

Наведено дані щодо накопичення золошлакових відходів на підприємствах енергетики України, їхнього хімічного складу та впливу на навколишнє природне середовище. Запропоновано технологію утилізації зольних залишків з метою одержання ванадієвого чавуну із шихтових матеріалів

Ключові слова: золошлакові відходи, техногенні родовища, технологія, утилізація, природне середовище

Представлены данные о накоплении золошлаковых отходов на предприятиях энергетики Украины, их химическом составе и воздействии на окружающую природную среду. Предложена технология утилизации зольных остатков с целью получения ванадиевого чугуна из шихтовых материалов

Ключевые слова: золошлаковые отходы, техногенные месторождения, технология, утилизация, природная среда

The data concerning accumulation of ash-and-slag wastes at power plants in Ukraine, its chemical composition and environmental impact are presented. The technology of utilization of ash residues with the purpose of obtaining of vanadium cast iron from burden materials is offered

Key words: ash-and-slag wastes, man-caused deposits, technology, utilization, natural environment

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ, РАБОТАЮЩИХ НА ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ ТОПЛИВЕ

А.М. Касимов

Доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией

Лаборатория 1.5 «Систем и методов управления промышленными отходами и выбросами в атмосферу»*

А.А. Ковалёв

Аспирант*

А.В. Поваляева

Аспирант*

*Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем

ул. Бакулина, 6, г. Харьков, Украина, 61166

Контактный тел. (057) 702-07-37

E-mail: ecolab25@niiep.kharkov.ua, al_kuh@rambler.ru

Введение

Энергетика Украины включает тепловые электростанции (ТЭС) и котельные, установки коммунальной энергетики, районные котельные, различной мощности, автономные теплоцентрали. Для них характерен сравнительно низкий уровень эколого-экономических и технических показателей. При этом малая энергетика потребляет более 60% всего добываемого Украиной топлива. Объемы использования видов газообразного, жидкого и твердого топлива (в пересчете на у. т.) составляют, соответственно, %: 49, 20 и 31. Показатели использования ряда топлива на энергопредприятиях Украины приведены в табл. 1, состав твердого топлива угольных бассейнов Украины и РФ – в табл. 2.

Таблица 1

Использование топлива на энергопредприятиях Украины

Вид топлива	ТЭК	Малая энергетика	Всего
Нефть, нефтепродукты, млн т/млн т. у.т.	41/56	22/34	66/90
Уголь, млн т/млн т. у.т.	128/90	77/34	206/124

Таблица 2

Состав твердого топлива угольных бассейнов Украины и РФ

Бассейн	Марка	Состав рабочей массы, %							Летучие, %
		W ^p	A ^p	S ^p	C ^p	H ^p	N ^p	O ^p	
Донецкий	Д	13	24,4	1,8	47	3,4	1	8,1	45
	Г	10	25,2	2,1	51,2	3,6	0,9	5,9	40
	ОС	5	23,8	2,1	61,9	3,2	1,1	2,2	19
	Т	6	25,4	1,6	61,1	2,9	1	1,2	12
Львовско-Волынский	Г	10	22,5	2,1	53,3	3,5	1	6,7	39
	ГЖ	8	32,5	2,1	48,7	3,3	0,7	4,3	36
Подмосковный	Б2	32	28,6	1,7	26	2,1	0,4	8,2	48
Кузнецкий	Д	12	13,2	0,4	58,6	4,2	1,9	9,7	42
	Г	8	14,3	0,5	63,3	4,4	2,1	7,4	40,5
	ОС	6	14,1	0,6	72,5	3,4	1,7	1,7	14,5

Золошлаковые отходы (ЗШО), образующиеся при сжигании угля на ТЭС, являются крупнотоннажными.

Для их транспортирования применяют системы гидрозолаудаления.

К настоящему времени в отвалах ТЭС на Украине накоплено 358,8 млн т ЗШО на площади 3170 га. Среднегодовой выход золошлаков достиг 14 млн т и в связи с ухудшением качества топлива имеет тенденцию к росту. Это создает технологические и экологические проблемы, т. к. увеличиваются производственные затраты и стоимость природоохранных мероприятий.

Например, Змиевская ТЭС (г. Змиев, Украина) складирует в собственном отвале более 800 тыс. т/год ЗШО и выделяет в атмосферу около 300 т/сут. выбросов пыли.

Одной из важных проблем исследования золошлаковых отвалов ТЭС является изучение их состава и количества микропримесей, представляющих ценность как сырье для их извлечения. Зола транспортируют по системе гидрозолаудаления и складируют на золоотвалах.

Содержание химических элементов в отвальных породах шахт Луганской области приведено в табл. 3.

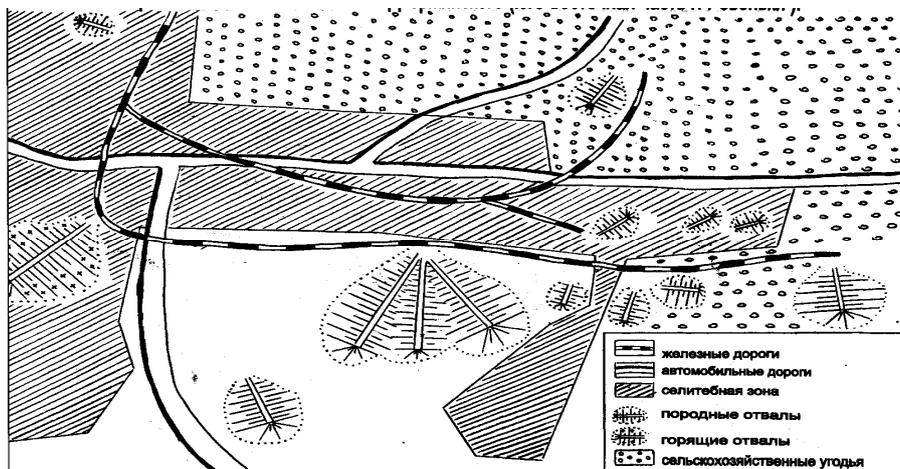
Таблица 3

Содержание химических элементов в отвальных породах (по 4 отвалам)

Элемент	Содержание, мг/кг	Кларк в осадочных породах
Hg	0,28-1,32	0,04
Pb	38,8-497,5	20
Cu	21,3 - 63,7	57
As	12,8 - 57,2	6,6
V	133-241,7	130
Mn	371 - 987	650
Cr	112,1-159,2	100
Mo	2-4	2
Li	53,9 -109,4	6
Cd	1,55-2,3	0,3
Zn	100-121,7	80
C	3,2-15,6% масс.)	-

На рис. 2, 3 приведены общие виды золошлакоотвалов Зуевской и Угледорской ТЭС, соответственно.

Среди элементов примесей особое внимание привлекают редкие элементы Sc, Zr, V, Ni и др.



Промышленные отходы – техногенные ископаемые

По мере выработки минерального сырья с высоким содержанием полезных компонентов промышленность все чаще переходит к использованию бедного, в т.ч. вторичного нетрадиционного сырья. Многие отходы могут являться достаточно ценным сырьем для других отраслей промышленности. Высокая эффективность использования побочных продуктов и промышленных отходов (ПО) приведет к значительному повышению их удельного веса в общем, балансе сырьевых ресурсов.

Это в свою очередь будет способствовать сбережению природного сырья и решению проблем защиты окружающей природной среды (ОПС). В связи с этим эффективная утилизация вторичного сырья становится одной из наиболее важных проблем современности.

Техногенные месторождения (рис. 4.) сформировались в XX в. в в районах размещения предприятий горнометаллургического и энергетического комплексов Украины. Эти месторождения обладают своеобразным минеральным составом и являются потенциальным источником разнообразных полезных ископаемых, в частности цветных и редких металлов, а также строительных материалов (щебень, песок, гравий и т.д.).

Техногенные месторождения – это отвалы горнодобывающих предприятий, хвостохранилища обогатительных фабрик, шлакозольные отвалы топливно-энергетического комплекса, шлаки и шламы металлургического производства, шламо-, шлако- и т.д. отвалы химической промышленности на поверхности Земли по количеству и качеству содержащегося в них минерального сырья пригодные для промышленного использования в настоящее время или в будущем по мере развития науки и техники.

Особенностями техногенных месторождений являются:

- географически расположены только в промышленно развитых районах;
- находятся на поверхности и горная масса в них преимущественно дезинтегрирована;
- значительное количество минералов - более 30000, в то время как в обычных месторождениях их содержится около 3000).

Последняя особенность определяет сложность технологий переработки техногенных ископаемых,



Рис. 2. Общий вид золошлакоотвала Зуевской ТЭС (аэрофотоснимок)



Рис. 3. Общий вид золошлакоотвала Углегорской ТЭС (аэрофотоснимок)

т. к. из-за многообразия минеральных форм, требуются более сложные технологии, основанные на последних достижениях науки и техники, чем для обычных руд.

До настоящего времени техногенные месторождения используются в незначительных масштабах. Основной причиной этого является то, что для широкого вовлечения их в переработку требуется строительство практически новых производств, реализующих новые технологические принципы и решения. Отсюда - высокая капиталоемкость нового строительства и реконструкции с последовательной заменой действующих технологических линий на новые производства.

Состав и строение ТеМ определяются целым рядом факторов, важнейшими среди которых являются:

- условия образования (добыча и обогащение руд и угля, переработка концентратов руд, сжигание угля и т.д.);
- состав исходного сырья (месторождения цветных и редких металлов, полиметаллические, железорудные и другие типы коренных месторождений);
- физико-химические и механические процессы климатического воздействия и выветривания отвалов.

Они интенсивно окисляются, выщелачиваются и разрушаются, что приводит к изменению минералогического и вещественного состава техногенных отложений, выносу элементов и образованию ореолов рассеяния вокруг отвалов. Особенно это проявляется для отходов добычи и обогащения сульфидных руд, так как они при окислении и выветривании быстро разрушаются и переходят в окисленные минеральные формы, требующие при утилизации особых технологий извлечения полезных компонентов.



Рис. 4. Классификация техногенных месторождений

Воздействие золошлакоотвалов ТЭС на окружающую природную среду

В приповерхностной зоне техногенных отложений под воздействием кислорода, воды, фильтрационных полей и других факторов происходят интенсивное растворение и миграция металлов и их соединений. При этом могут образовываться обедненные и обогащенные металлом участки с восстановленными и окисленными формами его нахождения. В настоящее время опыт разведки ТеМ невелик.

Главными видами воздействия объектов промышленной энергетики на ОПС являются поступление в атмосферу, водный бассейн, грунтовые воды и на земную поверхность токсичных компонентов сырья, полупродуктов, собственных отвалов и деятельности вспомогательных производств.

Основными источниками воздействия предприятия на ОПС являются организованные и неорганизованные пылегазовые выбросы, сбросы сточных вод и поверхностных стоков с территории шламонакопителей, шлакоотвалов.

Индикаторы загрязнения ОПС - химические соединения, отвечающие составу сырья, полупродуктов, и собственных ПО с учетом фона в районе размещения данного предприятия.

Объекты ущерба - приземная атмосфера, близлежащие земельные площади, водоемы в пределах рассеяния индикаторов загрязнения в диапазоне установленных ПДК, антропогенные объекты, ландшафты. В общем случае определяют потенциальный, предотвращаемый, компенсируемый, ликвидируемый и остаточный виды ущерба. Виды воздействия на ОПС со стороны шламонакопителя крупного предприятия приведены на рис. 6.

Примерный химический состав стоков из золошлакоотвалов ТЭС Украины приведен в табл. 4.



Рис. 5. Факторы воздействия накопителя золошлаков на ОПС

Остаток термической переработки нефти, имеющий температуру начала кипения 330-350°C, называется мазутом и служит топливом для многих тепловых электростанций. Объемы нефти и продуктов ее переработки в январе 2008 и 2009 гг. на заводах Украины и основной элементный состав мазутов приведен на рис. 6. и в табл. 5. Химический состав зольных остатков, образующихся при сжигании мазутов на ряде электростанций и отлагающихся на регенеративных поверхностях паровых котлов, приведен в табл. 6.

Таблица 4

Усредненный химсостав стоков из накопителей золоотвалов ТЭС Украины

Элемент	Содержание, мг/л*	ПДК элементов в воде водоёмов различного назначения		Кратность превышения ПДК*
		Хозяйственно-бытового назначения, мг/л	Рыбохозяйственного пользования, мг/л	
V	0,0046 – 0,23	-	0,001	4,6 – 230
Fe	0,14 – 0,39	0,3	0,1	1,4 – 3,9
Si	6,1 – 16,4	10,0	-	-
Mn	0,024 – 0,087	-	0,01	2,4 – 8,7
Cu	0,002 – 0,014	1,0	0,001 медь-ион	2 – 14
Mo	0,0009 – 0,067	0,25	0,0004 по Мо +6	2,3 – 170
As	0,2 – 0,9	-	0,05	4 – 18
Ni	0,0049 – 0,031	0,1	0,01 по иону	0 – 3,1
Ti	0,042 – 0,28	0,1	-	-
F	0,2 – 10	0,7	0,05	4 – 200
Cr	0,0026 – 0,051	0,5	0,005	0 – 10,2

*Использованы значения рыбохозяйственных ПДК

Таблица 5

Элементный состав энергетических мазутов

Вид мазута	Элементный состав, % на горючую массу				Зольность, %	Влажность, %
	C ^r	H ^r	O ^r + N ^r	S ^u		
Малосернистый	87,8	10,7	0,8	0,7	0-0,2	0-9
Высокосернистый	84,0	11,5	0,5	4,0	0,3	0-9

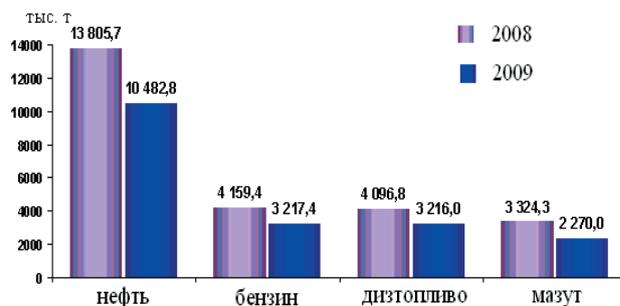


Рис. 6. Переработка нефти и выпуск нефтепродуктов на НПЗ Украины, тыс. т.

Таблица 6

Состав зольных остатков, получаемых при сжигании мазутов на ТЭС

Место отбора проб зольных остатков	Содержание компонентов, % масс.					
	Fe _{общ.}	SiO ₂	CaO	V ₂ O ₅	S	проч.
Ново-Рязанская ТЭС, РФ	5,3	10,8	30,1	19,6	0,4	30,8
Литовская ТЭС	22,1	9,6	22,4	2,63	0,34	25,6
Трипольская ТЭС, Украина	24,3	6,3	6,3	5,02	2,6	46,48
Запорожская ТЭС, Украина	21,5	7,6	13,0	4,9	1,8	42,3

Технология утилизации зольных остатков, образующихся на ТЭС при сжигании высокосернистых мазутов

Для утилизации зольных остатков, образующихся на ТЭС при сжигании высокосернистых мазутов, авторами разработана и испытана в промышленных условиях новая технология утилизации их для получения чугуна с содержанием ванадия >0,6%. Процесс ведут вдуванием в чугуноплавильную печь подготовленных зольных остатков с содержанием в них V (в пересчете на V₂O₅) 5-20% в количестве до 60 кг/т чугуна.

По результатам опытов содержание V в готовом чугуне возросло с 0,54% до 1,18% [1,2]. Предлагаемый способ обеспечивает получение V-содержащего чугуна с повышенным и регулируемым содержанием ванадия, позволяет утилизировать его соединения, являющиеся дорогостоящими и дефицитными компонентами при производстве ряда видов промышленной продукции.

При этом обеспечивается комплексная переработка отходов ТЭС, которые занимают значительные земельные площади и загрязняют ОПС токсичными соединениями V. Авторами также разработана малоотходная технология извлечения V и Ni из отходов производства Запорожского титано-магниевого комбината. Технология обеспечивает получение 4-х товарных продуктов: технического оксида ванадия; феррованадия; сульфата алюминия; комплексной Ni-V лигатуры.

Достоинства технологии: получение продукции для замещения стратегического импорта Украины; получение дорогостоящей и дефицитной продукции; крупный эколого-экономический и социальный эффект; снижение себестоимости товарной продукции металлургических заводов. Компоненты шихты измельчают, смешивают и гранулируют. Гранулы поступают на окислительный обжиг и выщелачивание водой и раствором H₂SO₄.

Гидролитическое осаждение технического оксида ванадия (ТОВ) ведут с корректировкой pH среды в высокотемпературных газо-жидкостных струях. Преимуществом использования измельченных компонентов шихты является повышение степени вскрытия V-содержащего сырья на 5-10%. Грануляция ее улучшает контакт взаимодействующих фаз, увеличивает производительность печи, сокращает потери V с пылеуносом при обжиге.

К преимуществам водно-кислотного выщелачивания шихты и скоростного высокотемпературного гидролиза относятся возможность повышения степени перехода в раствор и выделения из него ионов ведущего металла (V⁵⁺), чистота получаемого продукта, снижение энергозатрат, защита атмосферы рабочих мест.

Этот метод может быть наиболее перспективным для выделения V⁵⁺. Степень его перехода в раствор составляет в зависимости от условий выщелачивания 95-96,5%. Концентрация V₂O₅ в водных растворах после выщелачивания - 20-40 г/дм³, в сернокислотных - 40-60 г/дм³ (в пересчете). Изучение кинетических закономерностей при выщелачивании шихты вели при постоянных значениях pH и T:Ж при заданных интервалах температур и продолжительности процесса.

Переход ванадия в раствор при выщелачивании описывается общим кинетическим уравнением:

$$\alpha = 1 - \left[1 - (1 - \beta) x K_0 x e^{\frac{E}{RT}} S x 10^{-nH^+} x p H \tau \right]^{1/(1-\beta)}, \quad (1)$$

где: α - степень перехода V в раствор; τ - продолжительность процесса; S_0 - исходная удельная поверхность частиц твердой фазы; β и n_{H^+} - кажущийся порядок реакции по твердой фазе и ионам H⁺; соответственно; K_0 - предэкспоненциальный множитель; E - кажущаяся энергия активации; R - универсальная газовая постоянная; T - температура процесса.

По данным расчетов и экспериментов найдено: E=32,2±1,6кДж/моль; $n_{H^+}=0,44\pm0,02$; $\beta=2,4\pm0,1$; $K_0=1,4x10^3\pm0,1x10^5 \text{ мин.}^{-1} (\text{моль/дм}^3)^{-0,44}$.

После подстановки указанных параметров в (1) получаем уравнение, описывающее непрерывный процесс выщелачивания обожженной шихты растворами серной кислоты:

$$\alpha = 1 - \left[1 + 2x10^6 x e^{-3870/T} x 10^{-0,44} x p H \tau \right]^{-0,71}, \quad (2)$$

Для периодического процесса остаточная концентрация ванадия в твердой фазе:

$$\varphi(T; pH; \tau) = C_{\text{ост}}(T; pH; \tau),$$

где:

$$C_{\text{ост}} = 1 - \alpha(T; pH; \tau) = \left[1 + 2x10^6 x e^{-3870/T} x 10^{-0,44} x p H \tau \right]^{-0,71}, \quad (3)$$

Кислотное выщелачивание обожженного с известняком ванадиевого сырья протекает с образованием растворимых декаванадатов Ca, Na и др. Me (Fe, Mn, и др.). Реакция протекает в 2 стадии. Первая приближенно описывается реакцией образования декаванадатов:



где: Me - Na, Ca, Mn, Fe и др.

Вторая стадия - продолжение первой, это разложение образовавшихся декаванадатов ряда Me с выделением малорастворимых соединений поливанадатов. Изменение концентрации V в сернокислотном растворе зависит от скоростей протекания реакций (4) и (5) и характеризуется зависимостями, иллюстрируемыми рис. 4 и рис. 5.



где: n - 0; 1; 2; A и B = 1-4 (экспериментальные коэффициенты).

Характер кривой на рис. 7. связан с преимущественным протеканием реакции (4) на участке ab при малом влиянии или отсутствии реакции (1); участок кривой bc соответствует равновесному состоянию процесса; на участке cd в основном протекает реакция (5). При окислительном обжиге шихты происходит активное выделение газообразных продуктов - преимущественно из HCl, летучих фракций галогенидов и оксогалогенидов Me (Al, Fe, Ti и др.), пылей, выделяющихся при образовании газов и паров и в процессе перемещения шихты в обжиговой печи. При окислительном обжиге образуются HCl, AlCl₃, VCl₃, VOCl₂, VOCl₃ и в небольших количествах TiCl₄, FeCl₃ и Cl₂. Это требует создания 3-х ступенчатой газоочистки для улавливания пылегазовых выбросов.

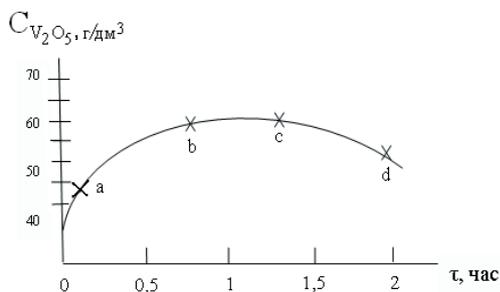


Рис. 7. Изменение концентрации V2O5 в сернокислотном растворе

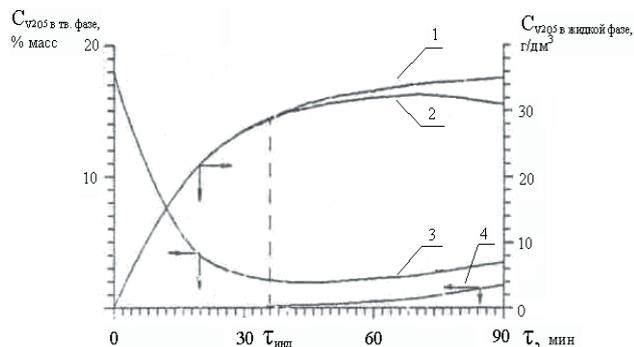


Рис. 8. Изменение содержания ванадия в жидкой и твердой фазах при выщелачивании шихты
 1 -содержание V в растворе, рассчитанное по общему кинетическому уравнению; 2 -содержание V в растворе по экспериментальным данным; 3 -общее содержание V в твердой фазе; 4 -содержание V в твердой фазе в виде поливанадатов

Литература

1. Касимов А.М. Технология утилизации ванадийсодержащих отходов ЗТМК//Тез. докл. II междунар. конфер. „Сотрудничество для решения проблемы отходов”. -Х.: ИД „ИНЖЭК”, 2005. –С. 65-67.
2. Касимов А.М., Семенов В.Т, Романовский А.А Промышленные отходы. Проблемы и решения. Технологии и оборудование. –Х.: ХНАГХ. 2007. - 438 с.
3. Касимов А.М., Доброновский В.С. Технология извлечения соединений V и Ni из зольных остатков сжигания высокосернистых мазутов//Тез. докл. III междунар. конфер. «Благородные и редкие металлы БРМ-2000.», Донецк: ДонГТУ. 2000.- С.169.
4. Касимов А.М., Товажнянский Л.Л., Тошинский В.И., Сталинский Д.В. Управление опасными промышленными отходами. Современные проблемы и решения. Монография. П/ред. Касимова А.М. -Х.: Изд. Дом НТУ «ХПИ».2009. – 512 с.
5. Касимов А.М. Технология извлечения соединений ванадия и никеля из зольных остатков сжигания высокосернистых мазутов//Редкие металлы – взгляд в будущее. Научное издание. Сб. научных тр. ИГН НАНУ. – К.: 2001. –С. 59.
6. Касимов А.М. Отходы горно-металлургического комплекса – потенциальная сырьевая база развития производства редких и тяжелых металлов. Восточно-Европейский журнал передовых технологий, №4/2(16), 2005. - С. 147-150.