

УДК 662.613.11: 661.888.1

Т. Ф. ЖУКОВСКИЙ, канд. техн. наук, заместитель директора, **В. Н. ТОПЧИЙ**, заведующий сектором,
Р. В. ТОПЧИЙ, младший научный сотрудник

Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем, г. Харьков

ОТХОДЫ ЭНЕРГЕТИКИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ – ЦЕННОЕ ВТОРИЧНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНАДИЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

Проведен отбор проб золы, золошлаков, шламов, зольных остатков на Запорожской и Углегорской ГРЭС, Киевской и Кременчугской ТЭЦ и на Сумском ПО «Химпром». Определены основные физико-химические свойства этих проб. Исследована микроструктура, дисперсный состав и истинная твердость продуктов сжигания.

твердые продукты сжигания, зольные остатки, физико-химические свойства проб, микроструктура, дисперсный состав

Использование традиционных технологий добычи и переработки сырья приводит к образованию и накоплению значительных объемов отходов и, как следствие, к обострению экологической ситуации. Согласно статистике, объем ежегодного образования токсичных отходов в Украине колеблется в последние годы в пределах 101–136 млн т, в том числе I–III класса опасности – 3,2–8,1 млн т [1]. Причем статистика базируется на содержании наиболее токсичных тяжелых металлов – хрома, никеля, ванадия, цинка, свинца, ртути, меди, марганца.

Одним из значительных источников загрязнения окружающей среды токсичными отходами являются предприятия химической промышленности и энергетики. Исходным сырьем для образования твердых продуктов сжигания (ТПС) на ТЭЦ и ГРЭС являются мазуты – продукт перегонки нефти. Если принять, что на энергетических установках тепловых электростанций (ТЭЦ) Украины сжигается около 5 млн т сернистых мазутов, то с золошлаковыми отходами в окружающую среду поступает до 800 т оксида ванадия и более 150 т оксида никеля (II).

Основным источником загрязнения окружающей среды соединениями ванадия в химической промышленности являются отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК), используемые при производстве серной кислоты [2]. Катализаторы типа СВД, БАВ, СВС и другие содержат 5–8 % ванадия. В последнее время в различных химических процессах для очистки газовых смесей применяют в виде катализаторов оксиды ванадия и марганца (АВК–10М) [3], где концентрация оксида ванадия (V) достигает 12–20 %. Катализаторы представляют собой сложную систему, состоящую из сульфованадатов, нанесенных на диатомит или силикогель, а также смесь

различных оксидов с ванадийсодержащими соединениями. Количество отходов ежегодно достигает 100–120 т. Так, только на Сумском ПО «Химпром» после сернокислотного производства образуется 35–40 т отходов катализаторов, содержащих около 3,0–3,5 т оксида ванадия (V). Такие отходы накапливаются на территории предприятия и в настоящее время не находят применения для вторичного использования или извлечения ценных компонентов.

Таким образом, на предприятиях Украины с каждым годом увеличивается количество отходов со значительным содержанием ванадия. В настоящее время представляет значительный практический и научный интерес извлечение токсичных соединений из техногенных отходов, способы утилизации и получения ценных компонентов из вторичного сырья.

Несмотря на многочисленные исследования, дальнейшее совершенствование существующих технологий и создание новых способов извлечения ванадия из ТПС и ОВК возможно только на основе изучения их основных физико-химических свойств, фазового состава, кинетики и механизма процессов окисления и выщелачивания зольных остатков ТЭС.

Представительные пробы золы, золошлаков, шламов и золы «уноса» (зольные остатки) и ОВК отобраны на Запорожской и Углегорской ГРЭС, Киевской ТЭЦ–5, Кременчугской ТЭЦ и предприятиях химической промышленности, производящих серную кислоту. Химический состав проб приведен в табл. 1.

При подготовке зольных остатков к переработке необходимо знание их основных физических характеристик: дисперсного состава, объемной (насыпной) и



Таблица 1. Химический состав ТПС и ОВК

Место отбора проб	Массовое содержание основных компонентов, %							
	V ₂ O ₅	NiO	Fe	CaO	SiO ₂	MnO	S	C
Зола Запорожской ГРЭС	27,2	5,6	9,3	5,4	17,7	0,1	6,8	2,8
Зола Углегорской ГРЭС	27,0	6,6	10,5	12,0	6,8	0,05	10,2	2,6
Шлам Киевской ТЭЦ-5	4,7	2,4	19,6	20,9	1,1	0,33	2,71	5,9
Шлам Запорожской ГРЭС	7,31	0,66	31,5	17,5	5,2	0,3	5,2	2,7
Золошлак Углегорской ГРЭС	31,3	5,2	7,5	7,8	35,0	0,2	5,8	0,6
Зола «уноса» Кременчугской ТЭЦ	1,3	0,3	2,5	2,9	1,3	0,07	3,1	69,9
Отработанный ванадиевый катализатор	7,1	–	2,9	8,8	46,2	–	13,9	–

истинной плотности, удельной поверхности, угла естественного откоса, морфологии частиц и других.

Дисперсный состав ТПС определяли методами ситового анализа и жидкостной седиментации. Дисперсный анализ проведен на седиментационных весах «Сарториус».

Исследование микроструктуры ТПС, формы и размера частиц проверяли методами оптической и электронной микроскопии с использованием оптического микроскопа типа «Эргеваль», структурного анализатора «Эпиквант» фирмы Карл Цейсс Йена (ФРГ), а также электронного микроскопа типа ЭМВ-100Б.

Результаты изучения дисперсного состава ТПС представлены на рис. 1. и в табл. 2. Как следует из приведенных данных, медианные размеры частиц (по массе) в анализируемых образцах колеблются в пределах 4–155 мкм. Наиболее мелкодисперсные содержатся в шламах Запорожской ГРЭС ($d_{50} = 4$ мкм) и ТЭЦ-9, г. Москва ($d_{50} = 13$ мкм). Наиболее крупнодисперсные – в золах Углегорской ГРЭС ($d_{50} = 200$ мкм) и Запорожской ГРЭС ($d_{50} = 100$ мкм).

Электронные микрофотографии частиц зольных остатков представлены на рис. 2. Установлено, что основную массу в исследуемых образцах составляют сравни-

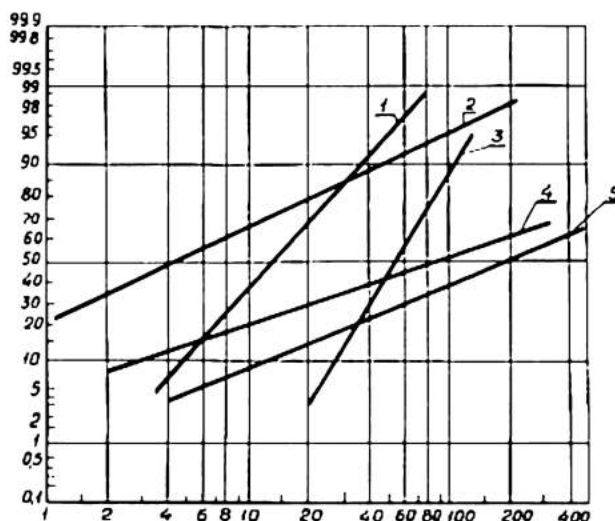
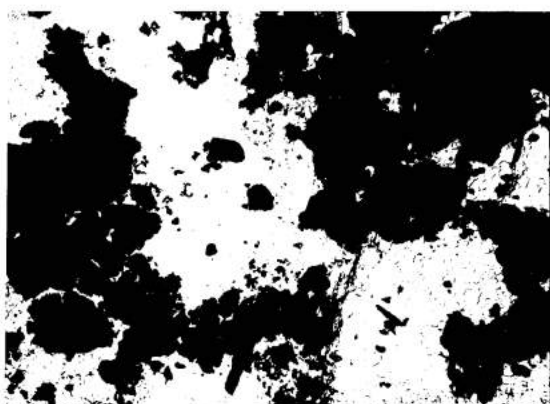
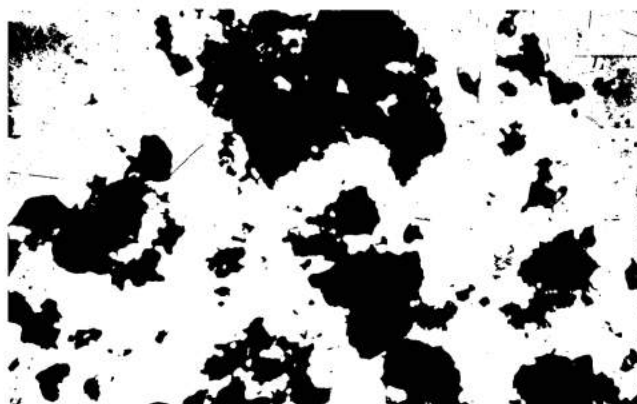


Рис. 1. Распределение частиц зольных остатков ТЭС по размерам:

- 1 – золошлак ТЭЦ-5, г. Киев; 2 – золошлак Запорожской ГРЭС;
- 3 – зола «уноса» Кременчугской ТЭЦ; 4 – зола Запорожской ГРЭС;
- 5 – золошлак Углегорской ГРЭС



1



2

Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов зольных остатков ТЭС (увеличение в 8000 раз):

- 1 – золошлак Углегорской ГРЭС; 2 – зола Запорожской ГРЭС

Таблица 2. Дисперсный состав зольных остатков от сжигания мазута на ТЭЦ и ГРЭС

Размер фракций, мкм	Наименование электростанций и вид отходов				
	Шлам ТЭЦ-5 г. Киев	Зола Углегорской ГРЭС	Зола Запорожской ГРЭС	Шлам Запорожской ГРЭС	Зола Кременчугской ТЭЦ
Массовое содержание фракций, %					
<10	40,0	6,0	8,0	65,0	2,0
10–20	30,0	7,0	5,0	12,0	3,0
20–40	22,0	7,0	18,0	8,0	20,0
40–60	5,0	9,0	19,0	4,0	32,0
60–80	3,0	4,0	15,0	3,0	22,0
80–100	–	5,0	7,0	2,0	11,0
>100	–	62,0	28,0	6,0	10,0
d50	13	200	100	4	55

тельно крупные частицы неправильной формы, а также агрегаты, образующиеся в результате коагуляции отдельных частиц. Кроме того, в них содержатся твердые высокодисперсные частицы, размеры которых колеблются от долей микрона до нескольких микронов. Форма высокодисперсных частиц, в основном, неправильная, остроугольная. В некоторых образцах наблюдали отдельные частицы шарообразной формы.

Методом гидростатического взвешивания в керосине определена истинная плотность зол и шламов, которая характеризуется следующими показателями, кг/м³: зола Запорожской ГРЭС – 2520; зола ТЭЦ–5 г. Киева – 3040; зола Углегорской ГРЭС – 3470; зола Харьковской ТЭЦ-5 – 3170; зола «уноса» Кременчугской ТЭЦ – 1520; шлам Запорожской ГРЭС – 2400. Объемная (насыпная) плотность без утряски находится в пределах 800–1400 кг/м³. Усреднение значения углов естественного откоса сухих шламов и зол – 33–38°, удельной поверхности – 1753–2312 м²/кг.

Результаты проведенных исследований основных физико-химических свойств и дисперсного состава предопределили направление выбора новых технологий способов переработки твердых продуктов сжигания мазута на тепловых электростанциях и отработанных ванадиевых катализаторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мищенко В. С. Техногенные сырьевые источники металлов // Рынок металлов. – 1999. – № 8. – С. 60 – 65.
2. Жуковский Т. Ф. Защита окружающей среды от загрязнения ванадийсодержащими выбросами тепловых электростанций // Коммунальное хозяйство городов. – Харьков: ХГАГХ. – 2002. – Вып. 36. – С. 244–247.
3. Попова Н. М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – М.: Химия. – 1991. – 176 с.

Поступила в редакцию 04.12.05

Проведено відбір проб золи, золошлаків, шламів, зольних залишків на Запорізьській та Углегірській ГРЕС, Київській та Кременчуцькій ТЕЦ та Сумському ВО «Хімпром». Визначено основні фізико-хімічні властивості цих проб. Досліджена мікроструктура, дисперсний склад та дійсна твердість продуктів спалювання.

Samples' splitting of ashes, ash-slugs, slimes, ash' rests at Zaporozhye and Uglegorsk State District Power Stations, Kiev and Kremenchug Thermal Power Stations and at Sumy PA «Chimprom» were carried out. Basic physical and chemical properties of these samples were determined. Microstructure, disperse structure and true hardness of burning products were investigated.