

УТИЛИЗАЦИЯ ШЛАМА ТЭЦ

А.В. Гречаников

В Республике Беларусь, а также в России и других странах СНГ до настоящего времени не разработана технология комплексной утилизации неорганического шлама, образующегося при водоподготовке на ТЭЦ. Цель исследования – разработка неэнергоёмкой, ресурсосберегающей, экологобезопасной технологии утилизации шлама продувочной воды ТЭЦ.

В качестве объекта исследования рассматривалась Витебская ТЭЦ. На этой ТЭЦ воду берут из реки Западная Двина и очищают её от примесей и солей жёсткости. Ежегодно на Витебской ТЭЦ в шламонакопителях образуется 50 – 60 тонн отходов (шлама продувочной воды). Ежемесячно образуется около 5 тонн шлама (в расчете на сухое вещество). Отходы хранятся в отстойниках и весной частично попадают в реку. Для очистки воды в качестве коагулянта используют сульфат алюминия, а в качестве флокулянта – полиакриламид. Сбрасывать отходы в реку или использовать их в качестве удобрений нельзя, так как в них содержится 10–12 % соединений алюминия и железа.

Химический состав шлама определялся методами количественного анализа [1]. Анализы проводились в усредненной пробе в трёх параллельных образцах. Образцы массой от 4 до 11 г. высушивались до постоянного веса при 105 – 110 °С. Все анализы выполнялись в пересчёте на безводные навески. Образцы растворялись в соляной кислоте для определения содержания двухвалентного железа. Качественный анализ показал, что ионы двухвалентного железа в пробах отсутствуют. Растворимая часть пробы декантировалась. Проба многократно промывалась разбавленной соляной кислотой, затем дистиллированной водой. Нерастворимый остаток фильтровался и высушивался. Масса нерастворимого остатка составила 30 – 33 %.

Растворимая часть разбавлялась в мерной колбе до 100 или 250 мл и использовалась для анализа. Для определения ионов трёхвалентного железа выбран гравиметрический метод осаждения в виде гидроксида, так как определение ионов железа с помощью ферроцианида калия затруднительно из-за плохого осаждения мелкодисперсного синего осадка и длительного фильтрования. Рассчитанное значение рН осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет 9,5. Тщательное выполнение методики осаждения гидроксида железа позволяет определить содержание железа, и в прозрачном фильтрате проводить дальнейшие анализы. Осаждение ионов Fe^{3+} проводилось 1,5-кратным избытком NH_4OH при нагревании. После проверки на полноту осаждения осадок многократно промывался 2%-ным раствором NH_4OH и дистиллированной водой. После высушивания осадок прокаливался в фарфоровом тигле, в муфельной печи, при температуре 800 °С в течении 25 – 30 минут до постоянной массы. Осадок тщательно промывался от хлорид-ионов, поскольку часть железа при прокаливании может теряться из-за летучести FeCl_3 .

Прозрачный фильтрат, после осаждения гидроксида железа, использовался для определения содержания алюминия и кальция. Метод определения алюминия путём его осаждения аммиаком с последующим превращением осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ в Al_2O_3 при прокаливании не является точным, поскольку гидроксид алюминия заметно растворим в избытке NH_4OH . Поэтому содержание алюминия определялось с помощью 8-оксихиномина. Раствор подкислялся 2 н. H_2SO_4 , затем прибавляли осадитель – уксусный раствор 8-оксихиномина. Осадок оксихинолята алюминия промывался сначала небольшим количеством горячей воды, а затем холодной дистиллированной водой.

Содержание кальция определялось с помощью оксалата аммония. При 900 °С оксалат кальция разлагается с образованием оксида кальция. Недостатком CaO как весовой формы является ее гигроскопичность и способность поглощать из воздуха углекислый газ. В качестве весовой формы более целесообразно использовать сульфат кальция. Осадок оксалата кальция обрабатывали раствором серной кислоты, затем раствор выпаривали и сухой остаток прокачивали при 500 °С в течение 1 часа. Результаты определений приведены в таблице.

Таблица. Химический состав шлама продувочной воды Витебской ТЭЦ

Содержание в весовых процентах, в расчёте на сухое вещество	Проба взята в марте 2004 г.	Проба взята в сентябре 2004 г.
Fe(OH) ₃	21 %	23 %
SiO ₂	31 %	32 %
Al ₂ O ₃	9 %	8 %
CaSO ₄	3 %	5 %
Органические вещества	36 %	32 %

Исследование содержания микроэлементов в отходах ТЭЦ проводилось с помощью атомно-эмиссионного анализа на спектрографе PGS-2. К таким элементам относятся кадмий, сурьма, висмут, мышьяк, вольфрам, ртуть, таллий, германий, хром, ванадий, никель, кобальт, бериллий, иттрибий, ниобий, скандий, олово, галлий, серебро. Содержание тяжёлых металлов в шламе ТЭЦ зависит от вида топлива, используемого для сжигания. Для ТЭЦ, использующих в качестве основного топлива уголь, обнаружено наличие в золе редких (галлий, ванадий, цирконий и т.д.), редкоземельных (лантан и церий) и радиоактивных (уран и торий) элементов [2].

Вследствие того, что содержание микроэлементов и тяжёлых металлов в отходах ТЭЦ не превышает допустимых санитарных норм, эти отходы можно использовать для последующей переработки.

Отходы (шлам) ТЭЦ можно использовать для изготовления асфальтобетона. Стоимость дорожного покрытия достигает 70 % и более от общих затрат на сооружение дороги. Применяемая в дорожном строительстве органоминеральная смесь для ремонта покрытий автомобильных дорог имеет следующий состав [4]: песчано-гравийная смесь (размер зерен 0,1 – 15 мм) – 62 %; щебень гранитный (размер зерен 5 – 20 мм) – 28 %; доломитовая мука (размер зерен 0,1 – 2,5 мм) – 7 %; активатор (гашеная известь) – 3 %; битум нефтяной жидкий с вязкостью 60 с. – 6 % от минеральных материалов. Разработан состав органоминеральной смеси, в котором вся доломитовая мука заменена сухим шламом продувочной воды. Изготовление образцов органоминеральной смеси проводилось следующим образом. Предварительно высушенные и нагретые до 110 °С минеральные материалы перемешиваются в механическом смесителе. Затем в смесь добавляют сухой, измельченный шлам и перемешивают в течение 10 минут. Шлам заменяет весь минеральный порошок (доломитовую муку). Постепенно, со скоростью 2–3 ° в минуту, температуру смеси доводят до 100 °С. Периодически измеряют осадку конуса. Через 30 минут после начала перемешивания в смесь добавляют предварительно разогретый до 65 °С битум нефтяной, дорожный. На базе государственного объединения УП «Витебскобл ремстрой» получена опытная партия асфальтобетона. Для приготовления асфальтобетонной смеси использовалось следующее оборудование: битумноплавильный агрегат, расходная ёмкость шлама ТЭЦ, шнек подачи шлама, дозатор битума, сушильный барабан, ленточный транспортёр и др. В смесительной установке два основных агрегата: сушильный и дозировочно-смесительный. За время прохождения через сушильный барабан минеральные зернистые материалы просушиваются и нагреваются. Температура нагрева регулируется интенсивностью подаваемого топлива и

количеством минеральных материалов: 200–220 °С при использовании холодного минерального порошка и 160–180 °С при горячем минеральном порошке. Шлам ТЭЦ (холодный или горячий) подаётся в отдельный отсек. Из отсеков бункера различные фракции минеральных материалов дозируются с помощью весов. Отвешенные горячие минеральные материалы направляются в мешалку. Сюда же подаётся шлам ТЭЦ. Если отходы применяются горячими, более целесообразным является предварительное объединение щебня и песка с битумом, а шлам ТЭЦ необходимо добавлять на последней стадии перемешивания.

Новая технология утилизации отходов ТЭЦ позволяет заменить минеральный доломитовый порошок в составе асфальтобетона шламом, образующимся на ТЭЦ. Использование отходов удешевляет стоимость строительства автомобильных дорог на 10–15 %.

Зольные шламы ТЭЦ (при сжигании угля) можно использовать для извлечения редкоземельных и радиоактивных металлов, в частности, с помощью кучного выщелачивания, а также обработки при повышенной температуре, извлекать алюминий и галлий. Кроме этого при такой обработке из золы частично (на 50–60 %) извлекается и диоксид кремния, который может быть выделен из раствора в достаточно чистом виде и использован для нужд химической промышленности (изготовление катализаторов нефтехимического комплекса, жидкого стекла, лакокрасочных материалов и т.д.) [2].

Разработанные технологии дают возможность утилизировать отходы, образующиеся при водоподготовке на Витебской ТЭЦ, что приведёт к улучшению экологической ситуации.

Список использованных источников

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии: Учеб. для студентов вузов.–3-е изд., перераб.–М.: "Химия", 1970.–Т 2.–456 с.
2. <http://www.extech.ru/regions/subjects/omskaya/project/utiliz.htm>
3. СТБ 1033-96. Смеси асфальтобетонные дорожные; Введ. 01.01.96. – Минск: Министерство архитектуры и строительства, 1996. – 16 с.

SUMMARY

As object of research was examined Vitebsk thermal power station. On this thermal power station water take from the river Western Dvina and clear of impurity and salts of rigidity. The analysis of chemical structure this waste by methods of the quantitative analysis is carried out. The research of the contents of microelements in this waste was spent with the help of atomic-emission analysis on the device PGS-2. The contents of microelements and heavy metals in waste of thermal power station does not exceed allowable sanitary norms. The technology of recycling waste of thermal power station, allows developed to replace mineral powder in structure road mix the wastes, formed on thermal power station. Besides the wastes, formed on thermal power station, at burning coal, it is possible to use for extraction microelements and radioactive metals, and also for extraction dioxide of silicon for needs of a chemical industry.