

ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ВОЗВРАТНОГО ПРОИЗВОДСТВЕННОГО КОНДЕНСАТА ТЭС ГРАНУЛИРОВАННЫМ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ

© 2022 г. Л. А. Николаева*

Казанский государственный энергетический университет, Красносельская ул., д. 51, Казань, 420066 Россия

*e-mail: lartisanik16@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2021 г.

После доработки 15.04.2021 г.

Принята к публикации 21.04.2021 г.

Предложена технология обезжелезивания производственного конденсата ТЭС и его очистки от нефтепродуктов гранулированными сорбционными материалами, изготовленными на основе карбонатного шлама. Карбонатный шлам – отход энергетики, образующийся на стадии предварительной очистки воды при известковании и коагуляции. Гранулированный сорбционный материал для обезжелезивания получен по следующей технологии: шлам с частицами размером от 0.01 до 0.09 мм смешивается с жидким натриевым стеклом при массовом и объемном соотношении 2 : 1. Термообработка проводится при температуре 250°C в течение 60 мин. Определены технологические характеристики, а также статическая и динамическая обменные емкости гранулированного сорбционного материала по отношению к катионам железа на модельных растворах. По уравнению Шилова рассчитаны время и коэффициент защитного действия слоя разработанного материала. Показано, что рН фильтрата соответствует нейтральной среде, а сорбционный материал не привносит вторичное загрязнение в производственный конденсат и удовлетворяет нормативным показателям качества. Предусматривается регенерация отработанного сорбента разбавленным раствором серной кислоты с нарастающей концентрацией от 0.5 до 2.5%, протекающим противопоточно производственному конденсату. Представлена типовая схема очистки возвратного производственного конденсата с загрузкой сорбционного материала в механические и ионообменные фильтры для обезжелезивания. Подобрано стандартное оборудование для изготовления фильтрующего материала по месту очистки конденсата. Рассчитана себестоимость изготовления материала и очистки 1 м³ конденсата. Определены предотвращенный экологический ущерб окружающей природной среде и экономический эффект от модернизации технологической схемы очистки возвратного производственного конденсата на Казанской ТЭЦ-1.

Ключевые слова: возвратный производственный конденсат ТЭС, обезжелезивание, гранулы, карбонатный шлам, сорбционный материал, технологическая схема очистки, регенерация

DOI: 10.1134/S0040363621120080

Возвратный производственный конденсат является основной и наиболее ценной составляющей питательной воды для котлов любых давлений (высокого, сверхвысокого и сверхкритического) и производительности. Возвратный конденсат от внешних потребителей пара используется после его очистки от загрязнений, полученных в процессе производства.

Возвратный конденсат загрязнен оксидами и гидроксидами железа и меди, образующимися в результате коррозии трубопроводов, баков, конденсаторов и теплообменников. Эти соединения находятся в конденсате преимущественно в коллоидной и грубодисперсной формах. Попадая в

воду котлов, реакторов и парогенераторов, продукты коррозии участвуют в образовании отложений на теплопередающих поверхностях, а переходя в пар – на лопаточном аппарате турбины. В пусковые периоды работы энергооборудования концентрация продуктов коррозии в конденсатах достигает 100–1000 мкг/дм³ и снижается в период стабильной эксплуатации до 10–30 мкг/дм³ при нормируемых значениях 2–10 мкг/дм³ [1].

На ТЭС с производственными отборами пара применяются установки для очистки конденсата, возвращаемого внешними потребителями пара. При выборе технологии и схем очистки производственного конденсата учитывают не только

влияние загрязняющих примесей на состояние поверхностей нагрева теплосилового оборудования, но и воздействие продуктов термического разложения этих примесей. Конденсат, который может быть загрязнен соединениями, образующимися при термоллизе: минеральными или органическими кислотами, — не должен использоваться в цикле ТЭС. Технологии и аппараты для очистки производственного конденсата должны обеспечивать водный режим в соответствии с правилами технической эксплуатации.

Производственный конденсат, загрязненный различными примесями, должен пройти прежде всего очистку от нефтепродуктов, а в дальнейшем и обезжелезивание с последующим обессоливанием.

Первоначальная очистка производственного конденсата от механических примесей, смол, масел и других загрязнений выполняется у потребителей. На водоподготовительных установках ТЭС производится доочистка конденсата от нефтепродуктов, оксидов железа и меди, солей жесткости.

Возвращаемый конденсат не должен содержать потенциально кислых или щелочных соединений, вызывающих отклонение pH котловой воды от установленных норм более чем на 0.5 ед. при неизменном режиме коррекционной обработки воды фосфатами или фосфатами с едким натром. Если возвращаемый на электростанцию конденсат не соответствует нормам качества питательной воды, то должна быть предусмотрена его очистка до достижения нормативных показателей.

Производительность установки по очистке производственного конденсата предусматривается с учетом возможного покрытия его 50%-ных потерь. Качество конденсата должно удовлетворять следующим нормативным значениям [2]:

Жесткость общая, мкг-экв/дм ³	50
Содержание, мкг/дм ³ :	
железа	100
меди	20
кремния	120
нефтепродуктов	0.5
pH	8.5–9.5
Окисляемость, мг O/дм ³	5

Эффективная очистка от нефтепродуктов производственного конденсата осуществляется при их концентрации не более 20 мг/дм³. При концентрации, не превышающей 10 мг/дм³, эффек-

тивная очистка может быть достигнута с применением только адсорбционных фильтров, оснащенных, как правило, активированным углем различных марок. Если концентрация нефтепродуктов выше 10 мг/дм³, то установки оборудуют специальными отстойниками с нефтеловушками.

Целью настоящей работы является исследование возможности использования гидрофобного сорбционного материала для очистки возвратного производственного конденсата от эмульгированных и растворенных нефтепродуктов, а также гранулированного сорбционного материала для обезжелезивания. Сорбционные материалы изготовлены на основе карбонатного шлама химводоподготовки.

Типовая схема очистки производственного конденсата включает в себя отстойник и доочистку на механических, адсорбционных и ионитовых фильтрах. В настоящей работе предлагается модернизировать типовую схему очистки путем применения гидрофобного гранулированного сорбционного материала (ГСМ) и гранулированного сорбционного материала (ГРСМ), изготовленных на основе шлама химводоочистки (ХВО), являющегося отходом энергетических предприятий.

В ранних работах автора данной статьи [3] была разработана технология получения ГСМ для доочистки производственного конденсата от эмульгированных и растворенных нефтепродуктов.

Для проведения экспериментальных исследований использовали шлам осветлителей Казанской теплоэлектроцентрали (Казанской ТЭЦ-1) (влажность 3%) с частицами размером 0.009–0.050 мм, образующийся на стадии предварительной очистки воды при известковании и коагуляции. Рентгенографический качественный фазовый анализ шлама на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав, %:

Кальцит CaCO ₃	73.0
Брусит Mg(OH) ₂	8.0
Портландит Ca(OH) ₂	1.0
Кварц SiO ₂	0.4
Прочие вещества	17.6

Влагоемкость шлама химводоподготовки составляет 57%, что подтверждает его высокую гидрофильность и плохую смачиваемость неполярными соединениями.

Также были определены технологические характеристики и адсорбционная емкость материала по эмульгированным и растворенным продуктам нефти Шийского месторождения. Разработана тех-

нология получения гранулированного сорбционного материала: из карбонатного шлама при смешивании его со связующим жидким натриевым стеклом в соотношении 1 : 2 вручную формируют гранулы диаметром от 0.5 до 2.5 мм; эти гранулы проходят термообработку при 700°C в течение 60 мин, затем пропитываются 5%-ной водной эмульсией “Силор”, после чего высушиваются до постоянной массы при температуре 105–110°C [4].

В данной работе разработан и изучен гранулированный сорбционный материал для обезжелезивания производственного конденсата.

Обычно при очистке возвратного производственного конденсата на ТЭС от ионов железа и взвешенных примесей используются механические, адсорбционные, ионообменные фильтры с гранулированной загрузкой.

В настоящей работе предлагается следующая технология производства гранулированного сорбционного материала. Для получения гранул шлам с частицами размером от 0.01 до 0.09 мм смешивается с жидким натриевым стеклом при массовом и объемном соотношении 2 : 1. Термообработку проводят при температуре 250°C в течение 60 мин. Гранулы получают вручную окатыванием.

Гранулированный сорбционный материал имеет следующие технологические характеристики:

Суммарный объем пор, см ³ /г	0.450
Удельная площадь поверхности, м ² /кг	720
Прочность на истирание, %	78

Адсорбционная способность ГРСМ по отношению к катионам железа оценивалась на модельных растворах хлорида железа FeCl₃. Эффективность очистки от ионов железа составила 92%. На рис. 1 показана изотерма адсорбции¹ Fe³⁺ материалом ГРСМ из водных модельных растворов хлорида железа в статических условиях. При ее определении использовался метод переменных навесок и постоянной концентрации.

Выпуклая форма изотермы относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера и соответствует изотерме Ленгмюра L-типа по классификации Смита.

Для производственных процессов наибольшее значение имеет адсорбция ионов железа в динамических условиях, которая обладает существен-

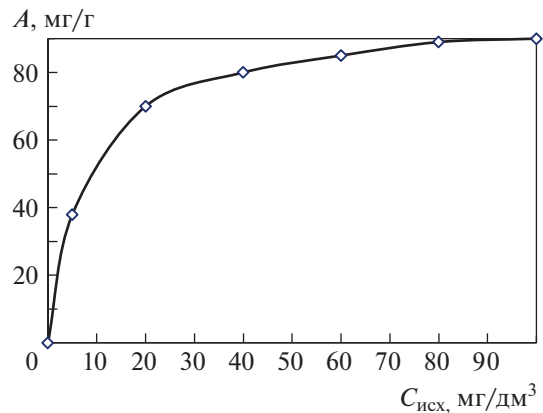


Рис. 1. Изотерма адсорбции A ионов Fe^{3+} гранулированным сорбционным материалом

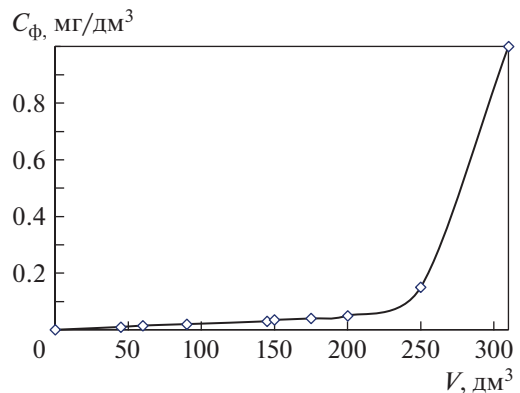


Рис. 2. Кривая адсорбции катионов Fe^{3+} ГРСМ в динамических условиях

ными технологическими, эксплуатационными и экономическими преимуществами по сравнению с адсорбцией в статических условиях. Адсорбция в динамических условиях позволяет более полно использовать емкость сорбента. Процесс адсорбции ионов железа исследован на ГРСМ фракции 0.5–2.5 мм на лабораторной установке, представляющей собой фильтрационную стеклянную колонку диаметром 25 мм. Концентрация ионов железа в модельном растворе равнялась 1 мг/дм³ и являлась средней на входе в адсорбционный фильтр. Высота слоя загрузки составляла 20 см, масса – 56 г, скорость фильтрования – 3.5 м/ч. Проскок ионов железа фиксировался при концентрации в фильтрате C_f , равной 0.1 мг/дм³, и объеме очищенного модельного раствора 250 дм³. Получена кривая адсорбции катионов железа ГРСМ в динамических условиях (рис. 2).

¹ Изотерма адсорбции – зависимость адсорбционной емкости A , мг/г, от исходной концентрации хлорида железа $C_{исх}$, мг/дм³.

Таблица 1. Динамическая и полная обменные емкости ГРСМ по отношению к катионам железа

Показатель	Обменная емкость ГРСМ	
	динамическая (ДОЕ)	полная (ПОЕ)
Емкость, мг/г	133.9	276.8
Объем пропущенной воды, дм ³	150	310

Таблица 2. Показатели качества фильтрата при фильтровании воды в динамических условиях через ГРСМ

Объем пропущенной воды, дм ³	Жесткость общая, мг-экв/дм ³	Щелочность общая, мг-экв/дм ³	Железо общее, мг/дм ³	Кремнесодержание, мг/дм ³	Окисляемость, мг О/дм ³
Исходная вода	2.21	1.51	0.16	0.31	7.0
0.2	2.1	5.87	1.72	1.25	6.8
0.4	2.1	4.11	0.92	0.1	2.0
0.6	2.1	1.22	0.28	0.1	2.0
1.0	0.05	1.11	0.12	0.1	2.0
10.1	0.05	1.12	0.1	0.1	2.0

В ходе эксперимента определены динамическая обменная емкость (ДОЕ) и полная обменная емкость (ПОЕ). Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Время τ и коэффициент защитного действия слоя загрузки ГРСМ K рассчитаны по уравнению Шилова [5]: $\tau = KL - \tau_0$, где L – высота слоя загрузки ГРСМ, м; τ_0 – потеря времени защитного действия слоя загрузки ГРСМ, ч. Получены следующие значения: $\tau = 70.5$ ч, $K = 382.6$ ч/м.

Фильтрат имеет рН = 6.8–7.5. После фильтрования через гранулы ГРСМ состав воды изменяется, поэтому проводился контроль воды по остаточной общей жесткости, рН, окисляемости и содержанию кремния. Эти показатели качества фильтрата должны изменяться в соответствии с ионным обменом между функциональными группами сорбционного материала и катионами железа. Выбор метода регенерации отработанного сорбционного материала зависит от эффективности очистки от катионов железа и технико-экономических показателей. Предусматривается регенерация материала разбавленным раствором серной кислоты H_2SO_4 с нарастающей концентрацией от 0.5 до 2.5%, протекающим противоположно производственному конденсату.

Для исключения вторичного загрязнения, привносимого материалом ГРСМ в фильтрат, определены показатели его качества при пропускании дистиллированной воды через фильтрующий слой, которые соответствуют показателям качества возвратного производственного конденсата (табл. 2).

Типовая схема очистки производственного конденсата предусматривает последовательное извлечение нефтепродуктов в отстойнике и обезжелезивание на механических, адсорбционных и ионообменных фильтрах (рис. 3).

В адсорбционных фильтрах для очистки конденсата обычно применяется малозольный древесный активированный уголь марок БАУ и ДАК. Высота фильтрующего слоя составляет 1.5–2.0 м. Восстановление адсорбционной способности активированного угля в условиях эксплуатации ТЭС малоэффективно, так как связано с высокими финансовыми затратами и необходимостью расхода дорогостоящего фильтрующего материала, в качестве которого может быть использован антрацит.

Если по технологии использования пара конденсат не загрязняется нефтепродуктами, то механический фильтр заполняется сорбционным материалом, совмещающий функции обезжелезивания и катионирования.

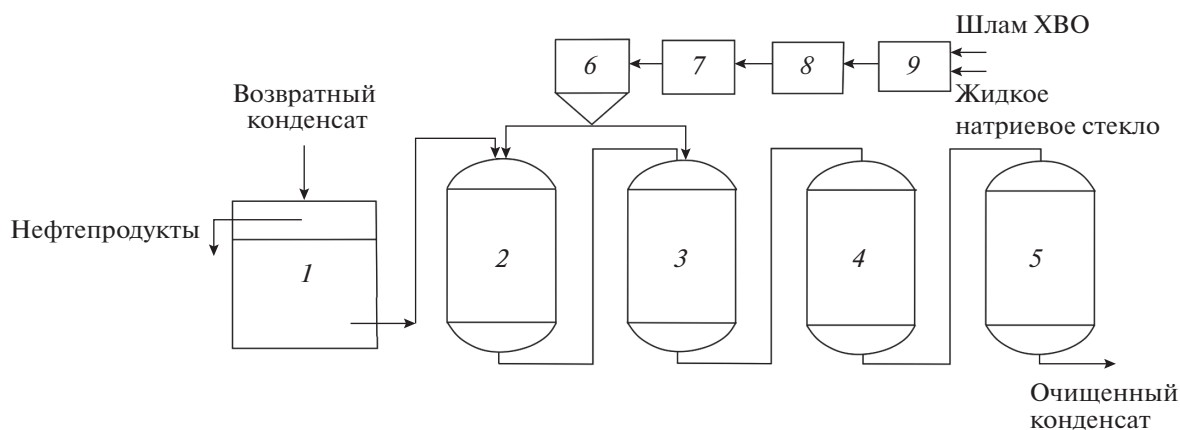


Рис. 3. Технологическая схема очистки возвратного производственного конденсата на Казанской ТЭЦ-1. 1 – отстойник; 2 – механический фильтр; 3 – адсорбционный фильтр; 4, 5 – ионообменные фильтры; 6 – бункер подачи сорбционного материала; 7 – бункер охлаждения и хранения готового сорбционного материала; 8 – муфельная печь; 9 – тарельчатый гранулятор

В технологии предлагается использовать ГРСМ для обезжелезивания и обессоливания производственного конденсата.

Линия производства сорбционного материала в технологической схеме включает следующие операции (см. рис. 3). Смешивание шлама с жидким натриевым стеклом и гранулирование происходят в тарельчатом грануляторе ГТ-0.6, предназначенном для получения гранул из сыпучих материалов. Гранулы имеют размер 0.5–2.5 мм, характеризуются прочностью на истирание 78% и средней гидрофильностью. Полученные гранулы выдерживаются в муфельной печи при температуре 250°C в течение 60 мин. После прокаливания гранулы поступают в бункер охлаждения и хранения, а затем в бункер подачи готового сорбента в адсорбер.

Рассчитанная себестоимость изготовленного ГРСМ составила 13.8 тыс. руб/т, себестоимость очистки возвратного производственного конденсата – 24.6 руб/м³. Экономическая оценка предотвращенного экологического ущерба от деградации почв и земель для Казанской ТЭЦ-1 производилась по временной методике Данилова-Данильяна и составила 1200 тыс. руб/год.

ВЫВОДЫ

1. Разработанная технология очистки производственного конденсата ТЭС гранулированным сорбционным материалом на основе карбонатного шлама позволяет проводить обезжелезивание конденсата и снижать концентрацию в нем железа в ионной коллоидной и грубодисперсной формах до нормативных значений. Эффективность очистки превышает 92%.

2. Предложенная технология дает возможность получать гранулированный сорбционный материал на основе карбонатного шлама. Для ее реализации подобрано стандартное технологическое оборудование.

3. Проведенные экспериментальные исследования по изучению адсорбции ионов железа из модельных растворов в статических и динамических условиях гранулированным сорбционным материалом подтверждают высокую эффективность процесса. Время и коэффициент защитного действия слоя, рассчитанные по уравнению Шилова, составили $\tau = 70.5$ ч, $K = 382.6$ ч/м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копылов А.С., Лавыгин В.М., Очков В.Ф. Водоподготовка в энергетике: учеб. пособие для вузов. М.: Изд-во МЭИ, 2003.
2. РД34. 37.515-93. Методические указания по очистке и контролю возвратного конденсата. Нормативные документы для тепловых электростанций и котельных. М.: ВТИ, 1998.
3. Николаева Л.А., Голубчиков М.А. Очистка производственных сточных вод от нефтепродуктов модернизированным сорбционным материалом на основе карбонатного шлама // Водоснабжение и санитарная техника. 2016. № 7. С. 51–58.
4. Николаева Л.А. Очистка сточных вод ТЭС от нефтепродуктов гидрофобным карбонатным шламом // Теплоэнергетика. 2020. № 10. С. 79–85. <https://doi.org/10.1134/S0040363620100082>
5. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: ТИД “Альянс”, 2006.

Estimating the Possibility of Deferrization of Return Production Condensate of a TPP with Granulated Carbonate Sludge

L. A. Nikolaeva*

Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

**e-mail: larianik16@mail.ru*

Abstract—The technology of deferrization of industrial condensate of thermal power plants and its purification from petroleum products by granular sorption materials made on the basis of carbonate sludge is proposed. Carbonate sludge is waste from the power industry formed at the stage of preliminary purification of raw water during liming and coagulation. Granular sorption material for deferrization was obtained using the following technology: sludge with particles ranging in size from 0.01 to 0.09 mm is mixed with liquid sodium glass at a mass and volume ratio of 2 : 1. Heat treatment is carried out at a temperature of 250°C for 60 min. The technological characteristics, as well as the static and dynamic exchange capacities of the granular sorption material in relation to iron cations from model solutions, have been determined. The time and coefficient of protective action of the layer of the developed material were calculated using the Shilov equation. It is shown that the hydrogen index (pH) of the filtrate corresponds to a neutral medium, and the sorption material does not introduce secondary pollution into the production condensate and meets the standard quality indicators. It is envisaged to regenerate the spent sorbent with a dilute solution of sulfuric acid with an increasing concentration from 0.5 to 2.5%, flowing countercurrent to the production condensate. A typical scheme for cleaning return industrial condensate with loading sorption material into mechanical and ion-exchange filters for deferrization is presented. The standard equipment was selected for the production of filter material at the place of condensate purification. The cost of making material and cleaning 1 m³ condensate was calculated. The prevented environmental damage to the environment and the economic effect from the modernization of the technological scheme for the purification of returnable industrial condensate at the Kazan CHPP-1 have been determined.

Keywords: returnable industrial condensate of TPP, deferrization, granules, carbonate sludge, sorption material, purification process flow chart, regeneration

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
 ПИ № ФС77-79408 от 27 ноября 2020 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
 информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Подписано к печати 10.12.2019 г.

Формат 60 × 88¹/₈

Тираж 301 экз.

Усл. печ. л. 9.53

Дата выхода в свет 28.02.2020 г.

Уч.-изд. л. 9.75

Цена свободная

Учредители: Российская академия наук,
 Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»

Издатель: ООО «ТЕМАТИЧЕСКАЯ РЕДАКЦИЯ»,
 125252, г. Москва, ул. Зорге, д. 19, этаж 3, помещ. VI, комн. 44

Отпечатано в типографии «Book Jet» (ИП Коняхин А.В.),
 390005, г. Рязань, ул. Пушкина, 18, тел. (4912) 466-151