

УДК 669.295

ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗПОДІЛУ ТОКСИЧНИХ ВАНАДІЙВМІСНИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ ТА МЕТОДИКА ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Суворін О. В., Грінь С. О., Кузнєцов П. В., Ожерєдова М. А.

CHARACTERISTIC DISTRIBUTION TOXIC VANADIUM-CONTAINING INDUSTRIAL WASTE AND METHODS OF RESEARCH

Suvorin A. V., Gryn G. O., Kuznietsov P. V., Ozheredova M. A.

В роботі досліджено розподіл високотоксичних ванадійвмісних речовин на території України у відходах після спалювання органічного палива ТЕС і ТЕЦ. Показана систематизація відходів, що містять ванадій і методика розрахунку їх кількості. Переробка цих відходів дозволить виробляти пентаоксид ванадію, затребуваний промисловістю.

Ключеві слова: ванадійвмісні відходи, органічне паливо, електростанції, шлак, зола, шлам, пентаоксид ванадію, навколишнє середовище.

1. Вступ. Використання відходів, попутних і вторинних продуктів надзвичайно ефективно. Витрати на утилізацію корисних компонентів, що містяться в них в 2-3 рази менше витрат на їх видобуток, збагачення мінеральної сировини і його подальшу переробку. Витрата палива знижується на 10-40 %, а питомі капіталовкладення - на 30-50 %. В цілому це величезний резерв підвищення ефективності [1, 2]. Використання традиційних технологій видобутку і переробки сировини призводить до утворення величезних об'ємів вторинних ресурсів і відходів виробництва. На видалення і складування відходів виділяються значні капітальні вкладення. Значний інтерес представляють ванадійвмісні шлаки, утворені при спалюванні рідкого органічного палива - мазуту, а також відпрацьовані ванадієві каталізatori хімічних підприємств. Розміщення найбільших ТЕС у промислових центрах України (Київ, Запоріжжя, Харків, Донецьк та ін.) додатково погіршує екологічну ситуацію в цих районах. Володіючи вираженою токсичністю сполуки ванадію негативно впливають на здоров'я людей.

2. Викладення основних матеріалів.

З метою розробки технологій утилізації та переробки ванадійвмісних відходів і оцінки їх впливу на навколишнє середовище, вважається за необхідно вивчити розподіл високотоксичних ванадійвмісних речовин на території України, уточнити фізико-хімічні властивості золи та шлаків.

Основними споживачами сполук ванадію і нікелю в Україні є чорна металургія (виробництво феросплавів, спеціальних сталей), кольорова металургія (виплавка лігатур і сплавів), хімічна промисловість (виготовлення каталізаторів). Ці підприємства передбачають використання продуктів різного рівня якості від 70 - 80% до 99% за вмістом V_2O_5 . До недавнього часу Україна мала різні джерела ванадійвмісної сировини: шлаки конвертації ванадійвмісних чавунів; оборотні алюмінатні розчини великотоннажного глиноземного виробництва; відходи виробництва очищеного тетрахлориду титану (алюмованадієві кеккі; різні види техногенних ванадійвмісних відходів (зола і шлами ТЕС, відпрацьовані каталізatori). З різних причин деякі з перерахованих джерел сировини в даний час практично відсутні. Так, припинено утворення алюмованадієвих кекків (випуск ванадійвмісних залізородних концентратів і V_2O_5), як попутного продукту в глиноземному виробництві. Незважаючи на припинення виробництва ванадійвмісної продукції (в майбутньому можливе відновлення виробництва), в даний час збережені певні запаси відходів у вигляді шлаків, відвалів та ін. За даними Мінпромполітики України, дефіцит ванадійвмісних продуктів оцінюється в кілька тисяч тонн щорічно. Існує значний дефіцит і нікелю, природних джерел якого в країні практично немає [3]. У зв'язку з цим, зростає роль техногенних відходів, що містять ванадій і нікель, як вторинних джерел цінної сировини.

В Україні є близько 30 теплових електростанцій, значна частина яких обладнана блоками, на яких спалюється органічне тверде та рідке паливо. Потужність найбільших ТЕС і ТЕЦ України і використане паливо представлено в таблиці 1. Сумарна потужність теплових електростанцій в країні перевищує 40 млн. кВт [4, 5].

Таблиця 1

Найбільші теплові електростанції України

Електростанції ГРЕС і ТЕЦ	Встановлена потужність, млн. кВт	Паливо, що використовується
Запорізька ГРЕС	3,6	мазут, газ
Вуглегірська ГРЕС	3,6	мазут, газ
Криворізька ГРЕС	3,0	газ
Зміївська ГРЕС	2,4	вугілля
Придніпровська ГРЕС	2,0	газ
Луганська ГРЕС	2,0	вугілля
Слов'янська ГРЕС	1,93	вугілля, газ
Трипільська ГРЕС	1,8	мазут
Курахівська ГРЕС	1,46	вугілля
Київська ТЕЦ-6	0,8	мазут
Київська ТЕЦ-5	0,7	мазут
Кременчуцька ТЕЦ	0,8	мазут

Як видно з таблиці 1, значна частина теплових електростанцій обладнана блоками, на яких спалюється мазут. За попередньою оцінкою загальна кількість ванадію, яка надійшла за останні 10 років в шламонакопичувачі, склала близько 1500 т.

За даними Київенерго, тільки на трьох Київських станціях (ТЕЦ-5, ТЕЦ-6, Трипільської) утворено понад 500 т твердих продуктів спалювання мазуту. На ТЕС системи Київенерго утворено понад 900 т твердих продуктів спалювання, значна частина яких не утилізується і безповоротно потрапляє в навколишнє середовище [4, 6].

Продукти спалювання сірчистих мазутів на теплових станціях, в залежності від їх утворення, можна розділити на наступні групи:

- шлак - утворюється в топках енергетичних котлів, містить найбільшу кількість ванадію (концентрація в шламі близько 40 % мас. V_2O_5);

- зола - накопичується в газоходах, лежаках (до 10% V_2O_5), димарях (3 – 4 % мас. V_2O_5), на конвективних поверхнях нагріву хвостової частини котла (до 30% мас. V_2O_5);

- шлам - утворюється при переробці безпосередньо на ТЕС змивних вод після очищення конвективної поверхні нагрівання котлів і регенеративних підігрівачів повітря. При планових чистках агрегатів практично все йде в гідрозмив з подальшою утилізацією в шлами. Вміст в них V_2O_5 становить - 5 - 10% мас.

Кількості ванадійвмісних відходів можуть бути визначені як методом візуального огляду, замірів об'ємів, так і за допомогою розрахунків енергоблоків при точному знанні конструкційних особливостей і виконаних певних досліджень. З урахуванням [7], розрахунок кількості відходів конкретного енергоблоку може бути визначений за такою методикою:

1. Визначається кількість відкладення шлаків і золи на поду і горизонтальному газоході:

$$G_{1,2} = S_{1,2} \cdot h_{1,2} \cdot g, \quad (1)$$

де $S_{1,2}$ - площа поду і горизонтального газоходу, m^2 ;

$h_{1,2}$ - середня товщина відкладень шлаку, золи, м;

g - питома вага шлаку (середнє значення дослідних даних - $3,0 \text{ т/м}^3$).

2. Кількість відкладень шлаку на ширмовому пароперегрівачі (ШПП), конвективному пароперегрівачі (КПП ВД - I ступеня), конвективному пароперегрівачі (КПП ВД - II ступеня) визначається з рівняння:

$$G_{3,4,5} = \pi \cdot d \cdot l \cdot (n \cdot 2) \cdot h_{3,4,5} \cdot g \quad (2)$$

де d - діаметр труб пароперегрівача, на яких є відкладення золи і шламу, м;

l - довжина труб пароперегрівача, м;

n - кількість змійовиків, шт.;

$h_{3,4,5}$ - середня товщина відкладень шлаку, золи, м.

3. Визначається загальна кількість відкладених шлаків, золи:

$$G_{\text{заг.}} = \sum_{i=1}^{i=5} G_i \quad (3)$$

Фактичні запаси накопичених твердих продуктів спалювання мазутів (золи і шламів) і розраховані дані для деяких ТЕЦ і ГРЕС наведені в таблиці 2. Наведені дані показують, що запаси накопичених твердих відходів, що містять ванадій, тільки на семи ТЕЦ і ГРЕС становлять понад 6,5 тис. т з концентрацією 3 - 10% V_2O_5 , в яких міститься близько 460 т оксиду ванадію (V). Слід зазначити і те, що в шламонакопичувачі постійно надходить зола і шлам поточного вироблення, і кількість відходів збільшується. Щорічно на Україні з твердими відходами в навколишнє середовище скидається до 800 т V_2O_5 і більше 150 т NiO [8, 9].

Слід зазначити нерівномірний розподіл за територією України ТЕС і ГРЕС і тим самим різне екологічне навантаження на ці регіони ванадійвмісних токсичних відходів. Найбільша концентрація теплових електростанцій припадає на Донецький регіон (Вуглегірська, Зуївська, Луганська, Слов'янська, Курахівська,

Старобешівська, Штеровська ГРЕС), Київський регіон (Київська ТЕЦ - 5 і ТЕЦ - 6, Трипільська ГРЕС), Запорізько-Криворізький регіон (Запорізька, Криворізька і Дніпровська ГРЕС), Західно-Український регіон (Буштинська, Добровіська ДРЕС і львівська ТЕЦ), Харківський регіон (Харківська ТЕЦ - 5, Зміївська ГРЕС) і ін. З урахуванням потужностей теплових електростанцій і часу їх роботи, а відповідно до цього і об'ємів шламових відходів, техногенні відходи сполук ванадію з кожним роком зростають [10].

Таблиця 2

**Запаси ванадійвмісних відходів
в шламонакопичувачах ТЕС**

Найменування ТЕС	Фактична кількість, т	Розрахункові дані, т
Київська ТЕЦ-6	3000	2950
Київська ТЕЦ-5	2500	2458
Кременчуцька ТЕЦ	400	420
Запорізька ГРЕС	200	137
Білоцерківська ТЕЦ	100	104
Вуглегірська ГРЕС	850	890
Харківська ТЕЦ-5	450	435
Разом	7500	7394

Значну небезпеку сполуки ванадію V^{+5} представляють для водного басейну країни, оскільки вони добре розчинні у воді навіть при невисоких температурах (табл. 3).

Так, при обмивання конвективних поверхонь нагріву котлів та регенеративних підігрівачів повітря утворюються стічні води, що містять 0,5 - 1,7% сірчаної кислоти, 1,5 - 6,0 г/л твердих частинок, солі ванадію з концентрацією 0,5 - 2, 4 г/л

в перерахунку на V_2O_5 , солі нікелю в кількості до 0,7 г/л, міді до 0,01 і заліза 4 - 5 г/л.

Тому потрапляння вологи у вигляді дощу на шламові відходи сприяють розчиненню частини сполук ванадію та поширенню сполук ванадію та токсичних стоків на значну територію. На території України є 9 основних водозбірних басейнів, найбільші з них - басейни Дніпра, Дунаю, Дністра, Південного Бугу, Сіверського Дінця. Основними забруднювачами ванадійвмісними сполуками р. Дніпро є Київська ТЕЦ - 5 і ТЕЦ - 6, Трипільська ГРЕС, Кременчуцька ТЕЦ, Білоцерківська ТЕЦ, Запорізька ГРЕС і ін. Теплові електростанції Донецького регіону отруюють воду в річках Дніпро, Сіверський Донець, Міус, Кальміус та ін. Бурштинська ГРЕС отруєє ванадієм басейн річки Дністер, а Ладизька ГРЕС - Південний Буг. З урахуванням того, що значна частина сполук ванадію знаходиться в вигляді V^{+5} , які добре розчиняються у воді і складають близько 40% від загальної кількості, тільки в р. Дніпро потрапляє зі стоками понад 250 т ванадійвмісних речовин, які згубно діють на тваринний світ і людину. Додаткове очищення від токсичних металів вимагає значних економічних витрат, оскільки водою для пиття на Україні з Дніпра користується близько 30 млн. осіб, здоров'я яких знаходиться під загрозою [11].

Висновки. Розглянуто і вивчені джерела техногенних відходів, розподіл їх за територією України, можливість забруднення навколишнього середовища. Запропоновано методику визначення ванадійвмісних відходів на ТЕС, визначені фактичні відходи на ТЕС та об'єми твердих продуктів на 7 основних теплових електростанціях України. Вивчено забруднення сполуками ванадію водозабірних басейнів країни сполуками пентаоксиду ванадію.

Таблиця 3

Властивості ванадатів (V)

Сполука	Колір	Щільність, г/см ³	Температура плавлення, К	Розчинність в воді (298 К), % мас
$NaVO_3$	жовтуватий	2,85	905	14,0
$NaVO_4$	світло - коричневий	—	1558	18,15
KVO_3	безбарвний	2,84	801	9,67
$Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$	помаранчево - червоний	2,42	Розкладається	24,43 (303 К)
NH_4VO_3	безбарвний	2,326	411 (з розкл.)	0,68
$Ca(V_2O_7)_2$	блідо-жовтий	3,59	1048 (з розкол.)	0,33
$Ca_2V_2O_7$	жовтий	3,36	1283 - 1288 (з розкл.)	—
$Ca_3(V_2O_7)_2$	жовтий	3,17	1673 (з розкл.)	—
$Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 17H_2O$	помаранчевий	2,456	Розкладається	1,62
$Mg(V_2O_7)_2$	жовтий	—	1033 (з розкл.)	7,9
$FeVO_4$	червоно-коричневий	—	1113 (з розкл.)	—
$CrVO_4$	темно - коричневий	3,89	1190 (з розкл.)	—

Л и т е р а т у р а

1. Жуковский Т. Ф. Техніко-економічна оцінка технологій отримання ванадієвої продукції із техногенних відходів / Т. Ф. Жуковский, С. О. Гринь // Вісник ХГПУ. – 1998. - Вип. 33. - С. 61 – 64.
2. Шматко Г. А. Прямое легирование инструментальной стали ванадием с использованием шлаков мазутных ТЭС / Г. А. Шматко, А. Б. Мелентьев, С.Я. Сидельниковский // Матер. VI всес. совещ. по химии, технологии и применению ванадиевых соединений. – Свердловск. - 1990. – С. 38.
3. Руденко В. П. Природно-ресурсний потенціал Української РСР / В. П. Руденко // Изв. АН СССР. Сер. геогр. - 2009. - № 5. - С. 88
4. Жуковский Т. Ф. Исследование и разработка технологий получения ванадиевой продукции из зольных остатков ТЭС и ГРЭС. Дис. канд. техн. наук, Харьков, 1996. – 150 с.
5. Українська радянська енциклопедія. Том II, книга друга. Головна редакція УРЕ, Київ. - 1984, С. 166 – 169.
6. Гринь Г. И. Влияние соединений ванадия на окружающую среду / Г. И. Гринь, Т. Ф. Жуковский, С. О. Гринь // Вестник ХГПУ: Харьков. - 1998. – Вып. 12. – С. 12 – 16.
7. Исследовать мазутные шлаки ГРЭС, разработать и внедрить методы их обогащения и снижения токсичности при использовании в литейном производстве. Отчет НИР / ДонГУ. Руководитель Зубкова Ю. Н. № Г. Р. 01860069640. – Донецк. 1986. – С. 41.
8. Жуковский Т. Ф. Извлечение ванадия из продуктов нефти / Т. Ф. Жуковский // Вестник ХГПУ: Харьков. - Вып. 14. - 1998. - С. 145 – 148.
9. Гринь С. А. Минеральносырьевая база для промышленного получения ванадия / С. А. Гринь, И. В. Питак, П. В. Кузнецов // Вісник Кременчуцького національного університету ім. М. Остроградського. - Вип. 2 (79). – 2013. - С. 175 – 179.
10. Жуковский Т. Ф. Проблемы утилизации техногенных ванадийсодержащих отходов / Т. Ф. Жуковский, С. А. Гринь // Сб. научн. трудов ХГПУ. – Харьков: ХГПУ. – Вып. 6., ч. 3. – 1998. – С. 83 – 87.
11. Жуковский Т. Ф., Гринь С. О. Техніко-економічна і екологічна оцінка технологій отримання ванадієвої продукції з токсичних відходів / Т. Ф. Жуковский, С. О. Гринь // Вісник ХГПУ: Харків. – Вып. 33. – 1999. - С. 61 – 64.

R e f e r e n c e s

1. Zhukovskij T. F. Tekhniko-ekonomichna ocinka tekhnologij otrimannya vanadijevoj produkcii iz tekhnogennih vidhodiv / T. F. Zhukovskij, S. O. Grin' // Visnik HGPU. – 1998. - Vip. 33. - S. 61 – 64.
2. Shmatko G. A. Pryamoe legirovanie instrumental'noj stali vanaдием s ispol'zovaniem shlakov mazutnyh TEHS / G. A. Shmatko, A. B. Melent'ev, S.Y. Sidel'nikovskij // Mater. VI vses. soveshch. po himii, tekhnologii i primeneniyu vanadijevyh soedinenij. – Sverdlovsk. - 1990. – S. 38.
3. Rudenko V. P. Prirodno-resursnij potencial Ukrain'skoї RSR / V. P. Rudenko // Izv. AN SSSR. Ser. geogr. - 2009. - № 5. - S. 88
4. Zhukovskij T. F. Issledovanie i razrabotka tekhnologij polucheniya vanadijevoj produkcii iz zol'nyh ostatkov TEHS i GREHS. Dis. kand. tekhn. nauk, Har'kov, 1996 – 150 s.
5. Ukrain'ska radyans'ka enciklopediya. Tom II, kniga druga. Golovna redakciya URE, Kiiv. - 1984, S. 166 – 169.

6. Grin' G. I. Vliyanie soedinenij vanadiya na okruzhayushchuyu sredu / G. I. Grin', T. F. Zhukovskij, S. O. Grin' // Vestnik HGPU: Har'kov. - 1998. – Vyp. 12. – S. 12 – 16.
7. Issledovat' mazutnye shlaki grehs, razrabotat' i vnedrit' metody ih obogashcheniya i snizheniya toksichnosti pri ispol'zovanii v litejnom proizvodstve. Otchet NIR / DonGU. Rukovoditel' Zubkova YU. N. № G. R. 01860069640. – Doneck. 1986. – S. 41.
8. Zhukovskij T. F. Izvlichenie vanadiya iz produktov nefiti / T. F. Zhukovskij // Vestnik HGPU: Har'kov. - Vyp. 14. - 1998. - S. 145 – 148.
9. Grin' S. A. Mineral'nosyr'evaya baza dlya promyshlennogo polucheniya vanadiya / S. A. Grin', I. V. Pitak, P. V. Kuznecov // Visnik Kremenchuc'kogo nacional'nogo universitetu im. M. Ostrogradsk'ogo. - Vip. 2 (79). – 2013. - S. 175 – 179.
10. Zhukovskij T. F. Problemy utilizacii tekhnogennyh vanadijsoderzhashchih othodov / T. F. Zhukovskij, S. A. Grin' // Sb. nauchn. trudov HGPU. – Har'kov: HGPU. – Vyp. 6., ch. 3. – 1998. – S. 83 – 87.
11. Zhukovskij T. F., Grin' S. O. Tekhniko-ekonomichna i ekologichnaya ocinka tekhnologij otrimannya vanadijevoj produkcii z toksichnih vidhodiv / T. F. Zhukovskij, S. O. Grin' // Visnik HGPU: Harkiv. – Vyp. 33. – 1999. - S. 61 – 64.

Суворин А. В., Гринь С. О., Кузнецов П. В., Ожередова М. А. Характеристика распределения токсичных ванадийсодержащих промышленных отходов и методика их исследований

В работе исследовано распределение высокотоксичных ванадийсодержащих веществ на территории Украины в отходах после сжигания органического топлива ТЭС и ТЭЦ. Показана систематизация ванадийсодержащих отходов и методика расчета их количества. Переработка этих отходов позволит производить пентаоксид ванадия, востребованный промышленностью.

Ключевые слова: ванадийсодержащие отходы, органическое топливо, электростанции, шлак, зола, шлам, пентаоксид ванадия, окружающая среда.

Suvorin A. V., Gryn G. O., Kuznietsov P. V., Ozheredova M. A. Characteristic distribution toxic vanadium-containing industrial waste and methods of research

The distribution highly toxic vanadium-containing substances on territory of Ukraine in waste after incineration organic fuel HPS and HEC. Shown systematization of vanadium containing waste and method of calculating their number. The processing of these waste will produce vanadium pentoxide, in demand by industry.

Keywords: vanadium-containing waste, organic fuels, power plants, slag, ash, sludge, vanadium pentoxide, the environment.

Суворин Александр Викторович – д. т. н., професор, завідувач кафедри хімічної інженерії і екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля. tnre.sti.2014@gmail.com

Гринь Світлана Олександрівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» gryn@kpi.kharkov.ua

Кузнєцов Павло Володимирович – к. т. н., доцент, доцент кафедри економічної кібернетики і маркетингового менеджменту, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
pk007@ukr.net,

Ожередова Марина Анатоліївна – к. т. н., доцент, доцент кафедри хімічної інженерії і екології,

Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля.
ozheredovama@ukr.net

Рецензент: д.т.н., проф. **Глікін М.А.**

Стаття подана 05.12.2017.