эксперимента по оценке поглощающей способности образца шлама в нормальных условиях, его погружают в стакан, заполненный 150 мл исследуемой нефтесодержащей воды, и выдерживают в погруженном состоянии в течение определенного времени. Затем образец закрепляют в вертикальном положении для свободного стекания избытка нефтепродукта. Через 5 мин производят взвешивание, чтобы определить сорбционную емкость - отношение массы сорбированного нефтепродукта к массе образца [41].

Для получения кинетики процесса впитывания условно задались временем контакта сорбента с нефтесодержащей сточной водой в погруженном состоянии: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 минут, 1 час, 3 часа соответственно перед каждым взвешиванием. Полученные результаты сорбционной емкости шлама массой 2 г приведены на рисунках 5.6–5.7.

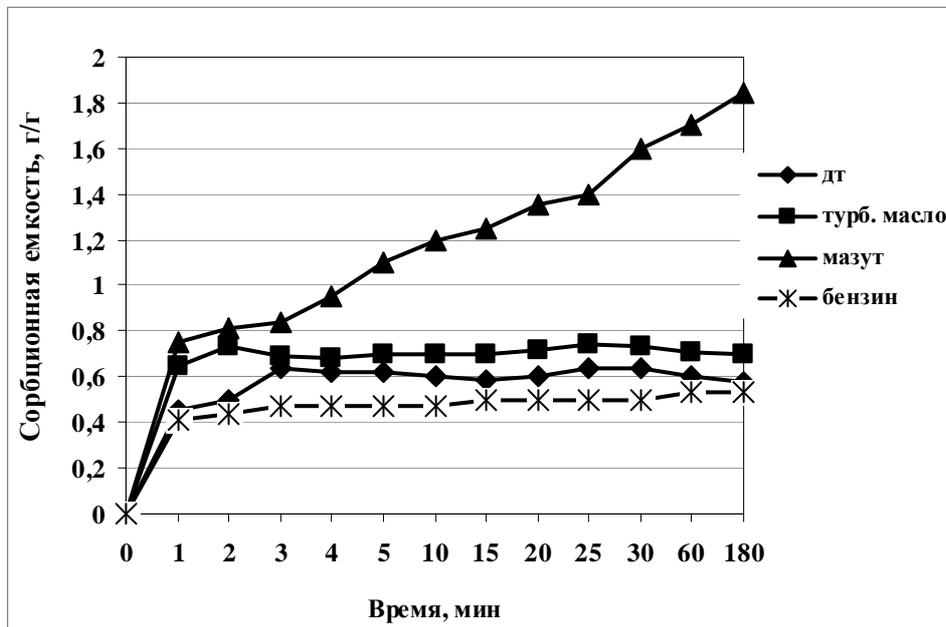


Рис. 5.6. Сорбционная емкость шлама для нефтепродуктов

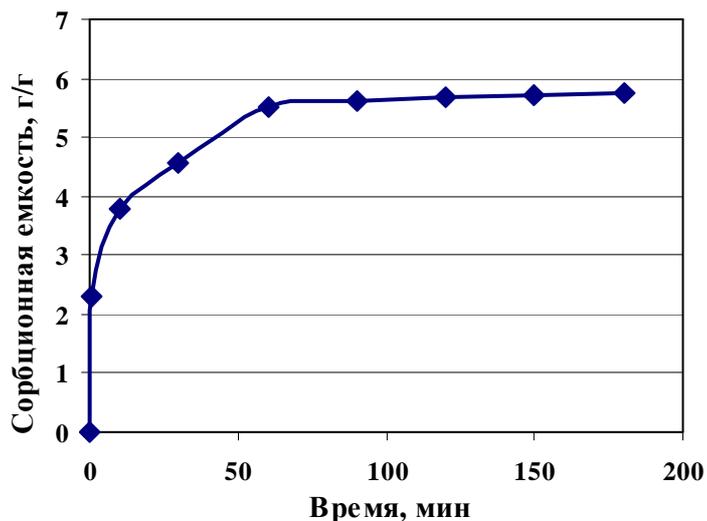


Рис. 5.7. Сорбционная емкость шлама для замазочной воды

Результаты исследования кинетики процесса адсорбции весовым методом в условиях погружения образца шлама в чистые образцы нефтепродуктов показывают, что сорбционная способность шлама реализуется в течение первых минут и через 25 минут достигает 0,5–0,7 г/г (или 56–78 %) по турбинному маслу, дизельному топливу и бензину, 1,5 г/г (или 150 %) по мазуту и далее не увеличивается, что свидетельствует о наступлении сорбционного равновесия.

Результаты исследования кинетики процесса адсорбции в условиях погружения образца шлама в нефтесодержащую сточную воду показывают, что сорбционная способность шлама реализуется в течение первого часа контакта со сточной водой и достигает максимальной величины 5,7 г/г, когда наибольшее влияние на скорость сорбции оказывает интенсивность внешнего массопереноса [42].

#### ***Определение остаточного содержания нефтепродуктов ИК-спектрометрическим методом [43]***

Методика предназначена для измерения массовой концентрации нефтепродуктов в пробах сточных вод методом ИК - спектрометрии на приборах АН-1 и КН-1. Диапазон измеряемых концентраций нефтепродуктов от 0,05 до 50 мг/дм<sup>3</sup>.

Метод заключается в экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом (ч.х.у.); отделение нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов

в колонке, заполненной оксидом алюминия и измерение массовой концентрации нефтепродуктов методом ИК – спектрометрии.

Объем отобранной пробы (в стеклянной посуде с притертой пробкой) в зависимости от содержания нефтепродуктов в воде должен соответствовать значениям:

Содержание нефтепродуктов, мг/дм <sup>3</sup>	Объем пробы, дм <sup>3</sup>
0,05–0,5	2,0
0,5–2,0	1,0
свыше 2,0	0,5

Методика определения заключается в следующем. В сосуд с пробой воды приливают разбавленную серную кислоту из расчета 2 см<sup>3</sup> кислоты на 100 см<sup>3</sup> пробы и переносят пробу в экстрактор. Если проба воды была предварительно законсервирована, серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась проба, ополаскивают 30–40 см<sup>3</sup> ССl<sub>2</sub> и добавляют этот растворитель в экстрактор. Перемешивание пробы в экстракторе проводят в течение 2–3 минут, затем отстаивают эмульсию в течение 10 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают в цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Экстракт сушат безводным серноокислым натрием в течение 10–20 минут (из расчета 2 г серноокислого натрия на 10 см<sup>3</sup> экстракта). После чего экстракт фильтруют через вату в другую колбу, промывают осушитель небольшим количеством ч.х.у., который присоединяют к экстракту и фиксируют объем.

Экстракт переносят порциями в подготовленную хроматографическую колонку, заполненную ватой (промытой в ч.х.у. и высушенной) и 6 г оксида алюминия (предварительно смоченным 80 см<sup>3</sup> ч.х.у.). Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя оксида алюминия. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5 см<sup>3</sup> ч.х.у., которым предварительно ополаскивают стенки сосуда (цилиндра). Элюат собирают в цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>, причем первые 4 см<sup>3</sup> отбрасывают. Измеряют объем элюата. Затем заливают в кювету и устанавливают в прибор-анализатор. Фиксируют показания прибора, соответствующие количеству нефтепродуктов в 1 см<sup>3</sup> элюата. Концентрация нефтепродуктов в воде определяется по формуле:

$$C_x = C_{изм} B K / V, \quad (5.4)$$

где  $C_{изм}$  - содержание нефтепродуктов в элюате, измеренное на приборе,  $B$  - объем элюата, пошедшего на анализ, см<sup>3</sup>,  $V$  - объем пробы воды, взятой для определения, дм<sup>3</sup>,  $K$  - коэффициент разбавления элюата,  $K = 1$ .

Результаты определения остаточного содержания нефтепродуктов в сточной воде в зависимости от высоты загрузки и массы сорбента приведены на рис. 5.8–5.10.

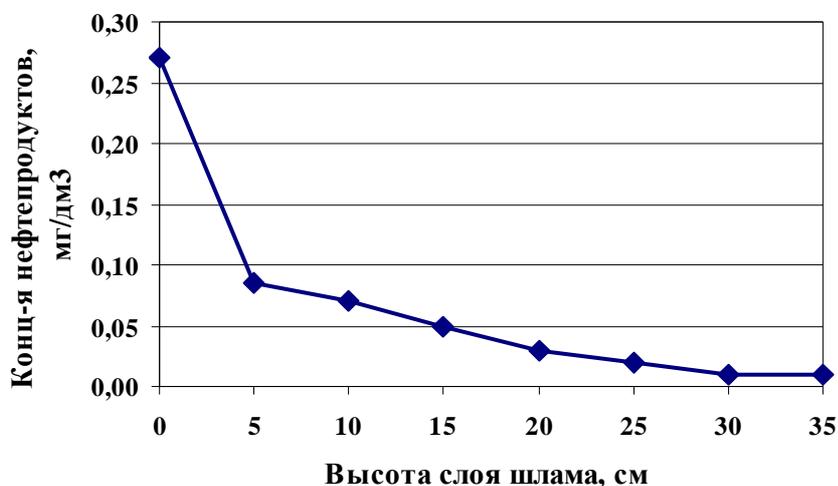


Рис. 5.8. Зависимость содержания нефтепродуктов от высоты слоя шлама



Рис. 5.9 Эффективность очистки от высоты слоя шлама

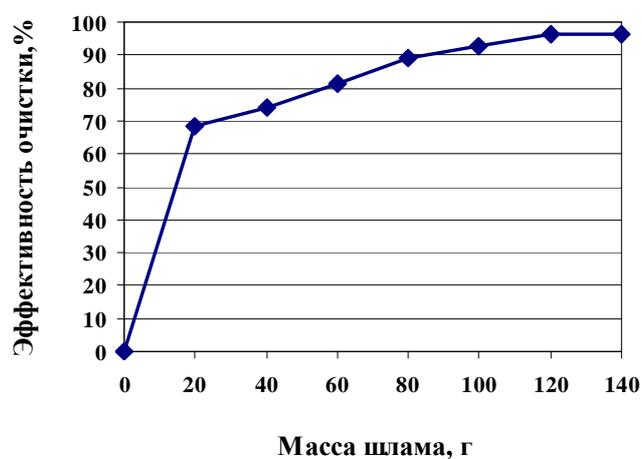


Рис. 5.10. Эффективность очистки от массы шлама

По экспериментальным данным можно сделать вывод, что образцы шлама обнаруживают сорбционную активность по отношению к нефтепродуктам, которая проявляется как в режиме фильтрования, так и при сборе нефтепродуктов с поверхности жидкости.

Эффективность очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов прямо пропорциональна высоте и массе загрузки. Увеличение высоты слоя шлама более 30 см не приводит к повышению эффективности очистки, так как

происходит слипание верхних слоев, что приводит к уменьшению активной поверхности фильтрующего материала [42].

Сходимость результатов показала, что для оценки сорбционных свойств шлама возможно применение любого из вышеперечисленных методов.

Полученные данные будут использованы для построения изотермы адсорбции, которая позволит определить оптимальные параметры промышленных установок очистки.

Сравнительная характеристика сорбционных свойств шлама ХВО и активированного угля представлена в табл. 5.5:

Таблица 5.5

Показатель	Шлам ХВО	Активированный уголь
Влажность	3 %	до 5 %
Насыпная плотность	560 кг/м <sup>3</sup>	480-500 кг/м <sup>3</sup>
Нефтеемкость	2-2,5 г/г	1-2 г/г
Сорбционная емкость (по турбинному маслу)	0,5-0,7 г/г	1,2 г/г
Влагоемкость	57 %	20 %
Стоимость	1500 руб./т	122450 руб./т
Фильтроцикл	90 ч	8760 ч

Из представленных данных видно, что шлам имеет большую нефтеемкость, но уступает в 2 раза углю по сорбционной способности.

### 5.3.3. Оценка эффективности шлама как сорбента нефтепродуктов

При оценке эффективности сорбентов нефтепродуктов обычно руководствуются тремя критериями: нефтеемкостью, влагоемкостью и плавучестью согласно ТУ 214-10942238-03-95 [44].

1. **Влагоемкость** шлама определяли следующим образом [45]. Навеску сорбента помещали в фарфоровый стакан, заполненный водой, таким образом, чтобы слой сорбента составлял 1–2 мм. Через 3 часа сорбент извлекали из стакана и взвешивали, предварительно давая стечь избытку влаги. Влагоемкость образца определяли по формуле:

$$W = (M_c - M) / M \cdot 100 \%, \quad (5.5)$$

где  $M_c$ ,  $M$  – соответственно масса сырого и сухого сорбента, г.

Проводили три параллельных испытания.

- 1)  $M = 4,5$  г,  $M_c = 7,09$  г,  $W = 57,6$  %;
- 2)  $M = 4,5$  г,  $M_c = 7,1$  г,  $W = 57,8$  %;
- 3)  $M = 4,5$  г,  $M_c = 7,02$  г,  $W = 56,0$  %.

Таким образом, подготовленные образцы шлама обнаруживают достаточно высокую влагоемкость ( $\approx 57,13$  %), это свидетельствует о том, что свидетельствует о его быстрой смачиваемости водой.

2. **Плаваемость** шлама определяли в фарфоровых стаканах объемом 50 мл, заполненных наполовину водой, на поверхность которых помещали навески сорбента массой 5 г с толщиной слоя 5...7 мм. Было проведено 6 серий испытаний. По прошествии вышеуказанного для каждой серии времени сорбент, оставшийся на плаву, удаляли, помещали в заранее взвешенные бюксы и выдерживали в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 1$  °С в течение 2-х часов. Плаваемость сорбента определяется по количеству утонувшего сорбента  $m_2$ , т.е. по разнице массы сорбента до погружения  $m$  и массы сорбента, оставшегося на плаву  $m_1$ . Результаты представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6

Масса утонувшего сорбента, г

Размер фракции шлама	0 часов	12 часов	24 часа	36 часов	48 часов	96 часов	$\sum m_2$
5...7 мм	4,32	4,91	4,96	4,97	4,98	4,98	29,12

По плаваемости шлама можно судить о степени его гидрофобности. Гидрофобность сорбента обратно пропорциональна смачиванию его водой, т.е. говорит об отсутствии смачивания, так как гидрофобные тела, как правило, являются олеофильными. Причиной различного уровня гидрофобности является различный энергетический уровень их поверхности. Степень гидрофобности  $\Theta$  определяют по формуле:

$$\Theta = \frac{\sum m_1}{\sum m} 100\% = \frac{\sum (m - m_2)}{\sum m} 100\% = \frac{\sum (35 - 29,12)}{\sum 35} 100\% = 16,8\% \quad (5.6)$$

Полученные результаты говорят о том, что шлам может находиться на плаву не более 30 минут.

3. **Нефтеемкость** определяли по аналогии с водопоглощением. На медную сетку помещают сорбент. Сетку с сорбентом погружают в нефть или нефтепродукты, выдерживают определенное время, после чего избытку нефти дают стечь, а сетку с насыщенным сорбентом взвешивают. Нефтеемкость шлама рассчитывают по формуле:

$$N = M_H / M_{\text{сорб}}, \quad (5.7)$$

где  $M_{\text{сорб}}$  - масса сорбента до погружения, равная 5 г,  $M_H$  - масса нефти, поглощенная сорбентом.

Массу поглощенного сорбентом продукта  $M_H$  определяют по формуле:

$$M_H = M_2 - M_1, \quad (5.8)$$

где  $M_2$  - масса сетки с насыщенным сорбентом,  $M_1$  - масса сетки с удерживаемой сеткой нефти.

Для оценки удерживающей способности производим повторное взвешивание после 5 часов ( $M_5$ ) выдерживания образца в вертикальном положении [41].

Нефтеемкость шлама была определена по отношению к ряду нефтепродуктов, наиболее распространенных в сточных водах ТЭС: турбинному маслу, дизельному топливу, мазуту марки М-100, бензину (марки АИ 92), сырой нефти (месторождение Шийское) (табл. 5.7–5.11, рис. 5.11).

### ***Турбинное масло***

Холостое испытание. Масса нефтепродуктов, удерживаемая сеткой,  $M'_H = M_1 - M_c$ , где  $M_c = 0,5$  г - масса сетки,  $M_1 = 1,073$  г - масса сетки и удерживаемой сеткой нефтепродуктов.

$$M'_H = 1,073 - 0,5 = 0,573 \text{ г.}$$

Таблица 5.7

Зависимость массы поглощенного турбинного масла от времени

время	масса сетки с насыщенным сорбентом, $M_2$ , г	масса сорбента, насыщенного нефтепродуктами, $M$ , г	масса нефти, поглощенная сорбентом, $M_H$ , г
0 мин	5,48	5	0
10 мин	9,12	8,047	3,047
30 мин	9,45	8,377	3,377
1 час	9,52	8,447	3,447
1,5 час	8,88	7,807	2,807
2 час	8,85	7,777	2,777
2,5 час	8,773	7,700	2,700
3 час	9,12	8,047	3,047
24 часа	9,02	7,947	2,947

Нефтеемкость:  $C_{\text{max}} = 3,447/5 = 0,689$  г/г.

**Дизельное топливо**

Холостное испытание.  $M_c=0,48$  г,  $M_1=1,076$  г.

$$M'_H = 1,076 - 0,48 = 0,596 \text{ г.}$$

Таблица 5.8

Зависимость массы поглощенного дизельного топлива от времени

время	масса сетки с насыщенным сорбентом, $M_2$ , г	масса сорбента, насыщенного нефтепродуктами, $M$ , г	масса нефти, поглощенная сорбентом, $M_H$ , г
0 мин	5,48	5	0
10 мин	8,370	7,294	2,294
30 мин	8,076	7,000	2,000
1 час	8,140	7,064	2,064
1,5 час	8,116	7,040	2,040
2 час	8,040	6,964	1,964
2,5 час	8,310	7,234	2,234
3 час	8,430	7,354	2,354
24 часа	8,306	7,230	2,230

Нефтеемкость:  $C_{\max} = 2,354/5 = 0,470$  г/г.

**Бензин**

Холостное испытание.  $M_c = 0,51$  г,  $M_1 = 1,4$  г.

$$M'_H = 1,4 - 0,51 = 0,89 \text{ г.}$$

Таблица 5.9

Зависимость массы поглощенного бензина от времени

время	масса сетки с насыщенным сорбентом, $M_2$ , г	масса сорбента, насыщенного нефтепродуктами, $M$ , г	масса нефти, поглощенная сорбентом, $M_H$ , г
0 мин	5,52	5	0
10 мин	8,27	6,87	1,87
30 мин	8,1	6,7	1,7
1 час	8,07	6,67	1,67
1,5 час	8,11	6,71	1,71
2 час	8,08	6,68	1,68
2,5 час	8,1	6,7	1,7
3 час	8,14	6,74	1,74
24 часа	8,15	6,75	1,75

Нефтеемкость:  $C_{\max} = 1,87/5 = 0,374$  г/г.

**Мазут**

Холостое испытание.  $M_c = 0,52$  г,  $M_1 = 8,05$  г.

$$M'_H = 8,05 - 0,52 = 7,53 \text{ г.}$$

Таблица 5.10

Зависимость массы поглощенного мазута от времени

время	масса сетки с насыщенным сорбентом, $M_2$ , г	масса сорбента, насыщенного нефтепродуктами, $M$ , г	масса нефти, поглощенная сорбентом, $M_H$ , г
0 мин	5,51	5	0
10 мин	19,05	11,0	6,0
30 мин	20,45	12,4	7,4
1 час	21,55	13,5	8,5
1,5 час	22,25	14,2	9,2
2 час	23,25	15,2	10,2
2,5 час	23,05	15,0	10,0
3 час	23,55	15,5	10,5
24 часа	24,55	16,5	11,5

Нефтеемкость:  $C_{\max} = 11,5/5 = 2,3$  г/г.

**Сырая нефть**

Холостое испытание.  $M_c = 1,83$  г,  $M_1 = 3,32$  г.

$$M'_H = 3,32 - 1,83 = 1,49 \text{ г.}$$

Таблица 5.11

Зависимость массы поглощенной нефти от времени

время	масса сетки с насыщенным сорбентом, $M_2$ , г	масса сорбента, насыщенного нефтепродуктами, $M$ , г	масса нефти, поглощенная сорбентом, $M_H$ , г
0 мин	6,91	5	0
10 мин	8,66	6,66	1,66
30 мин	8,55	6,73	1,73
1 час	9,94	8,30	2,30
1,5 час	10,30	8,38	2,38
2 час	10,59	8,60	2,60
2,5 час	10,57	8,70	2,70
3 час	10,56	8,65	2,65

24 часа	10,30	8,39	2,39
---------	-------	------	------

Нефтеемкость:  $C_{\max} = 2,70/5 = 0,54$  г/г.

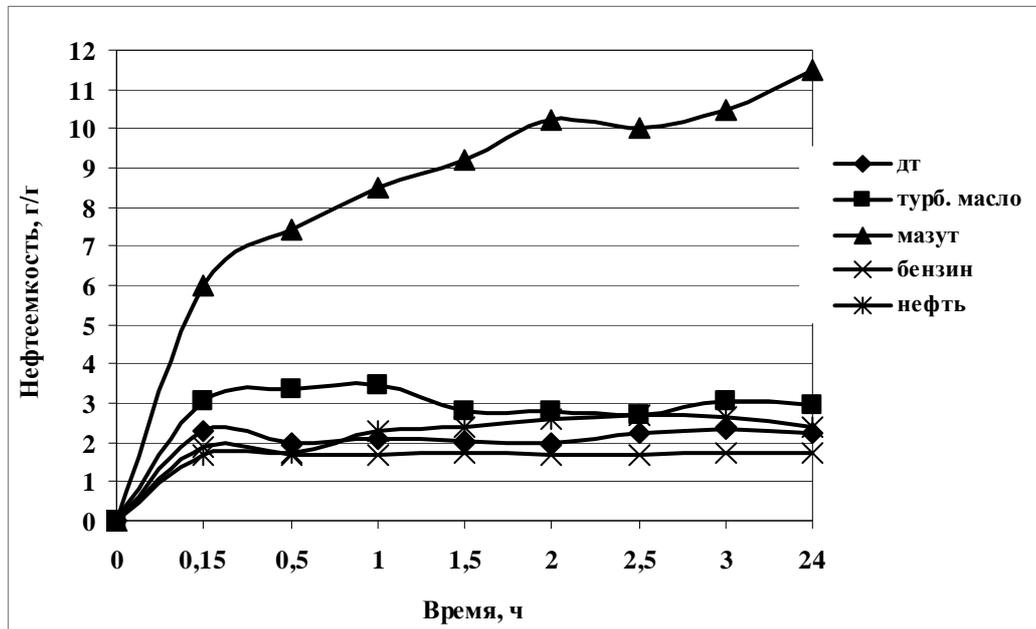


Рис 5.11. Результаты исследования нефтеемкости шлама в течение времени

По результатам исследований можно сделать ряд выводов: шлам ХВО обладает средней гидрофобностью к различному уровню поглощения нефти при одинаковых условиях и является среднесмачиваемым сорбентом.

Степень поглощения шламом таких нефтепродуктов, как турбинное масло, дизельное топливо, бензин и сырая нефть, возрастает в течение первых трех часов, и далее не увеличивается, что свидетельствует о наступлении адсорбционного равновесия (кроме мазута). В случае последнего более высокие значения величины поглощения можно объяснить тем, что процесс адсорбции вследствие высокой вязкости мазута сопровождается его адгезией на поверхности сорбента [46].

#### 5.3.4. Построение изотермы адсорбции

Основные сведения о сорбционных свойствах шлама, характере сорбции на нем нефтепродуктов, а также оптимальные параметры промышленных установок очистки могут быть получены из изотерм сорбции. Полученные экспериментальные данные позволили построить зависимость от времени величины коэффициента массопередачи. Используя значения начальной и конечной концентраций раствора можно определить величину адсорбции, а:

$$a = (C_0 - C) V / m, \quad (5.9)$$

где  $C_0$  и  $C$  – начальная и равновесная (осветленная) концентрация нефтепродуктов, мг/л;  $V$  – объем раствора, где идет адсорбция, л;  $m$  – навеска сорбента, г.

По полученным данным остаточной концентрации нефтепродуктов в сточных водах при использовании в качестве адсорбента шлама ХВО строится изотерма адсорбции в координатах  $a(C)$  (рис. 5.12).

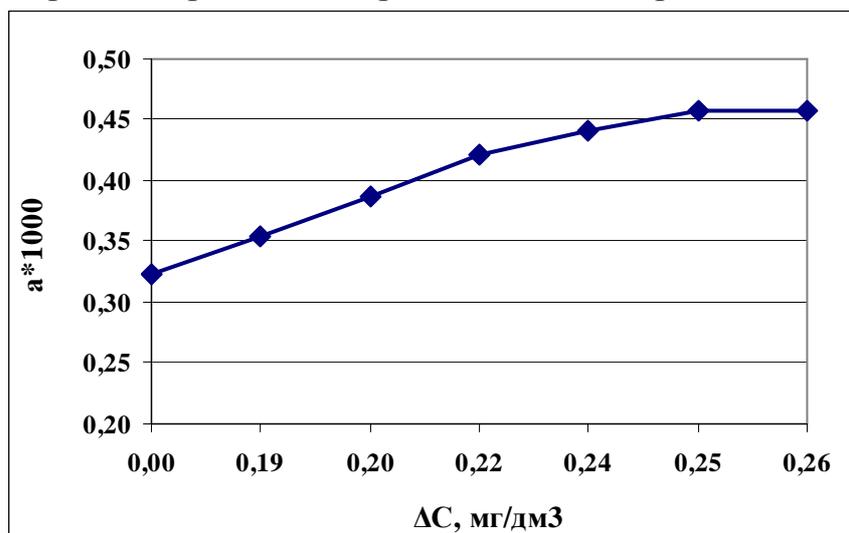


Рис. 5.12. Изотерма адсорбции

Анализ полученной изотермы сорбции показывает, что в данном случае справедлив закон Генри. Сорбционная емкость пропорциональна конечной концентрации раствора [35, 47].

По полученным экспериментальным результатам построены зависимость от времени величины коэффициента массопередачи  $\beta$  и кривые распределения концентрации нефтепродуктов в слое сорбента (см. глава 6).

#### 5.4. Повышение сорбционных свойств шлама ХВО при очистке сточных вод от нефтепродуктов

Результаты оценки эффективности шлама осветлителей ХВО как сорбента показывают невысокие технико-эксплуатационные характеристики. Авторы предлагают следующие пути повышения эффективности сорбционной емкости шлама:

1. Увеличение площади поверхности шлама.
2. Повышение гидрофобных свойств шлама.

Шлам ХВО ТЭС – поглощает, «связывает» нефть и нефтепродукты путем поверхностной сорбции. Явление адсорбции возникает из-за наличия силы взаимного притяжения между молекулами шлама и нефти на границе раздела соприкасающихся фаз. В связи с этим количество поглощенной нефти шламом зависит от его свободной площади и свойств поверхности. Увеличение площади поверхности сорбентов может быть достигнуто измельчением, увеличением пористости и грануляцией. Шлам имеет широкий спектр дисперсности частиц: 0,01–5 мм. Определена зависимость сорбционной емкости шлама от гранулометрического состава. Определение проводилось весовым методом. Результаты исследования кинетики процесса адсорбции в условиях погружения образца шлама в нефтепродукты показывают, что сорбционная способность всех фракций шлама реализуется в течение первых минут контакта с нефтепродуктом и через 25 минут достигает 0,6–0,9 г/г. При использовании фракции шлама 0,09–0,5 мм. сорбционная емкость увеличивается на 30 %. Результаты представлены на рис. 5.13.

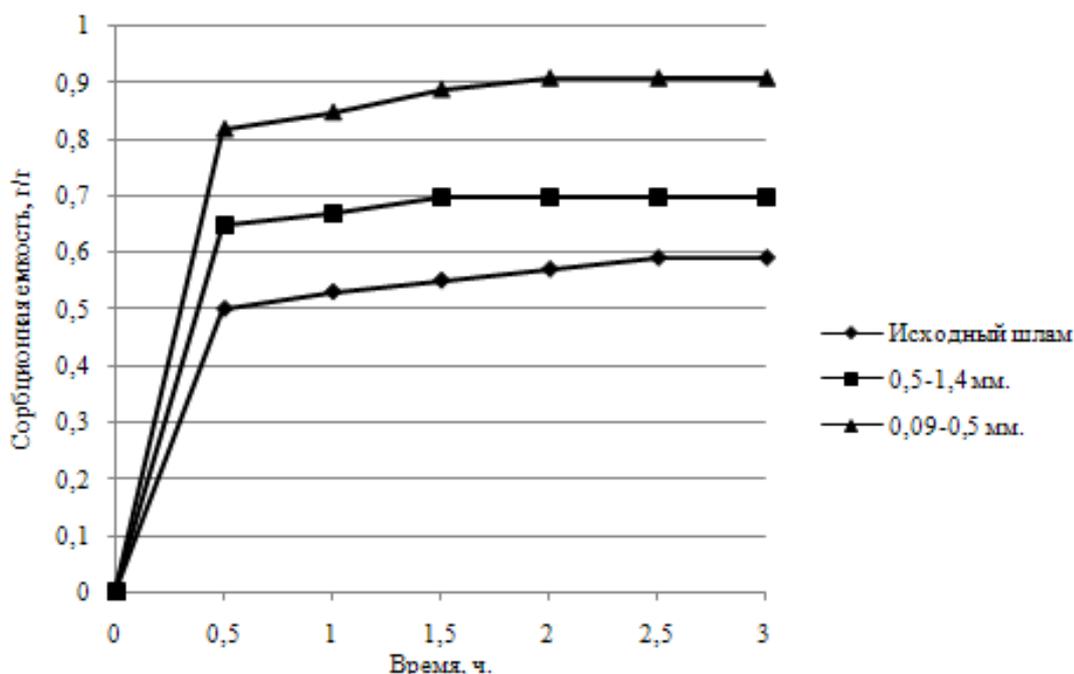
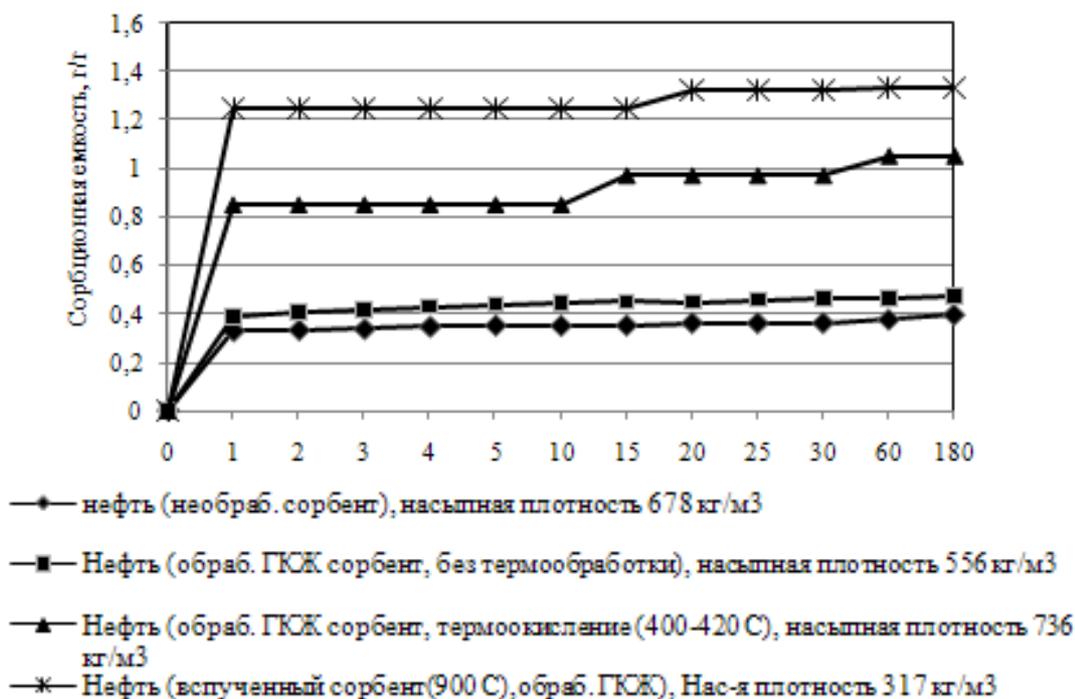


Рис. 5.13. Зависимость сорбционной емкости шлама от размера фракции

Одним из недостатков шлама как сорбента нефтепродуктов является его гидрофильность. По предложенной Ребиндером терминологии, гидрофильность твердого тела означает смачивание его водой, а гидрофобность – отсутствие смачиваемости водой. При этом гидрофобные тела являются, как правило – олеофильными, т.е. легко смачиваются нефтью и нефтепродуктами [48].

Материалы, поверхность которых характеризуется наличием большого количества таких сильнополярных групп, создающих значительное свободное поле, имеют, как правило, повышенный уровень гидрофильности. Для придания шламу водоотталкивающих свойств проводим гидрофобизацию его поверхности. В качестве гидрофобизаторов чаще всего используют различные кремнийорганические соединения. Шлам был модифицирован полиметилгидридсилоксаном ГКЖ – 94 (ТУ 6–02–691–76). Содержание активного водорода  $\text{CH}_3(\text{SiHO})_n$ , где  $n = 10\text{--}15$ , достигает 1,5–1,8 масс. %. Кинематическая вязкость при 20 °С – 15 ССт, рН водной вытяжки 6–7. Для получения сорбента шлам смешивают при объемном соотношении ж:т – (0,3–0,6):1 с водной эмульсией полиметилгидридсилоксаном (2 % раствор). Проведены испытания модифицированного сорбента по определению плавучести. Сорбент находится на плаву более чем 96 часов. Высокая плавучесть сорбента предполагает возможность его использования для ликвидации нефти и нефтепродуктов с поверхности водных объектов. Для сравнительной оценки сорбционной емкости исходного и модифицированного шлама испытания проводились по поглощению нефти Шийского месторождения. Результаты представлены на рис. 5.14 (кривая 1,2). Сорбционная емкость шлама возрастает на 10 %. Это объясняется меньшей насыпной плотностью, частичным набуханием сорбента. Для дальнейшего увеличения сорбционной емкости модифицированный шлам тщательно перемешивали и подвергали термоокислению в муфельной печи при 350 °С–400 °С в течение 15–20 минут, затем охлаждали [49]. Сорбент становится более сыпучим, насыпная плотность составляет 736 кг/м<sup>3</sup>. Сорбционная емкость возрастает на 65–75 % в зависимости от времени контакта сорбента с нефтепродуктом (кривая 3). Большая часть низкомолекулярных органических примесей разлагается при температуре 200 °С–300 °С. Основное количество газообразных продуктов разложения шлама и ГКЖ – 94 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и т.д.) образуются при температуре 350 °С–600 °С, при этом происходит интенсивная карбонизация остатка. На этой стадии происходит частичное разрыхление и окисление сорбента, доокисление углерода до  $\text{CO}_2$ , в результате шлак приобретает развитую пористую структуру.



Рим. 5.14. Зависимость сорбционной емкости различных модификаций шлама от времени

Дальнейшая термообработка модифицированного шлама до 800 °С – 900 °С приводит к увеличению сорбционной емкости на 90 – 95 % (кривая 4). При достижении температуры 500 °С протекает термодеструкция кремнийорганической полимерной матрицы. Шлам становится более пористым, приобретает мягкую структуру, за счет выделения внутренней влаги вспучивается (увеличивается в объеме в 1.5 – 2 раза). Его насыпная плотность 330 – 350 кг/м<sup>3</sup>. Гидрофобные свойства шлама пропадают, сорбент повторно обрабатывается гидрофобизатором.

При сравнении сорбентов, полученных при различных температурах обработки 350 °С–900 °С, наиболее перспективным из всех авторы предлагают термоокисленный при температуре 350 °С шлам, модифицированный гидрофобизирующей жидкостью ГКЖ – 94.

Сорбент данной модификации целесообразно использовать при ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на водных объектах посредством нанесения его на поверхность [48].

## 5.5. Разработка модернизированной технологической схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов на примере Казанской ТЭЦ-3

### 5.5.1. Технологическая схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на ТЭС

Типовая схема очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов заключается в последовательном извлечении их в нефтеловушке, флотаторе и доочистке на механических фильтрах, загруженных антрацитом или песком. Степень очистки сточных вод по этой схеме составляет  $\approx 95\%$  независимо от исходной концентрации нефтепродуктов, что не всегда удовлетворяет современным требованиям к качеству очистки, согласно которым ПДК нефтепродуктов, содержащихся в сточных водах при сбросе их в природные водоемы, должно составлять не более  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  [50, 51].

В качестве примера технологической схемы очистки сточных вод от нефтепродуктов на ТЭС рассмотрена система очистных сооружений Казанской ТЭЦ-3. Технологическая схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на Казанской ТЭЦ-3 состоит в следующем (рис. 5.15).

Поступающие в воду нефтепродукты образуют различные формы загрязнений:

- а) плавающую на поверхности пленку;
- б) растворенные нефтепродукты в виде отдельных молекул;
- в) эмульгированные и коллоидные нефтепродукты в виде шариков и их скопления различной степени дисперсности;
- г) осевшие на дно и адсорбированные грунтами тяжелые нефтепродукты.

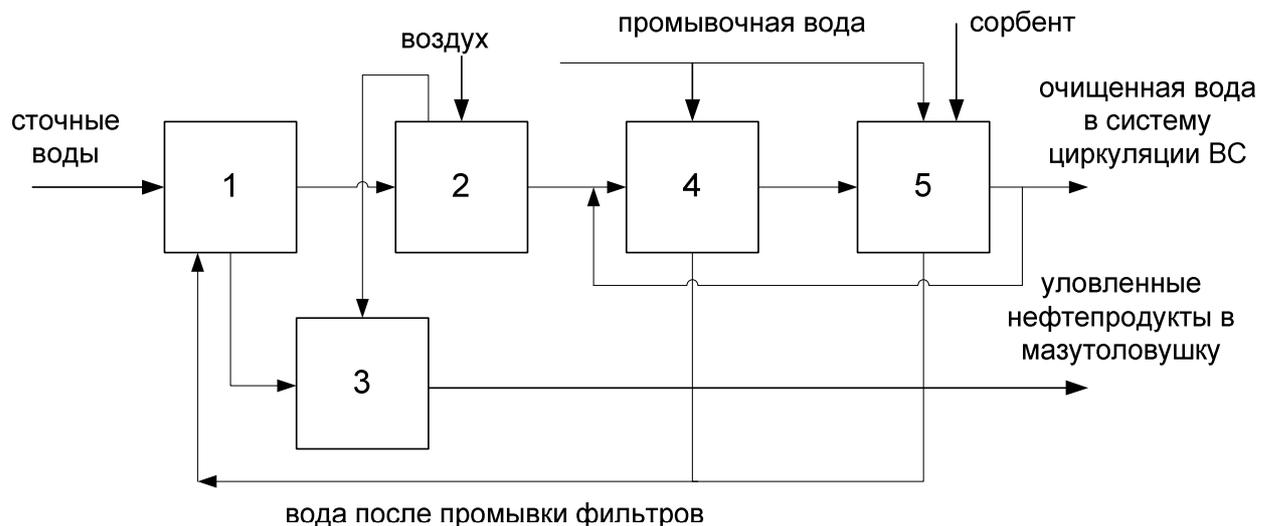


Рис. 5.15. Схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на КазТЭЦ-3  
 1 – отстойник; 2 – флотатор; 3 – бак сбора нефтепродуктов;  
 4 – механический фильтр; 5 – угольный фильтр.

На ТЭЦ-3 предусмотрено разделение чистых и загрязненных нефтепродуктами сточных вод. Чистые воды сбрасываются в промливневую канализацию. Загрязненные же нефтепродуктами сточные воды непосредственно от источников загрязнений по специальным трубопроводам отводятся в собственную канализационную сеть загрязненных промстоков. Откуда самотеком поступают в буферную емкость на территории мазутного хозяйства автоматизированной насосной станции. По мере заполнения буферной емкости, загрязненные воды насосами откачиваются в приемные резервуары (отстойники 1), где в процессе статического отстаивания происходит отделение неэмульгированных нефтепродуктов. Отстоявшиеся сточные воды подаются на флотатор 2 через напорный бак - воздухоотделитель. Всплывшие на поверхность нефтепродукты из отстойников и флотатора сливаются в бак сбора нефтепродуктов 3. Для снижения вязкости нефтепродуктов в буферных емкостях предусмотрен подогрев стоков паром. Осветленная вода из флотатора поступает на механические фильтры 4. С которых стоки поступают на угольные фильтры 5. Очистка на последних двух ступенях осуществляется за счет адсорбции нефтепродуктов загрузочными материалами фильтров. Очищенная вода после угольных фильтров направляется в систему циркуляционного водоснабжения. При неудовлетворительном качестве очищенной воды часть ее может вновь подаваться в бак после флотатора для дополнительной очистки на фильтрах. При остаточной концентрации нефтепродуктов, превышающей нормы ПДК, вода возвращается в цикл фильтрации для дополнительной доочистки [52].

### **5.5.2. Ресурсосбережение при использовании шлама ХВО**

Одним из способов модернизации существующей схемы очистки сточных вод является замена древесного активированного угля и дробленого антрацита шламом ХВО на последней ступени очистки. Что позволит при использовании существующего типового оборудования снизить затраты на очистку сточных вод ТЭС от нефтепродуктов, поскольку шлам ХВО получается в цикле самой станции в результате процессов коагуляции и известкования воды и не требует дополнительных затрат на его приобретение. В структуре затрат на сорбционную очистку стоимость сорбентов составляет 30–35 % [53]. В схеме предполагается отработавший шлам не регенерировать, а проводить его совместное сжигание с вспомогательным топливом станции. Образующаяся в процессе сжигания зола транспортируется системой гидрозолоудаления на золошлакоотвал.

При низкой начальной концентрации нефтепродуктов в сточных водах возможно использование сырой эмульсии шлама в качестве коагулянта в камере предварительного хлопьеобразования (рис. 5.16).

В процессе образования хлопьев имеющиеся в объеме очищаемой сточной воды нефтепродукты связываются частицами шлама, содержащего гидрокомплексы железа, укрупняются и выпадают в осадок. Совместно с коагуляцией протекает адсорбция нефтепродуктов на поверхности основного компонента шлама  $\text{CaCO}_3$ . Это повышает эффект очистки и осветления сточной воды [54, 55].

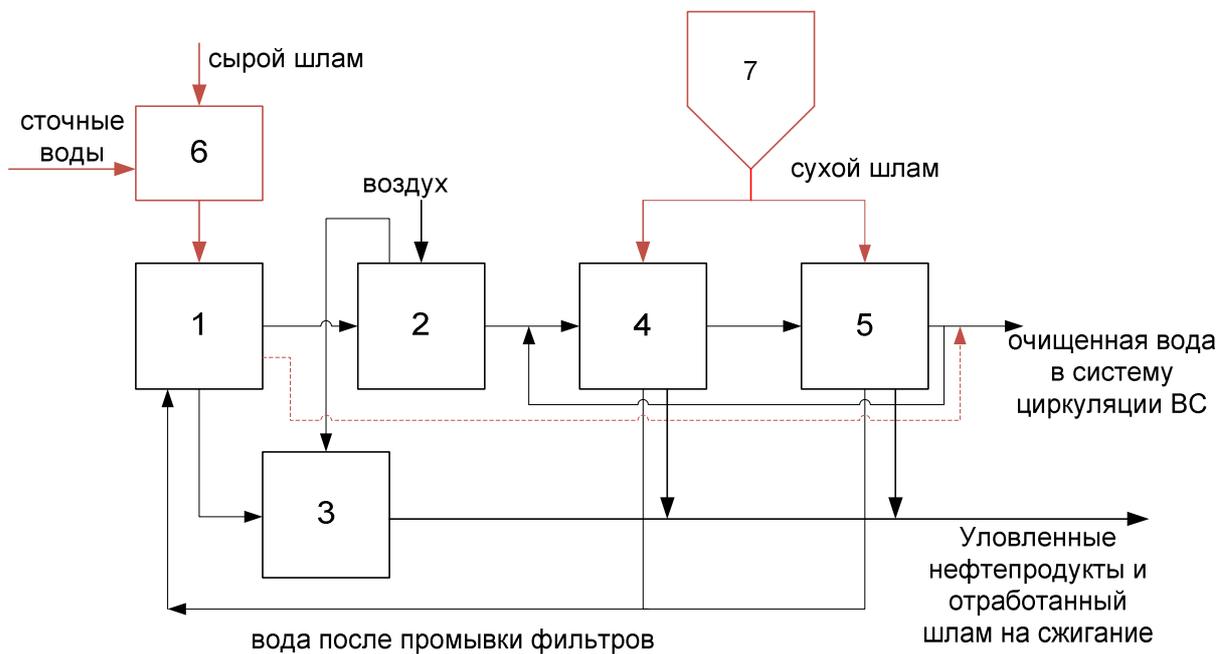


Рис. 5.16. Модифицированная схема очистки сточных вод от нефтепродуктов на КазТЭЦ-3

1 – отстойник; 2 – флотатор; 3 – бак сбора нефтепродуктов; 4 и 5 – сорбционные (шламовые) фильтры; 6 – камера предварительного хлопьеобразования; 7 – бак хранения сухого шлама.

При получении на выходе из отстойника остаточной концентрации нефтепродуктов, соответствующей нормам ПДК, очищенная вода может непосредственно транспортироваться в систему циркуляционного водоснабжения, минуя флотатор и сорбционные фильтры. Данная схема успешно реализуется на Красноярской ТЭЦ-2 при использовании зольной воды из системы ГЗУ с последующим углеванием и коагулированием [33].

Предложенная технологическая схема позволяет снизить стоимость очистки сточных вод за счет исключения из технологической схемы

флотатора и необходимости очистки промывных вод от регенерации фильтров [54].

## ГЛАВА 6. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ

Процесс сорбционной очистки воды один из наиболее эффективных методов глубокой очистки от растворенных органических веществ, позволяющий достигать высокой степени очистки, особенно слабо концентрированных сточных вод. Однако наличие большого количества факторов, оказывающих влияние на процесс адсорбции, приводит к тому, что наиболее эффективным методом подбора соответствующей технологической схемы и аппаратурного оформления при минимальных затратах является математическое моделирование. В главе 6 рассмотрена математическая модель адсорбера.

### 6.1. Основные характеристики процесса

Процесс адсорбционной очистки сточной воды ведут при интенсивном перемешивании адсорбента с водой, при фильтровании воды через слой адсорбента или в псевдооживленном слое на установках периодического и непрерывного действия. При смешивании адсорбента с водой используют активный уголь в виде частиц 0,1 мм и меньше. Процесс проводят в одну или несколько ступеней.

Обычно сорбционная установка представляет собой несколько параллельно работающих секций, состоящих из 3–5 последовательно расположенных фильтров. При достижении предельного насыщения головной фильтр отключается на регенерацию, а обрабатываемая вода подается на следующий фильтр. После регенерации головной фильтр включается в схему очистки уже в качестве последней ступени.

Статическая одноступенчатая адсорбция нашла применение в тех случаях, когда адсорбент очень дешев или является отходом производства. Более эффективно (при меньшем расходе адсорбента) процесс протекает при использовании многоступенчатой установки. При этом в первую ступень вводят столько адсорбента, сколько необходимо для снижения концентрации загрязнений от  $C_H$  до  $C_K$ , затем адсорбент отделяют отстаиванием или фильтрованием, а сточную воду направляют на вторую ступень, куда вводят свежий адсорбент.

Процесс сорбции в статических условиях осуществляется путем интенсивного перемешивания обрабатываемой воды с сорбентом в течение определенного времени и последующего отделения сорбента от воды отстаиванием или фильтрованием. При последовательном введении новых

порций сорбента в очищаемую воду можно очистить ее от загрязняющих веществ до любой концентрации.

В динамических условиях процесс очистки проводят при фильтровании сточной воды через слой адсорбента. Скорость фильтрования зависит от концентрации растворенных веществ и колеблется от 2–4 до 5–6 м<sup>3</sup>/ч через 1 м<sup>2</sup> поперечного сечения колонны. Вода в колонне движется снизу вверх, заполняя все ее сечение. Адсорбент применяют в виде частиц размерами 1,5–5 мм. При более мелких зернах возрастает сопротивление фильтрованию жидкости. Уголь укладывают на слой гравия, уложенного на решетке. Во избежание забивки адсорбента сточная вода не должна содержать твердых взвешенных примесей [56].

Слой сорбента, засыпанный в промышленный аппарат, представляет собой систему со сложным характером. Так как основные преимущества адсорбционных установок - простота аппаратного оформления и глубина очистки, они должны обеспечивать выполнение различных требований химического аппаратостроения для эффективного осуществления процесса. Для решения подобных задач достаточно широко используют методы математического моделирования [57].

Математическая модель является вычислительным экспериментом, достоинства которого:

- меньшая материалоемкость;
- возможность вмешательства в эксперимент, многократное повторение и прерывание;
- дешевизна;
- высокая воспроизводимость и быстрая корректировка модели.

Однако практически невозможно создать математическую модель полностью адекватную реальному объекту, учитывающую абсолютно все влияющие факторы, поэтому используют разного рода приближения и допущения [58].

Целью математического моделирования является определение оптимальных условий протекания процесса, управление им на основе математической модели и перенос результатов на объект. Виды математических моделей определяются конкретными условиями осуществления процесса в выбранной аппаратуре.

Если основные переменные процесса изменяются как во времени, так и в пространстве, или если указанные изменения происходят только в пространстве с размерностью, большей единицы, то модели, описывающие такие процессы, называют моделями с распределенными параметрами и

представляют их в виде дифференциальных уравнений в частных производных [59].

Полная математическая модель включает описание связей между основными переменными процесса в установившихся режимах (статическая модель) и во времени при переходе от одного режима к другому (динамическая модель).

Для обеспечения эффективной работы очистной установки необходимо обеспечить оптимальное время контакта. Таким образом, решение задачи оптимизации фильтрационного процесса сорбции сводится к построению математической модели, проверки ограничений на входные и выходные параметры и вычисление целевой функции. К варьируемым входным параметрам относятся гранулометрический состав шлама, высота фильтрующего слоя. Невагируемые входными параметрами процесса являются адсорбционная емкость шлама, качество исходной воды, заданная производительность и степень очистки.

Для решения поставленной задачи используем динамическую математическую модель равновесной изотермической адсорбции.

Решение задачи моделирования сорбционного процесса включает обработку математических моделей рабочего и регенерационного режимов, проверку ограничений на входные и выходные параметры, вычисление целевой функции. Поскольку регенерация шлама в данном технологическом процессе не предусмотрена, то решение математической модели заключается в подборе соответствующих уравнений для описания рабочего режима. Соответственно продолжительность полного фильтроцикла в адсорбере будет совпадать с временем адсорбции  $\tau$ .

Приближенно продолжительность  $\tau$  можно определить, исходя из средней концентрации  $y_1$  нефтепродуктов, поглощенных сорбентом в начальный момент времени и их концентрации  $y_2$  - в конечный момент:

$$\tau = \frac{G(y_2 - y_1)}{\omega_0 S \rho_{с.в.} (C_1 - C_2)}, \quad (6.1)$$

где  $\omega_0$  - фиктивная скорость сточной воды,  $S$  - площадь сечения адсорбера,  $\rho_{с.в.}$  - плотность сточной воды,  $C_1$  и  $C_2$  - концентрации поглощаемых нефтепродуктов в сточной воде,  $G$  - масса шлама в фильтрующем слое.

По экспериментальным данным можно получить значение количества  $G$  адсорбированной за время  $\tau$  примеси  $G(\tau)$  или скорость адсорбции  $dG/d\tau$ .

## 6.2. Феноменологическая модель процесса адсорбции шламом ХВО

Описание динамики адсорбции проводится обычно с учетом лишь одного или двух кинетических параметров: эффективной продольной диффузии, массопереноса из потока жидкости к гранулам адсорбента, диффузии внутри гранул адсорбента. Расчет математической модели с учетом всех указанных кинетических процессов является сложной задачей. Пренебрежение тем или иным кинетическим процессом в каждом конкретном случае требует строгого обоснования. Поэтому необходимо обоснованно сформулировать базовую систему допущений, и указать условия протекания процесса.

Для обеспечения возможности последующего расчета математической модели сорбционной очистки в явном виде примем общеизвестные в таких случаях допущения:

1. Изменением плотности потока сточной воды вследствие убыли адсорбтива можно пренебречь;

2. Движение потока в фильтре осуществляется в одном направлении с постоянной скоростью.

3. Поток сточной воды через фильтр будем рассматривать как псевдобинарную смесь, состоящую из воды и нефтепродуктов. Под нефтепродуктами подразумеваются углеводы, составляющие основу энергетических масел и топлива, используемых на ТЭС, - мазут, турбинное масло, трансформаторное масло, дизельное топливо, бензин.

4. Сорбционный слой считается сплошным пористым телом с изоморфными свойствами.

5. Наличие одного компонента (нефтепродуктов) в сточных водах приводит к снижению величины сорбции других компонентов. Компоненты с процентным содержанием менее 0,1 % не рассматриваются.

В этом случае динамика адсорбции описывается уравнениями материального баланса адсорбированного вещества между твердой и жидкой фазами, кинетикой процесса переноса примеси из потока жидкости внутрь зерен адсорбента и изотермы адсорбции [60, 45, 61].

Предположим, что поток нефтесодержащей сточной воды движется с линейной скоростью вдоль слоя адсорбента, первоначально не заполненный адсорбируемой примесью.

Рассмотрим баланс вещества в элементарном объеме. Количество вещества, входящего в элементарный объем через площадь  $dS$  за единицу времени  $dt$ , составляет  $wc \cdot dS \cdot dt$ . Количество вышедшего вещества -  $wc \cdot dS \cdot dt + d(wc \cdot dS \cdot dt)$ . Изменение равно:  $\partial(wc \cdot dS \cdot dt) / \partial x = \partial wc / \partial x \cdot dS \cdot dt$ .

Изменение количества вещества в элементарном объеме вызовет изменение концентрации вещества в адсорбенте и подвижной фазе. В адсорбенте оно будет равно  $(\partial a/\partial \tau) \cdot d\tau \cdot dx \cdot dS$ , в потоке  $(\partial c/\partial \tau) \cdot d\tau \cdot dx \cdot dS$ .

После упрощения общий материальный баланс запишется в виде:

$$\partial a/\partial \tau + \partial c/\partial \tau + w \cdot \partial c/\partial x = 0. \quad (6.2)$$

Для учета изменения концентрации вещества в элементарном объеме вследствие диффузии вводится коэффициент продольной диффузии, учитывающий молекулярную диффузию и конвективное перемешивание вдоль слоя. Тогда общий материальный баланс, описывающий процесс адсорбции, запишется в виде нелинейного дифференциального уравнения в частных производных [62]:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + w \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial \tau} - D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0, \quad (6.3)$$

где  $a$  – величина адсорбции, г/г;  $c$  – текущая концентрация адсорбтива в потоке, мг/дм<sup>3</sup>;  $\tau$  – время, сек;  $w$  – скорость движения потока жидкости, м/с;  $h$  – высота слоя адсорбента, см;  $\varepsilon$  – порозность сорбента;  $D^*$  – коэффициент продольной диффузии, учитывающий молекулярную диффузию и конвективное перемешивание вдоль слоя, м<sup>2</sup>/с.

Данное уравнение описывает баланс адсорбированного вещества между твердой и жидкой фазами.

Первый член уравнения отражает количество загрязнений, поступающих в адсорбционный фильтр, второй – задержанных загрязнений, третий – количество загрязнений, оставшееся в фильтрате, четвертый – продольную диффузию. Однако при очистке воды в адсорберах с плотным слоем гранулированного сорбента продольная диффузия незначительна и режим движения нефтесодержащей сточной воды в таком адсорбере можно с достаточной степенью точностью описать моделью идеального вытеснения, а в пределах гранулы сорбента – моделью идеального смешения [63, 64].

Уравнение кинетики процесса адсорбции записывается в виде:

$$\partial a/\partial \tau = \beta(c-c^*), \quad (6.4)$$

где  $\beta$  – коэффициент массопередачи, с<sup>-1</sup>;  $c^*$  – концентрация адсорбтива на поверхности раздела фаз, равновесная текущей величине адсорбции, мг/дм<sup>3</sup>.

Дифференциальные уравнения массообмена в зернистом слое решаются с учетом начальных и граничных условий. Распределения концентраций и температур в начальный момент времени:

$$\tau = 0; 0 \leq x \leq L; c = 0; a = 0; T = T_0 = \text{const.}$$

Граничные условия при  $x = 0$  записываются в виде:

$$\tau > 0; x = L; c = c_0 = \text{const}; a = a(\tau); T = \text{const.}$$

Таким образом, в течении всего процесса в слой поступает поток жидкости при постоянной концентрации адсорбтива и температуре.

Изотерма адсорбции является основной характеристикой адсорбента. Уравнение изотермы адсорбции записывается в виде:

$$a = f(c). \quad (6.5)$$

Режим адсорбции при учете продольной диффузии характеризуется тем, что одновременно действуют два фактора. Первый фактор вызывает размывание адсорбционного фронта. А второй фактор связан с видом изотермы адсорбции.

Коэффициент  $D^*$  находится экспериментальным путем. Однако приближенно коэффициент диффузии можно определить:

$$D^* = Kr^2 / \pi^2 \tau_{0,5}, \quad (6.6)$$

где  $r$  – радиус гранулы шлама;  $K$  - коэффициент, зависящий от формулы гранул;  $\tau_{0,5}$  – время полуотработки адсорбционной емкости, т.е. промежуток времени, прошедший от начала опыта от того момента, когда количество адсорбированного вещества достигнет 50 % от равновесной адсорбционной способности [58].

### 6.3. Определение коэффициента массопередачи

Для определения общего коэффициента массопередачи  $\beta_0$  будем рассматривать продольную диффузию в качестве фактора, уменьшающего эффективное значение коэффициента массопередачи, что приводит к следующему уравнению аддитивности сопротивлений – уравнению Годеса-Биксона:

$$1/\beta_0 = 1/\beta_{жс} + 1/\beta_m + D^*/w^2, \quad (6.7)$$

где  $\beta_T$  и  $\beta_{ж}$  - коэффициенты массопереноса соответственно в твердой и жидкой фазах,  $D^*/w^2$  - сопротивление массопереносу в результате продольного перемешивания.

Коэффициент массопередачи в твердом теле определяется интенсивностью переноса адсорбтива внутри зерна и записывается в виде

$$\beta_T = 4\pi^2 D/d_3, \quad (6.8)$$

где  $D$  - коэффициент молекулярной диффузии,  $m^2/c$ ;  $d_3$  – эквивалентный диаметр зерен слоя, м.

Для определения коэффициента массопереноса процесса сорбционной очистки в слое адсорбента в жидкой фазе необходимо оценить возможный гидродинамический режим. Поток жидкости течет через зернистый слой толщиной  $H$  по проходам сложного сечения, определяемый поверхностью

зерен  $a$  в единице объема и долей  $\varepsilon_{св}$  свободного объема. Число Рейнольдса для зернистого слоя имеет вид:

$$Re = \frac{d_3 w / \varepsilon_{св} \rho}{\mu} = \frac{d_3 w / \varepsilon_{св}}{\nu}. \quad (6.9)$$

Здесь  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  – плотность, коэффициенты динамической и кинетической вязкости жидкости соответственно,  $\varepsilon_{св}$  – доля свободного объема слоя.

Значение эквивалентного диаметра  $d_3$  определяют по аналогии с определением эквивалентного диаметра для каналов некруглого сечения  $d_3 = 4\varepsilon_{св}/a$ , где  $a$  – удельная поверхность зерен,  $m^2/m^3$ .

Коэффициент  $\beta_{ж}$  для ламинарного режима,  $Re < 40$

$$\beta_{ж} = 0,62 \left( \frac{\Delta P \varepsilon_{св} \nu}{a H L \rho} \right)^{1/3} \left( Pr' \right)^{-2/3}, \quad (6.10)$$

и для турбулентного режима,  $Re > 40$

$$\beta_{ж} = 0,175 \left( \frac{\varepsilon \nu}{\rho} \right)^{0,25} \left( Pr' \right)^{-2/3}, \quad (6.11)$$

где  $L = \pi d_{пр}/2$ , м,  $d_{пр}$  – приведенный диаметр, м,  $d_{пр} = (6V_3/\rho)^{1/3}$ ;  $V_3$  – объем зерна,  $m^3$ ,  $\Delta P$  – перепад давления, Па,  $\varepsilon$  – средняя по объему диссипация энергии,  $\varepsilon = \Delta P \cdot H \cdot w / \varepsilon_{св}$ ; где  $H$  – толщина слоя шлама, м.

Диффузионный критерий Прандтля  $Pr' = \nu/D$ .

Перепад давления насыпного слоя определяют по формуле:

$$\Delta P = \lambda \frac{H}{d_3} \frac{(w / \varepsilon_{св})^2 \rho}{2}, \quad (6.12)$$

где  $\lambda$  – коэффициент трения, который находится в зависимости от характера движения:

- 1) при  $Re < 50$ ,  $\lambda = 220 / Re$ ,
- 2) при  $Re = 50 - 7200$ ,  $\lambda = 11,6 / Re^{0,25}$ ,
- 3) при  $Re > 7200$ ,  $\lambda = 1,26$ .

При переходе от ламинарного движения потока жидкости к турбулентному режиму величина  $\beta_{ж}$  растет, доля общего диффузионного сопротивления, приходящаяся на внешний массообмен, уменьшается. От величины адсорбции и начальной концентрации примеси в потоке жидкости коэффициент внешнего массообмена практически не зависит. Коэффициент же внутреннего массопереноса существенно зависит от величины адсорбции: с увеличением последнего значения  $\beta_t$  резко уменьшаются и доля общего диффузионного сопротивления, приходящаяся на массоперенос в твердой фазе, возрастает.

Кинетика процесса адсорбции нефтепродуктов из сточных вод шламом ХВО исследовалась с помощью весового метода и метода ИК-спектрометрии. Полученные данные по сорбционной емкости были использованы для построения изотермы адсорбции (рис. 6.1).

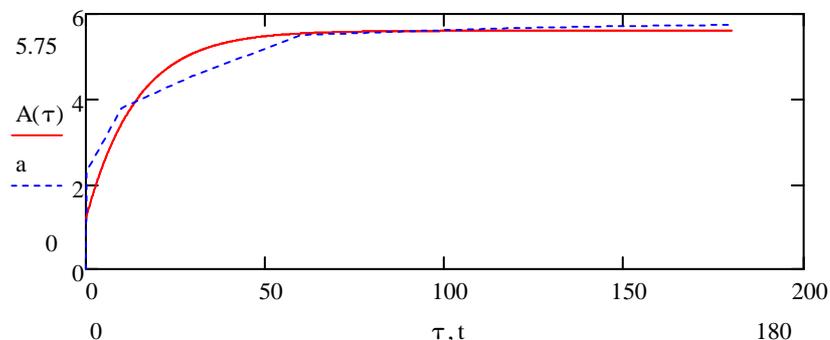


Рис. 6.1. Изотерма адсорбции: а – экспериментальные данные,  $A(\tau)$  – аппроксимация экспоненциальной зависимостью

Полученная изотерма сорбции соответствует изотерме Ленгмюра (L-типа), для которой справедлив закон Генри. Сорбционная емкость шлама пропорциональна конечной концентрации нефтепродуктов. Выпуклая форма изотермы подтверждает эффективную адсорбцию шламом нефтепродуктов из водных растворов. Подобный вид изотермы адсорбции характерен для микропористых сорбентов [60].

В дальнейшем полученные данные изотермы адсорбции позволят определить оптимальные параметры и условия промышленных установок очистки сточных вод объектов теплоэнергетики.

По высотам работающих слоев, использованных в эксперименте, можно рассчитать коэффициент массопередачи для каждого момента времени по следующему уравнению [65]:

$$\beta_i = \frac{a_{i+1} - a_i}{C_{i+1} - C_i} \frac{10^{-3}}{\tau_i}. \quad (6.13)$$

На коэффициент массопередачи оказывают влияние природа сорбата и сорбента, порозность сорбента; он монотонно убывает при увеличении величины адсорбции и размера гранул сорбента. Чем ниже концентрация примесей в воде, тем вероятнее попадание в очищенную воду только трудносорбируемых компонентов (рис. 6.2).

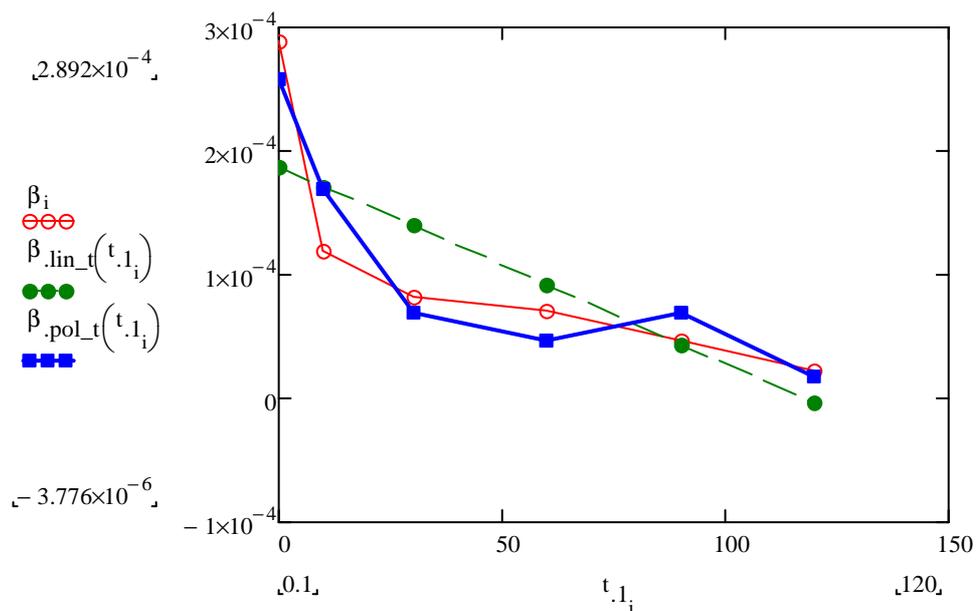


Рис. 6.2. Коэффициент массопередачи:  $\beta_i$  – экспериментальная кривая;  $\beta_{lin\_t}$  – линейная аппроксимация;  $\beta_{pol\_t}$  – аппроксимация полиномом 3-го порядка

Из рис. 6.2 видно, что наименьшее расхождение между экспериментальными и расчетными точками достигается при аппроксимации полиномом 3-го порядка.

Таким образом, определенный по уравнению (6.13) коэффициент массопередачи  $\beta_i$  будет являться величиной переменной, мгновенные значения которого различны в разные моменты времени. Характер кривой соответствует литературным данным по изучению изменения коэффициента массопередачи при адсорбции. Коэффициент массопередачи можно также интерпретировать как функцию отклика гидродинамической модели на соответствующее возмущение [66, 67].

Решением системы дифференциальных уравнений (6.3–6.5) является нахождение целевой функции. При расчете материального баланса процесса адсорбции в каждом дифференциальном элементе слоя (узле сетки) сорбента - шлама ХВО с учетом кинетики поглощения нефтепродуктов из сточных вод образуется поверхность, отражающая изменение концентрации, как в слое, так и во времени (рис. 6.3).

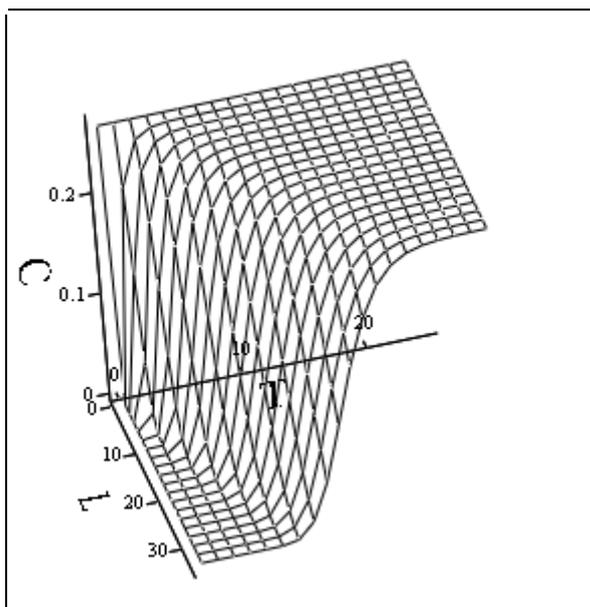


Рис. 6.3. Зависимость концентрации от высоты слоя и времени контакта

Из частного решения системы уравнений (6.3)–(6.5) находятся кривые распределения концентрации адсорбированных нефтепродуктов в твердой фазе (внутри зерен адсорбента) (рис. 6.4) [68].

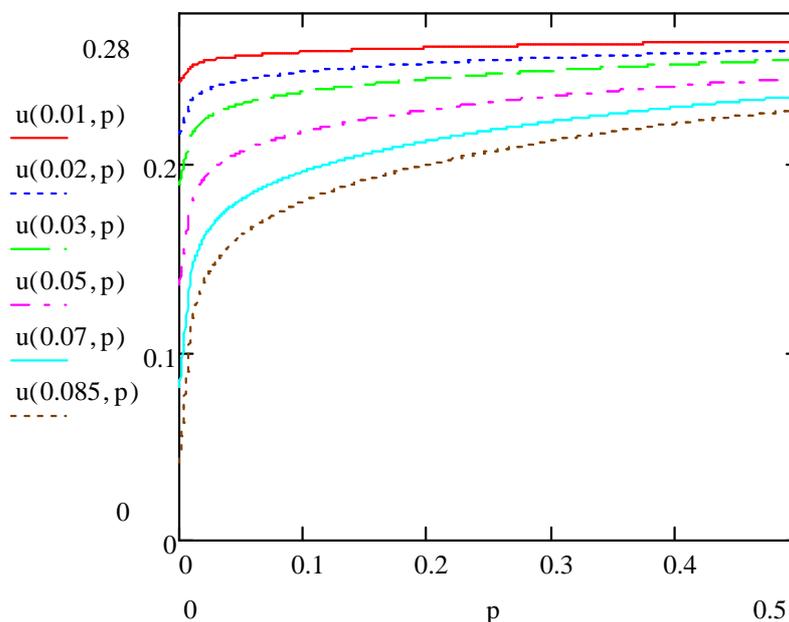


Рис. 6.4. Кривые распределения концентрации нефтепродуктов в слое сорбента

#### 6.4. Модель биосорбционной технологии очистки сточных вод шламом ХВО

Одно из новых направлений утилизации карбонатных шламов – применение его на станции очистки сточных вод промышленных предприятий при биологической очистке сточных вод в качестве сорбента, так как в процессе исследований была обнаружена высокая сорбционная способность материала к самым различным классам органических соединений.

Для подтверждения предложенного способа был проведен модельный эксперимент по совместной биологической очистке сточных вод предприятия синтетического каучука им. С.М. Кирова г. Казани и высушенного шлама осветлителей Казанской ТЭЦ-1. Таким образом, на практике было доказано, что введение шлама позволяет повысить качество осветленных вод.

По полученным экспериментальным данным была проведена аппроксимация результатов эксперимента, а также выполнен корреляционный анализ. Результаты модельного опыта описываются уравнениями регрессии, которые были получены методом наименьших квадратов и имели линейный вид, а именно

$$\mathcal{E} = k D_{\text{шл}} + b,$$

где  $\mathcal{E}$  – эффективность очистки, %;  $D_{\text{шл}}$  – доза введенного шлама, мг/л;  $k$ ,  $b$  – коэффициенты линейного уравнения зависимости изменения эффективности очистки стоков от введенной дозы шлама ТЭС.

Полученные уравнения сведены в общую таблицу 6.1, где помимо уравнений регрессии приведены значения коэффициентов корреляции данных.

Таблица 6.1

Коэффициенты корреляции и коэффициенты линейного уравнения регрессии  $\mathcal{E} = k D_{\text{шл}} + b$  в зависимостей эффектов очистки от введенной дозы шлама

Показатель	$k$	$b$	$Y = kx + b$	Коэффициент корреляции
ХПК	0,0489	-0,8207	$Y = 0,0489x - 0,8207$	0,79
БПК	0,1053	-8,5229	$Y = 0,1053x - 8,5229$	-0,87
$\text{NH}_4$	0,1013	-9,8639	$Y = 0,1013x - 9,8639$	0,97
$\text{PO}_4$	0,0877	2,68	$Y = 0,0877x + 2,68$	0,95

Из таблицы 6.1 видно, что коэффициент корреляции имеет высокие значения, близкие к 1 почти для всех исследуемых показателей качества сточных вод, однако для показателя БПК он имеет достаточно низкое

значение, что свидетельствует о недостоверности линейного описания данной зависимости. Исходя из экспериментальных данных можно предположить, что между вводимой дозой шлама ТЭС и БПК не существует линейной зависимости.

На рис. 6.5–6.7 представлены экспериментально полученные точки и описание их теоретическими зависимостями.

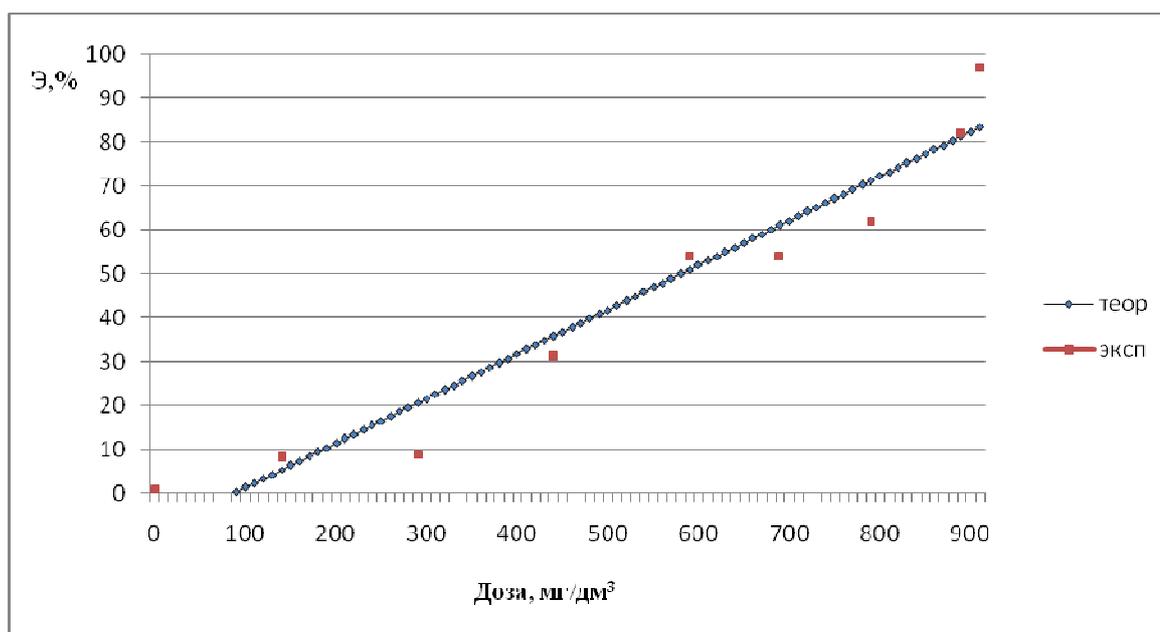


Рис. 6.5. Аммонийный азот

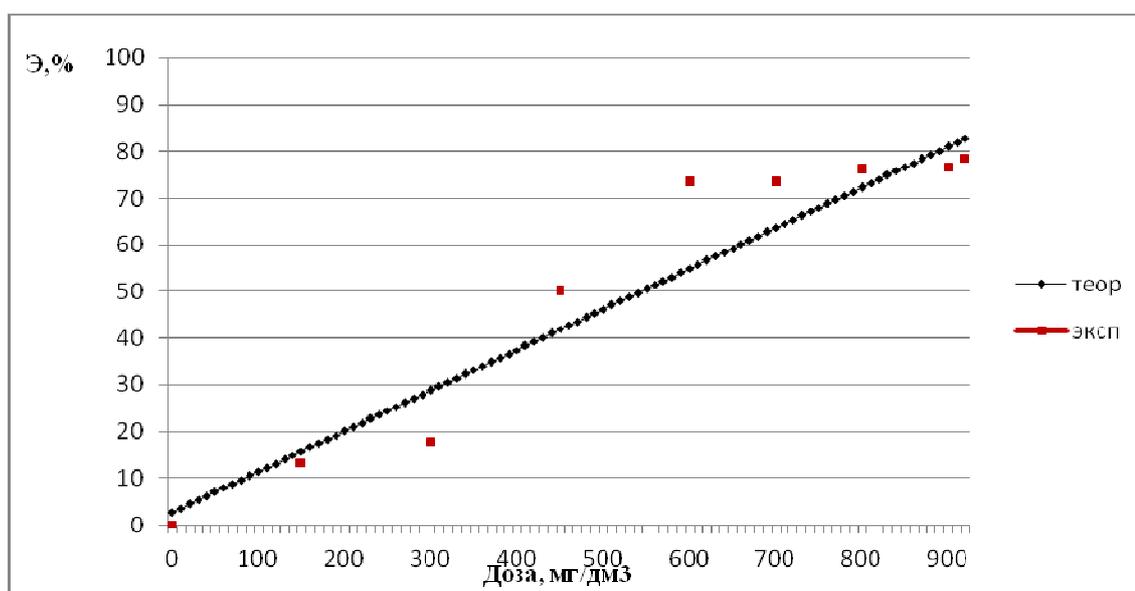


Рис. 6.6. Фосфаты

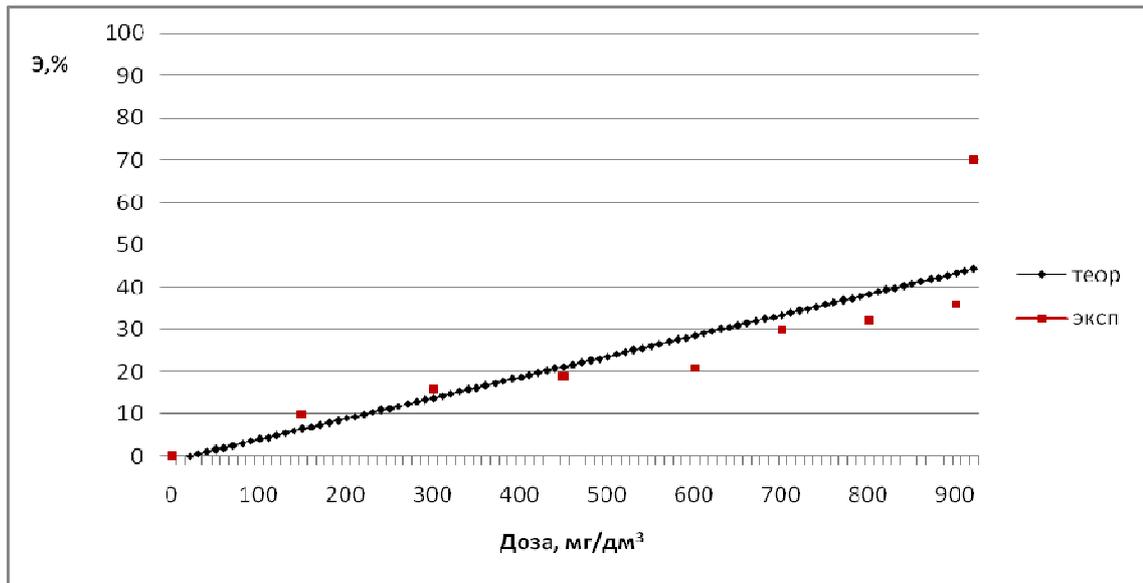


Рис. 6.7. ХПК

Для математического описания полученных результатов использовалась модель биосорбции, в соответствии с которой предполагается, что диффузия является основным процессом, протекающим при сорбции загрязняющих веществ шламом и биологическом их окислении активным илом. Равенство значений константы полунасыщения для определенного компонента при использовании процесса биосорбции и при традиционной очистке стоков является основной данной модели, а также свидетельствует о независимости протекания процессов диффузии в хлопья активного ила и шлама ТЭС. Сама же константа полунасыщения равняется численному значению концентрации субстрата на момент времени, когда скорость роста микроорганизмов уменьшается дважды. Так же данный параметр уравнения Моно имеет смысл сопротивления молекулярной диффузии для компонента сточных вод, проникающего в частицу материала.

Для описания биосорбционной модели необходимо задать ряд условий: однородность загрязняющего компонента по составу, одинаковый размер пор вводимого шлама, а также принятие эквивалентных радиусов частиц шлама и активного ила. При применении данной модели целесообразно использовать параметр БПК как основной показатель, влияющий на интенсивность питания микроорганизмов, а, следовательно, и на значение константы полунасыщения.

Константу полунасыщения можно получить из уравнения Моно для реального режима работы модельного аэротенка применительно для промышленных сточных вод завода синтетического каучука:

$$K_s = \frac{\rho_{\max}}{\rho} (C_0 - C_1),$$

где  $\rho$  - скорость окисления органического вещества субстрата,  $0,56 \text{ сут}^{-1}$  или  $21,6 \text{ мг}/(\text{г}\cdot\text{ч})$ ;  $\rho_{\max}$  - максимальная удельная скорость очистки для растворенной фракции сточных вод завода синтетического каучука (составляет  $1,92 \text{ сут}^{-1}$  или  $80 \text{ мг}/(\text{г}\cdot\text{ч})$ );  $C_0$  - концентрация компонента на входе в аэротенк,  $100 \text{ мг}/\text{л}$ ;  $C_1$  - концентрация компонента на выходе из аэротенка,  $14,3 \text{ мг}/\text{л}$ .

Для процесса биосорбционной очистки формула для определения константы полунасыщения

$$K_s = 0,02 \frac{d_u R_u^2 M_m D_u}{D_{iu} Y (D_u + D_c)} + \frac{K_c d_c R_c^2 D_c M_m}{D_{ic} (D_u + D_c)},$$

где  $d_u, d_c$  - плотность сухого ила и сорбента, равная соответственно  $0,225$  и  $0,56 \text{ г}/\text{см}^3$ ;  $R_u$  и  $R_c$  - эффективные радиусы частицы активного ила и шлама, равные соответственно  $0,005$  и  $0,05 \text{ см}$ ;  $D_{iu}, D_{ic}$  - коэффициенты молекулярной диффузии компонента в поры активного ила и сорбента, равные  $17 \cdot 10^{-7}$  и  $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $D_u, D_c$  - дозы активного ила и сорбента в аэрационной зоне, равные  $1,5$  и  $0,6 \text{ г}/\text{дм}^3$ ;  $Y$  - экономический коэффициент удельной скорости роста,  $0,05$ ;  $M_m$  - удельная скорость роста чистой бактериальной культуры,  $0,15 \text{ ч}^{-1}$ ;  $K_c$  - коэффициент, зависящий от дозы шлама в аппарат, вычисляется на основе экспериментальных данных по формуле:

$$K_c = 2,34 D_c^2 - 18 D_c + 34,45$$

и является величиной безразмерной. Вычисление данного коэффициента основано на зависимости изменения эффективности очистки по БПК от введенной дозы шлама. Исходя из экспериментальных данных наиболее целесообразно предположить, что зависимость описывается параболической функцией.

В соответствие с приведенными формулами (1) и (2) константа полунасыщения составляет  $0,232$  и  $0,199 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Относительная ошибка полученных значений не превышает  $15 \%$ , что свидетельствует о незначительном отклонении экспериментальных и теоретических данных и подтверждает предположение о независимом протекании процессов сорбции и биологического окисления.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что ресурсосберегающая технология биосорбционной очистки сточных вод с использованием карбонатного шлама ТЭС является теоретически

подтвержденной и на основании полученных зависимостей существует возможность ее внедрения на очистных станциях различных производственных отраслей [69].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный авторами литературный обзор показал, что в настоящее время не существует универсального метода обработки и утилизации шламовых осадков, а применяемые являются экологически не безопасными. Разработана экологически безопасная технология утилизации шлама химводоподготовки ТЭС, позволяющая максимально использовать потенциальные возможности данного продукта.

Шлам ХВО – это продукт известкования и коагуляции природной воды, сырые и устойчивые смеси следующего химического состава:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . Зольность исследованного шлама составляет 89 %, органический углерод – 11 %, гуминовых кислот – до 12 %.

Преимущества использования шлама ХВО для нужд ТЭС:

- возобновляемость запасов шлама определяется циклом работы водоподготовительной установки (ВПУ);
- постоянный рост мировых цен на газ и мазут (основное и резервное виды топлива на ТЭС) и их исчерпаемость;
- решение вопросов утилизации отработавшего в качестве сорбента шлама путем добавки к мазуту или углю при сжигании на ТЭС или использованию в строительной индустрии в качестве минерального наполнителя и органического вяжущего в асфальтобетон;
- шлам относится к 5 классу опасности и не токсичен, а замазученный шлам после сорбционных фильтров может использоваться в качестве альтернативного вида топлива.

В результате исследований химического и фазового состава, а также свойств шламов ХВО ТЭС, показано, что в результате прохождения воды через механические фильтры и осветлители сбрасываются нетоксичные осадки, состоящие из карбоната кальция, гидроксидов железа и алюминия, кремниевой кислоты, органических веществ, глинистых частиц. При данном фазовом составе и температурной обработке в области 100–1000 °С шлам ХВО ТЭС не обладает вяжущими свойствами. При этом продукты тепловой обработки представляют собой системы «высыхания». Высокая дисперсность шлама при его утилизации на стадии обезвоживания вызывает низкую фильтрующую способность.

Применяя технологию гипсовых вяжущих веществ, утилизация шлама ХВО ТЭС осуществляется рационально и проводится по энергосберегающей, малоотходной технологии, что отвечает геоэкологическим аспектам использования природного и техногенного сырья. Получение вяжущих систем на основе шлама ХВО ТЭС в автоклавных условиях способствует

получению кристаллов больших размеров, что позволяет увеличить прочность вяжущего за счёт снижения удельной поверхности частиц и уменьшения водопотребности вяжущего. Полученный продукт может быть использован в качестве вяжущего в штукатурных и кладочных растворах.

Результаты испытаний силоксановой резины показывают, что при введении шлама ХВО ТЭС прочность при разрыве снижается в 3 раза, относительное удлинение изменяется незначительно, твердость по Шору возрастает. Полученные образцы резины могут использоваться как прокладочные и уплотнительные материалы при температуре от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $+180^{\circ}\text{C}$ .

Шлам ХВО в качестве пигмента вводился в алкидную пентафталевую эмаль ПФ – 266 до 50 % массы эмали, что позволило не только получить эмаль соответствующих свойств, но и снизить ее стоимость за счет замены стандартного пигмента моногидрата оксида железа  $\alpha$ -формы более дешевым отходом.

Показана принципиальная возможность использования шлама осветлителей в качестве минеральных удобрений. Экспериментально определена доза вводимого шлама осветлителей в кислую почву Лаишевского района по кривым буферности. Она составляет 9,3–12 т/га.

Исследование воздействия шламов на работу сооружений биологической очистки стоков предприятия синтетического каучука выявило наибольший эффект снижения концентрации показателей качества контроля сточных вод, эффект дефосфатизации и деаминирования при введении шлама в количестве  $600 \text{ мг/дм}^3$ .

Использование шлама осветлителей ТЭС в качестве биосорбента повышает интенсивность биологической очистки сточных вод промышленных предприятий. Результаты эксперимента свидетельствуют не только о целесообразном использовании шлама как сорбента примесей сточных вод промышленных предприятий, но и о возможном слиянии части шламовых вод осветлителей ХВО ТЭС со всеми потоками очистных сооружений промышленных предприятий в интервале эффективного и безопасного дозирования шлама.

Использование сорбционных свойств шлама осветлителей ТЭС с целью снижения ряда показателей сточных вод для их дефосфатизации и деаминирования позволяет решить эколого-экономические проблемы двух предприятий - энергетического и промышленно-производственного комплексов за счет снижения уровня техногенной нагрузки на водосборе р. Волга и улучшения экологической обстановки в Татарстане.

Шлам ХВО имеет микропористую структуру, это позволяет ему сорбировать нефть и нефтепродукты. Он может быть использован в качестве фильтрующего материала на последних стадиях технологической очистки сточных вод от нефтепродуктов. Высушенный шлам имеет влажность 3 %, достаточно однороден по гранулометрическому составу, имеет высокую пористость, что особенно важно при использовании его сорбционных свойств в режиме фильтрования. Низкая стоимость шлама ХВО, доступность позволяют исключить его регенерацию. Поэтому необходимая степень очистки сточных вод достигается с минимальными затратами, а утилизация отработанного материала путем совместного сжигания с вспомогательным топливом позволяет получить дополнительное количество теплоты для нужд станции.

Проведенные испытания по определению плавучести модифицированного гидрофобизатором шлама показали, что он может находиться на плаву более 96 часов. Высокая плавучесть сорбента предполагает возможность его использования для ликвидации нефти и нефтепродуктов с поверхности водных объектов.

Полученный в процессе выполнения экспериментов по кинетике адсорбции информационный базис позволяет моделировать динамику адсорбции в неподвижном слое сорбента - шлама ХВО на основе уравнений материального баланса в частных производных и последующей аппроксимацией с использованием встроенных функций различных вычислительных программ.

Ресурсосберегающая технология биосорбционной очистки сточных вод с использованием карбонатного шлама ТЭС является теоретически подтвержденной и на основании полученных зависимостей существует возможность ее внедрения на очистных станциях различных производственных отраслей.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Большаков Р.В. Экологические и экономические проблемы утилизации крупнотоннажных отходов химводоподготовки Нижнекамской ТЭЦ. // Материалы VIII Международного симпозиума «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение», Казань, 2007.
2. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан 2010г.
3. Патент 2318738 GB/ Стефани Э., Пол Дуглас Г. и др. Переработка шлама сточных вод. Заявлено 21.06.2004. Опубликовано 10.09.2006.
4. Патент 2133225 РФ/ Воронина В.М., Полубенцева М.Ф. и др. Способ регенерации коагулянта из гидроксидсодержащего шлама водоочистки. Заявлено 26.01.1998. Опубликовано 20.07.1999.
5. Патент 2326057 BE/ Реми М., Жюденн Э. и др. Способ обезвоживания шламов, шламы, полученные этим способом, и их применение. Заявлено 08.07.2004. Опубликовано 10.06.2008.
6. <http://www.ncpcoil.com/projects/cp/technologies> Переработка шламов.
7. <http://www.allbeton.ru/article/84/24html> Тараканов О.В., Пронина Т.В. Проблемы и направления использования минеральных шламов в производстве строительных материалов. 01.06.2008.
8. <http://www.zodchiy.ru/s-info/archive/0298/page3html> Т. Шейна.
9. Патент 2160237 РФ/ Илиополов С.К., Максименко В.А. и др. Способ регенерации асфальтобетона. Заявлено 27.05.1999. Опубликовано 10.12.2000.
10. Киушкин Э.В. Использование влияния температурной обработки на свойства сульфатных систем при получении ангидритовых вяжущих / В.П. Сучков, Э.В. Киушкин // Бетон и железобетон в III тысячелетии. Материалы международных науч.-технич. Конференции / Ростов. гос. архит.-строит. ун-т. – Ростов-на-Дону: РГАСУ, 2000. – С. 323-329.
11. [http://www.vserinki.ru/stroika/?Obshaya\\_harakteristika\\_othodov\\_Primeneniye\\_shlamov](http://www.vserinki.ru/stroika/?Obshaya_harakteristika_othodov_Primeneniye_shlamov) .
12. Вознесенский В.В., Феофанов Ю.А. Экологические технологии: проблемы переработки и утилизации осадков сточных вод // Инженерная экология. – 1999. – №1. – С. 2-7.
13. Арбузова Т.Б., Коренькова С.Ф., Чумаченко Н.Т. Использование осадков сточных вод в производстве строительных материалов // Промышленность строительных материалов. Сер. 11. Использование отходов, попутных продуктов в производстве материалов и изделий. Охрана окружающей среды / ВНИИЭСМ. – М., 1988. – Вып. 2. – С. 45.

14. Патент 2200714 РФ/ Сучков В.П., Киушкин Э.В. Способ получения вяжущего на базе пылевидных фракций карбонатного сырья. Заявлено 23.04.2001. Опубликовано 26.11.2006.
15. <http://www.zodchiy.ru/s-info/archive/0298/page3html> Чумаченко Н., Качкаева Н.
16. Патент 2281269 РФ/ Логанина В.И., Тараканов О.В. и др. Шпатлевка. Заявлено 24.09.2004. Опубликовано 10.08.2006.
17. Патент 2074207 РФ/ Шейна Т.В., Коренкова С.Ф., Клименков О.М. Битумная вододисперсионная паста. Заявлено 04.07.1994. Опубликовано 27.02.1997.
18. Ярославский Н.Е. Полимерные материалы в теплоэнергетике / Н.Е. Ярославский – М.: Энергия, 1981.
19. Фалалеев П.П. Пути повышения эффективности энергетического строительства. // Энергетическое строительство, 1976. – №11-12. – С. 9-15.
20. Технический бюллетень фирмы «Camel-Fill» (США), 2001.
21. Тагер А.А. Высокмолекулярные соединения / А.А. Тагер – Мир, 1986, А18.
22. Plueddemann E. (Ed.) Interface in Polymer Matrix Composites, 1974. N.Y.: Academic Press. 240 p.
23. Plueddemann E. // Proc. Am. Chem. Soc., 19 Meeting Anaheim, 1986.
24. Резина. Методы испытаний: Государственные стандарты. М., 1968.
25. Chun I., Woodhams R.T. // Polym. Compos. 1984. V. 5. – N4. – P. 250-258.
26. Nielsen L.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. – V. 10. – P. 97-107.
27. Griffith A.A. // Phil. Tran. R. Soc. 1981. – V. 221. – P. 163-169.
28. Патент 2109705 US/ Некватал Тимоти М., Хейан Гленн А. Способ обработки зольной пыли шлама очистки сточных вод, способ получения легкого заполнителя. Заявлено 06.01.1992. Опубликовано 27.04.1998.
29. Патент 2091472 РФ/ Данилова О.Т., Сергеев В.Н., Струнин В.И. и др. Магнитный пигмент на основе магнитопроницаемого технического углерода. Заявлено 22.12.1995. Опубликовано 27.10.1997. Бюл. №30.
30. Каляпина С.А., Николаева Л.А. Использование шлама химводоочистки ТЭС в производстве полимерных композитов/ С.А. Каляпина // Экология и промышленность России. – 2011. - № 11. – С. 5-7.
31. [http://www.znaj.ru/html/3113\\_3.html](http://www.znaj.ru/html/3113_3.html) Реферат «Оценка эффективности природоохранной деятельности».
32. Профессиональный журнал «ЭнергоРынок». Изд-во ЗАО «Группа РЦБ». М. Вып. №3., 2007г. Николаев С.В. Отходы осветлителей ТЭС как возможный реагент дефосфатизации сточных вод.

33. Сакаш Г.В. Экологические и технологические проблемы водного хозяйства предприятий теплоэнергетики и пути их решения (на примере Красноярского края): Автореферат дисс. ... канд. техн. наук / Г.В. Сакаш. – Барнаул: КузбГТУ, 2009. – 16с.

34. Недзвецкая Р.Я., Николаева Л.А. Сорбционные свойства шлама осветлителей ТЭС при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий/ Р.Я. Недзвецкая, Л.А. Николаева // Энергетика Татарстана – 2010. – № 3. – С.76-80.

35. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов – Л.: Химия, 1976. – 168с.

36. ГОСТ 17219-71 «Определение параметров пористой структуры. Общая пористость активных углей».

37. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.

38. ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный».

39. ГОСТ 147-95 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания».

40. Роддатис К.Ф. Справочник по котельным установкам малой производительности / К.Ф. Роддатис, А.Н. Полтарецкий – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 488с.

41. Каменщиков Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 268с.

42. Бородай Е.Н. Сорбционные свойства шлама осветлителей при очистке сточных вод электростанций от нефтепродуктов / Е.Н. Бородай, Л.А. Николаева, М.А. Голубчиков // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. – 2011. – № 1–2. – С. 132–137.

43. ГОСТ Р 51797-2001 «Содержание нефтепродуктов в природных и сточных водах».

44. ТУ 214-10942238-03-95 «Оценка эффективности сорбента».

45. ГОСТ 23314-91 «Определение влажности топлива»

46. Бородай Е.Н. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов при использовании шлама осветлителей / Е.Н. Бородай, Л.А. Николаева, М.А. Голубчиков // Энергоресурсоэффективность и энергосбережение: Сб. трудов X Межд. симпозиума. – Казань: ЦЭТ РТ при КМ РТ, 2009. – Т.2. – С. 213–216.

47. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. 2-е изд., перераб. и доп.– М.: Химия, 1984. – 592с.

48. Голубчиков М.А., Николаева Л.А. Повышение сорбционных свойств шлама осветлителей при очистке сточных вод электростанций от нефтепродуктов/ М.А. Голубчиков, Л.А. Николаева // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. – 2011. – № 3–4. – С. 112–116.

49. Патент РФ № 2057724. Способ получения гидрофобного адсорбента для извлечения нефтепродуктов из водных сред. Бюлл. изобр. № 7, 1996.

50. Беспаятнов Р.П. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Р.П. Беспаятнов, Ю.А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528с.

51. Абрамов А.И. Повышение экологической безопасности ТЭС: Учеб. пособие / А.И. Абрамов, Д.П. Елизаров, А.Н. Ремезов и др. – М.: МЭИ, 2001. – 378с.

52. Инструкция «Эксплуатация очистных сооружений КазТЭЦ-3», 2009. – 12с.

53. Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод. Учебник для вузов / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704с.

54. Бородай Е.Н. Ресурсосберегающая технология очистки нефтесодержащих сточных вод ТЭС / Е.Н. Бородай, Л.А. Николаева, А.Г. Лаптев // Теплоэнергетика, 2011. – №7. – С. 73–75.

55. Николаева Л.А. Исследование шлама химводоочистки в качестве нефтяного сорбента при очистке сточных вод электростанций / Л.А. Николаева, Д.Г. Гараев, М.А. Голубчиков // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика Сб. трудов XIII Межд. науч.-техн. конференции студентов и аспирантов – М.: МЭИ, 2010. – Т.3. – С. 155–156.

56. Чебакова И.Б. Очистка сточных вод: Учеб. пособие / И.Б. Чебакова – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. – 84с.

57. Лаптев А.Г. Модель процесса очистки жидкости от нефтепродуктов в адсорбере / А.Г. Лаптев, Е.С. Сергеева // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ – 20. Сб. трудов XX Межд. науч. конференции – Ярославль: ЯГТУ, 2007. – Т.3. – С. 200–201.

58. Ларин Б.М. Основы математического моделирования химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС / Б.М. Ларин, Е.Н. Бушуев – М.: МЭИ, 2000. – 310с.

59. Кафаров В.В. Математическое моделирование основных процессов химических производств: Учеб. пособие для вузов / В.В. Кафаров, М.Б. Глебов – М.: Высшая школа, 1991. – 400с.

60. Матвейкин В.Г. Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового безнагревной адсорбции / В.Г. Матвейкин, В.А.

Погонин, С.Б. Путин и др.; под ред. В.Г. Матвейкина – М.: Издательство «Машиностроение-1», 2007. – 140с.

61. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. Учебное пособие / Е.Н. Серпионова – М.: Высшая школа, 1969. – 415с.

62. Фуртат И.Б. Математическая модель процесса адсорбции / И.Б. Фуртат // Вестник АГТУ. – Астрахань: АГТУ, 2007. – №2(37). – С. 24–30.

63. Бородай Е.Н. Математическое моделирование адсорбционного процесса очистки сточных вод от нефтепродуктов / Е.Н. Бородай // Туполевские чтения: Материалы докладов XVIII Межд. молодежной науч. конференции. – Казань: КГТУ им. А.Н. Туполева, 2010. – Т.3. – С. 188–191.

64. Когановский А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко – М.: Химия, 1983. – 288с.

65. Лаптев А.Г. Физическое и математическое моделирование сорбционных свойств торфа для очистки воды от нефтепродуктов / А.Г. Лаптев, Е.С. Сергеева // Вода: химия и экология. – 2008. – №3. – С. 14–19.

66. Лаптев А.Г. Теоретические основы и расчет аппаратов разделения гомогенных смесей / А.Г. Лаптев, А.М. Конахин, Н.Г. Минеев – Казань: КГЭУ, 2007. – 426с.

67. Зайченко Н.В. Моделирование статики и динамики жидкофазной адсорбции на цеолитах: Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. / Н.В. Зайченко – Уфа: УфГНТУ, 2008. – 16с.

68. Бородай Е.Н. Математическая модель процесса адсорбции при очистке сточных вод ТЭС от нефтепродуктов / Е.Н. Бородай, А.Г. Лаптев // Инженерный Вестник Дона. – 2010. – № 4. <http://www.ivdon.ru/magazine/latest/n4y2010/261>.

69. Недзвецкая Р.Я., Николаева Л.А. Очистка сточных вод промышленных предприятий на основе биосорбционной технологии/ Р.Я. Недзвецкая, Л.А. Николаева // Теплоэнергетика. – 2012. – № 1. – С. 1–3.

Научное издание

**Николаева Лариса Андреевна  
Бородай Екатерина Николаевна**

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ  
ШЛАМА ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЭС**

Кафедра технологии воды и топлива КГЭУ

Редактор издательства отдела О.В. Ханжина  
Компьютерная верстка О.В. Ханжина  
Дизайн обложки О.В. Ханжина

Подписано в печать 20.06.12.

Формат 60x84/16. Гарнитура «Times». Вид печати РОМ. Бумага ВХИ.  
Усл. Печ. Л. 17,2. Уч.-изд. Л. 19,2. Тираж 5000 экз. Заказ № 4405.

Издательство КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51  
Типография КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51



**Николаева Лариса Андреевна**

Кандидат химических наук, доцент кафедры технологии воды и топлива Казанского государственного энергетического университета.

Автор более 78 научных трудов, из них 13 учебных и учебно-методических пособий, 1 монография, 12 авторских свидетельств.



**Бородай Екатерина Николаевна**

Начальник отдела анализа и экспертизы Управления теплоэнергетики ГАУ «Центр энергосберегающих технологий Республики Татарстан при Кабинете Министров Республики Татарстан».

Автор 25 научных трудов, из них 1 учебно-методическое пособие, 2 авторских свидетельства и 3 патента.

ISBN 978-5-89873-368-1



9 785898 733681