

МІНІСТЕРСТВО ЕКОЛОГІЇ  
ТА ПРИРОДНИХ РЕСУРСІВ УКРАЇНИ

УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ  
ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ  
(УКРНДІЕП)

**ПРОБЛЕМИ  
ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО  
ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА  
ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ВИПУСК XXXIV

Видавничий Дім «Райдер»  
Харків — 2012

УДК 608.2, 550.4.02, 550.84.02.

**А. М. Касимов**, д-р техн. наук; **А. А. Ковалев**  
(УкрНИИЭП),

**С. В. Васильев**, канд. техн. наук

(Национальный университет гражданской защиты Украины)

## **ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОЧВУ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ, РАБОТАЮЩИХ НА ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ**

*Приведены объёмы образования и накопления золошлаковых отходов в Украине, представлены результаты исследования их фазово-минералогического и химического составов. По результатам анализа сделаны выводы и предложения по безопасной утилизации золошлаковых отходов.*

**Ключевые слова:** золошлакоотвал, утилизация, малоотходные технологии, технология извлечения ванадия.

В мировом масштабе более 80 % тепловой и электрической энергии получают путем сжигания органического топлива и превращения его химической энергии в тепловую и электрическую. При этом ~ 80 % всех видов загрязнений окружающей природной среды (ОПС) обусловлены собственно энергетическими процессами. В структуре использования ископаемых энергоресурсов ~45 % составляет нефть, 18 % – природный газ, 37 % – уголь. В табл. 1 приведены данные об использовании топлива на предприятиях промышленной энергетики Украины [1]. На рис. 1 приведена схема перехода общества «от неоткрытых и разведанных запасов к добытому топливу и загрязнению ОПС».

### **1. Использование топлива на предприятиях промышленной энергетики Украины**

<b>Вид топлива</b>	<b>ТЭК</b>	<b>Малая энергетика</b>	<b>Всего</b>
Нефть и нефтепродукты, млн т/млн т у.т.	41/56	22/34	63/90
Уголь, млн т/млн т у.т.	128/90	77/34	205/124

В табл. 2 приведены характеристики топлива, используемого на ТЭС Украины, в табл. 3 – структура использования топлива в ряде стран и в промышленной энергетике Украины.

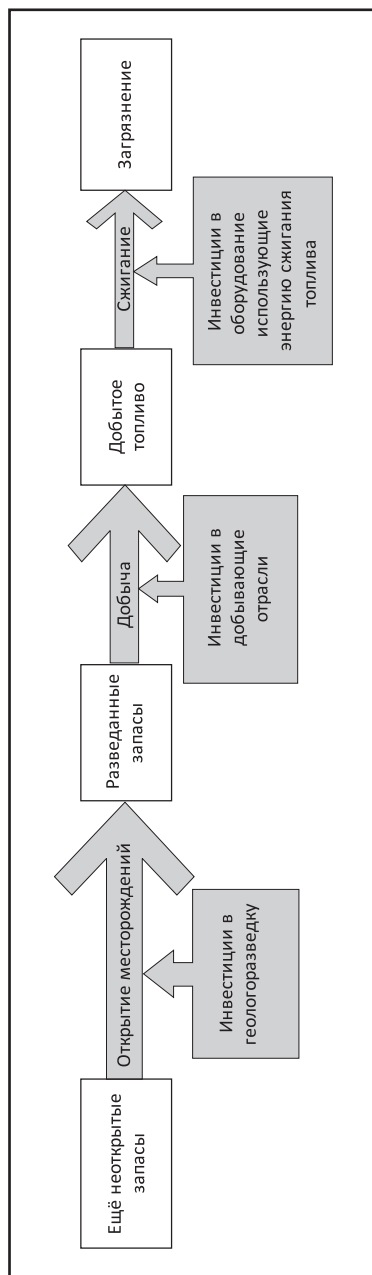


Рис. 1. Принципиальная схема перехода современного общества «от неоткрытых и разведанных запасов к добытому топливу и загрязнению ОПС»

## 2. Характеристики топлива, используемого предприятиями Украины

Вид топлива	Основные характеристики				
	летучесть, %	содержание S, %	влажность, %	зольность, %	теплота сгорания, МДж/кг
Бурый уголь	40	0...8	30...40	15...30	10...17
Каменный уголь	9...50	0...8	5...17	18...30	24...29
Антрациты	2...9	0...8	5...10	5	26
Полуантрацит	5...9	0...8	5	5	28...30

## 3. Сравнительная структура использования различных видов топлива

Страна	Распределение видов энергоресурсов, %					Всего, Мт н. э.*
	твердое топливо	нефть	газ	ядерное топливо	другое	
Англия	23	34	32	10	1	219,3
Финляндия	36	27	10	18	9	30,8
Украина	32	16	41	11	0	106,5

\*Мт н. э. – мегатонна ( $10^6$  т) нефтяного эквивалента, 1 т н.э. – 41,86ГДж.

Доля тепловых электростанций в энергетическом комплексе Украины составляет 67,5 %. Характерные особенности влияния предприятий электроэнергетики на ОПС: многофакторность – одновременное воздействие на атмосферу, гидросферу, биосферу, разнообразие характера – отчуждение территорий, искажение ландшафта, механические нарушения, химическое загрязнение, тепловые, акустические и другие физические влияния. Актуальность проблемы накопления золошлаковых отходов (ЗШО) определяется тем, что в энергетической стратегии государства доля ТЭС возрастает. Например, Змиевская ТЭС складировует в отвале более 800 тыс. т/год ЗШО и выделяет в атмосферу около 300 т/сут. пылегазовых выбросов. Данные об использовании топлива на типичной ТЭС Украины приведены в табл. 4.

Традиционные способы получения тепло- и электроэнергии на ТЭС связаны с загрязнением ОПС оксидами N, C и S, частицами несгоревшего топлива, канцерогенными углеводородами, соединениями

тяжелых и редких металлов (ТРМ). На рис. 2 приведена схема отрицательного воздействия продуктов сжигания топлива на ОПС, в табл. 5 – данные о поступлении пыли в атмосферу в зонах размещения ТЭС мощностью 1000 МВт.

**4. Использование энергоресурсов на Трипольской ТЭС (%)**

Энерго-ресурс	Год				
	2000	2004	2006	2008	2010
Уголь	43,4	65,6	68,7	56,9	77,9
Мазут	0,5	1,3	1,4	0,2	0,25
Газ	56,1	33,5	30,6	43,9	23,4

Одна из главных задач экологического мониторинга – изучение процессов миграции загрязняющих веществ на ландшафтно-геохимическом уровне. При этом важно выявить зоны и определить интенсивность накопления поллютантов [2–5].

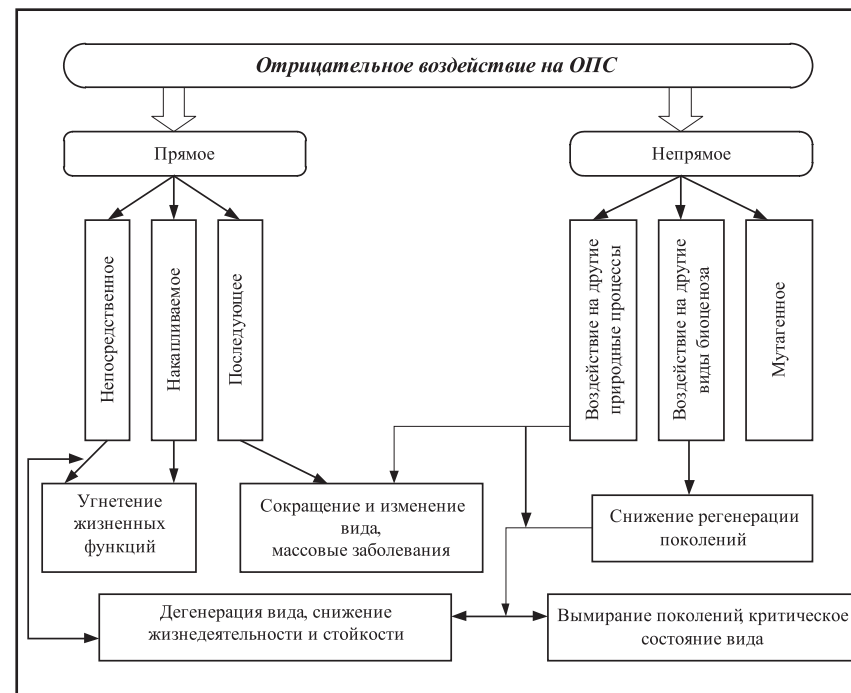
**5. Пылевывбросы и выпадения на территорию (г/кВт-ч//млн к2/год) в районах размещения ТЭС Украины**

Выбросы	Виды топлива		
	Каменный уголь	Бурый уголь	Мазут
Пыль	1,4//4,49	2,7//4,49	0,7//0,73
Фтористые соединения	0,05//нет данных	1,11//нет данных	0,004//нет данных
Гидрокарбонаты	0,52// нет данных	нет данных	0,67// нет данных

К настоящему времени в отвалах ТЭС Украины накоплено ~360 млн т ЗШО на площади >3190 га. Среднегодовой выход шлаков достиг 14 млн т и в связи с ухудшением качества топлива имеет тенденцию к росту. Это создает технологические и экологические проблемы, так как увеличиваются производственные затраты и стоимость природоохранных мероприятий.

Возникающие при использовании отечественных углей проблемы определяются высоким содержанием серы (3–4 % и более) и зольно-

стью энергетических углей (до 40–60 %), дающих основную массу выбросов ТЭС (67–77 %), а также примесями токсичных элементов (Hg, As, Pb и др.), чем обусловлена критическая экологическая ситуация в промышленных центрах Украины. Высокая сернистость углей приводит к усилению коррозии поверхностей нагрева котлоагрегатов ТЭС, использующих пылеугольное топливо, ограничивает возможности использования в коксохимии некондиционных по сере углей и экспортный потенциал Украины.



**Рис. 2. Схема отрицательного воздействия на ОПС продуктов сжигания топлива в энергоустановках**

Низкое качество углей с зольностью 40–60 % и сернистостью 4–5 % обуславливает снижение выработки электроэнергии на 25–30 % относительно проектной и необходимость использования для «подсветки» факелов в котлоагрегатах ТЭС значительного количества мазута (10–20 % от массы сжигаемого угля) и природного газа (70–180 м³/т угля).

Утилизация ЗШО требует решения комплекса вопросов: разработки технических условий их применения, технологий переработки, перестройки психологии инвесторов. Состав ЗШО определяется составом минеральной части топлива и способом его сжигания. ЗШО являются концентраторами содержащихся в нем элементов. Из существующих промышленных отходов Донбасса наиболее реальными источниками нетрадиционного минерального сырья для получения ТМ являются ЗШО ТЭС.

Данные о работе ТЭС свидетельствуют, что на 1 кВт установленной мощности образуется в среднем 500 кг/год ЗШО. В районе Змиевской ТЭС создан золошлакоотвал площадью более 350 га, где накоплено более 27,7 млн т пылевидных ЗШО с размерами частиц 60–200 мкм. В золе присутствуют  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ . Содержание элементов составляет, % масс.: Fe – 12; Ca – 1,2; K – 1,8; Cu, Zn, Sr, Zr – в диапазоне 0,068–0,013.

В настоящее время доля использования ЗШО – всего 10 % общего выхода, из них около 70 % применяют в строительстве и 30 % – в сельском хозяйстве. Основным препятствием для использования ЗШО в сельском хозяйстве в качестве микроудобрения является их потенциальная радиоактивность и высокое содержание загрязняющих примесей.

В УкрНИИЭП имеется значительный опыт разработки методов утилизации ЗШО ТЭС, подтверждающий высокую эффективность их использования в экономическом и экологическом отношении. ЗШО представляют собой сложную многокомпонентную систему. Петрографический и минералогический состав золы приведен в табл. 6.

На рис. 3–8 приведены выполненные авторами электронные микрофотографии частиц летучей золы, образовавшихся при сжигании на Углегорской ТЭС углей северного Донбасса. Для исследований применен отечественный электронный микроскоп ЭМВ-100Б при общей кратности увеличения  $15\text{--}20 \times 10^3$ . Распределение по размерам и другие характеристики определяли по микрофотографиям при общей кратности увеличения  $20 \times 10^3$ .

Авторами разработана перспективная экологически и экономически целесообразная технология извлечения ванадия из нетрадиционного сырья – золоотвалов предприятий, сжигающих уголь месторождений

Северного Донбасса, и золы ТЭС, работающих на высокосернистых мазутах (рис. 9). Эти промышленные отходы представляют собой сложные многокомпонентные смеси переменного состава, зависящего от состава первичного сырья. По нашим данным, эти отходы содержат до 9 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  (табл. 7).

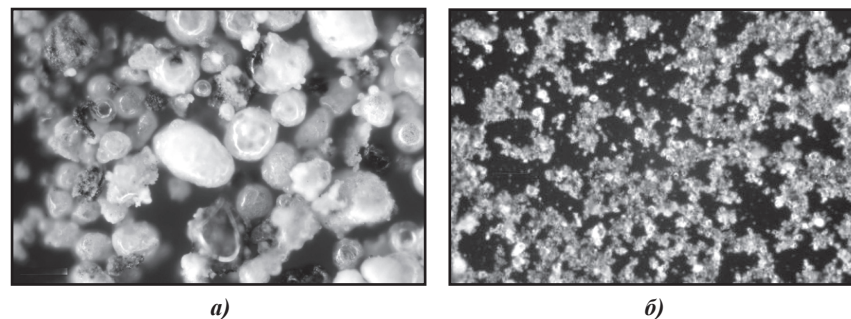


Рис. 3. Крупная (а) и тонкая (б) фракции частиц золы уноса

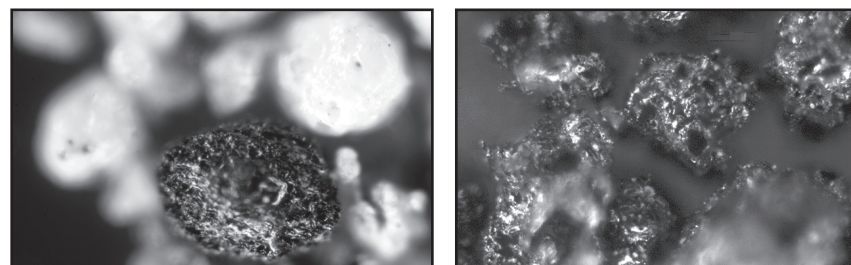


Рис. 4. Частица несгоревшего угля в золе уноса

Рис. 5. Частицы кокса в массе золы уноса

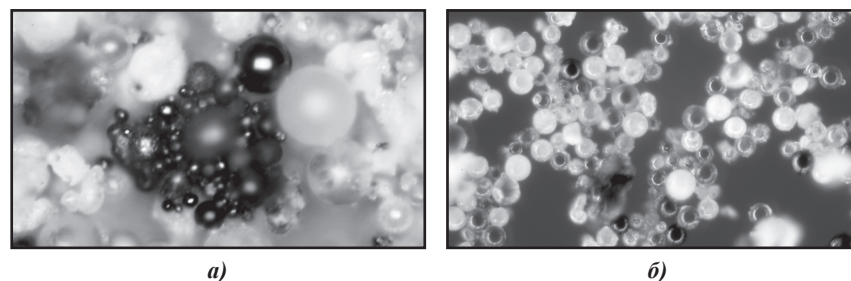


Рис. 6. Агрегат микросфер с высоким содержанием ванадиевой шпинели (а) и микросферы стекловидной фазы (б) в золе уноса (размер частиц  $\leq 25$  мкм)

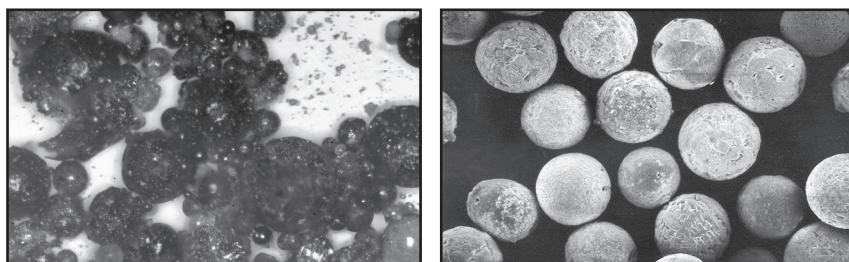


Рис. 7. Магнитная фракция (а) и частицы магнетита (б) в золе уноса (диаметр частиц  $\leq 100$  мкм)

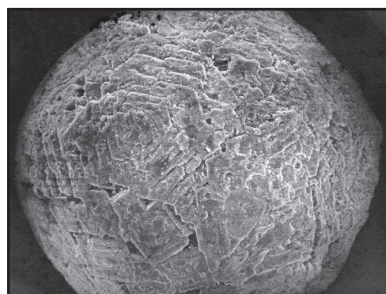


Рис. 8. Отдельная частица магнетита в золе уноса

#### 6. Фазово-минералогический состав золы донецких углей

Фаза, минерал	Содержание, % масс.	Размеры, мкм	Форма и др. особенности
Полые гранулы	3	18–60	Прозрачные, бесцветные, состав близок к натроизвестковому кремнеземистым стеклам
Угольная часть	3	50–120	--
Плавленный полузаполненный гранулят	15	12–240	Гранулы неправильной формы, кремнеземистого состава
Кварц	4	6–30	Обломки неправильной формы
Кремнистые породы	10	40–60	Обломки и агрегаты неправильной формы, полуоплавленные
Плагиоклазы	10	30–60	Слабооплавленные обломки

Окончание табл. 6.

Фаза, минерал	Содержание, % масс.	Размеры, мкм	Форма и др. особенности
Полевые шпаты	8	10–20	Слабооплавленные обломки
Гипс, полугидраты гипса	1,5	15–20	Обломки неправильной формы
Глинистые минералы	1	6–30	Слабооплавленные обломки
Плавленный гранулят	2	6–100	Прозрачные бесцветные стекла состава $aK_2O_xNa_2O_xA1_2O_3 \cdot xSiO_2$
Карбонаты	0,5	60	Кальцит, доломит, магнезит
Рудные минералы	2	30–80	Полностью изменены и оплавлены
Черный магнитный плавленный гранулят	22	6–30	Оплавленные обломки, непрозрачные
Кристобалит и тридимит	15	120	Оплавленные зерна
Кварцевополевощпатные сростки с примесью руд	3	60–80	Оплавленные зерна, стекла железистые типа шпинелей

Проведены исследования по гидрохимическому вскрытию ванадий-содержащих промышленных отходов с использованием щелочно-земельной добавки и переводом  $V^{5+}$  в раствор. Компоненты шихты смешивали и гранулировали, проводили окислительный обжиг, затем измельчали и выщелачивали водой и  $H_2SO_4$ . Гидролитическое осаждение технического оксида ванадия (ТОВ) проводили в высокотемпературных газо-жидкостных струях [4, 5].

#### 7. Содержание ванадия в первичных частицах ЗШО Запорожской ТЭС

№ пробы	Размер частиц, мкм	Содержание V (в пересчете на $V_2O_5$ ), % масс.
1	<90	4,25
2	90–200	8,08
3	200–500	7,74
4	<90	6,93
5	90–200	6,06
6	>500	7,82

**Экспликация оборудования**

- 1 – бункер исходного V-содержащего шлама;
- 2, 5, 11, 14, 26 – питатели;
- 3, 17 – конвейеры;
- 4, 7, 10 – бункеры промежуточные;
- 12 – бегуны размольно-смесительные;
- 9 – барабан сушильный;
- 13 – бункер известняка;
- 15 – печь обжиговая;
- 16 – холодильник;
- 18, 22 – пропеллерные мешалки;
- 19, 20 – насосы пульповые;
- 21 – газоочистка;
- 22 – высокотемпературный струйный гидролизер;
- 23, 24 – вакуум-фильтры;
- 25, 26 – накопители ТОВ;
- 27 – печь плавильная;
- 28 – гранстол-холодильник;
- 29 – машина упаковочная.

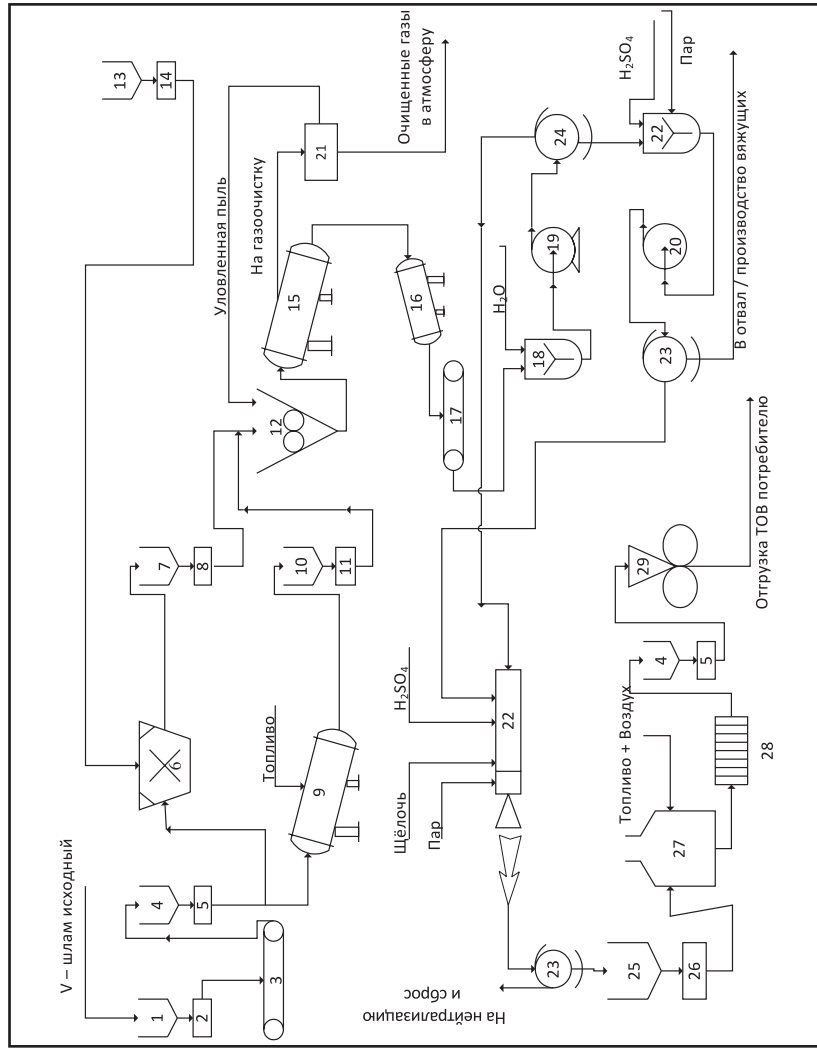


Рис. 9. Аппаратурно-технологическая схема получения ТОВ из нетрадиционного V-содержащего сырья

Анализ данных табл. 7 показывает, что содержание ванадия в исследуемых фракциях является практически одинаковым (4–8 %) и не зависит от гранулометрического состава ЗШО. При обжиге шихты происходит активное выделение летучих фракций галогенидов, оксогоалогенидов Me (Al, Fe, Ti и др.) и пыли. Двухстадийное выщелачивание шихты и высокотемпературный гидролиз растворов повышают степень перехода в раствор  $V^{5+}$  и выделения ТОВ, его чистоту, сокращают энергозатраты на реализацию процессов. Аналогичные работы выполнены для извлечения соединений ванадия из других видов техногенного сырья – отработанных ванадиевых катализаторов и др. [2–5].

При производительности установки по сырью 5000 т/год объем получаемого чистого  $V_2O_5$  составит 435 т/год. Для получения ТОВ, аналогичного по качеству выпускаемому АО «Ванадий–Тулачермет» (РФ), производительность установки составит 384,2 т/год ТОВ, а стоимость получаемого феррованадия – 3600 долл. за тонну чистого  $V_2O_5$  в нем.

Объем продаж ТОВ составит 1,384 млн долл./год. Ориентировочная стоимость основного технологического оборудования установки – 0,7–1 млн долл., эксплуатационные расходы – до 0,5 млн долл./год, дополнительное сырье и материалы – до 0,3 млн долл./год. Используемое оборудование – серийное.

На рис. 10 показан образец высокочистого ТОВ, полученного по разработанной авторами технологии.



Рис. 10. Образец высокочистого ТОВ, полученного по разработанной авторами технологии

1. Варламов Г. Б. Теплоенергетичні установки та екологічні аспекти виробництва енергії / Варламов Г. Б., Любчик Г. М., Малярєнко В. А. – К. : Політехніка, 2003. – 228 с.

2. *Касимов А. М.* Промышленные отходы. Проблемы и решения. Технологии и оборудование / *Касимов А. М., Семенов В. Т., Романовский А. А.* // Под ред. А. М. Касимова. – Х. : ХНАГХ. 2007. – 411 с.
3. Состав и свойства золы и шлака ТЭС : справ. пособие / *Пантелеев В. Г., Ларина Э. А., Мелентьев В. А. и др.* – Л. : Энергоатомиздат, 1985. – 288 с.
4. Управление опасными отходами: монография / *Касимов А. М., Товажнянский Л. Л., Тошинский В. И., Сталинский Д. В.* // Под ред. А.М. Касимова. – Х. : НТУ «ХПИ», 2009. – 500 с.
5. *Касимов А.М.* Управление промышленными отходами : В 2-х т. : Т. 2. Технологии обезвреживания и утилизации промышленных отходов : учеб. пособие. – Х. : РИП «Оригинал», 2000. – 308 с.

**Касимов О. М., Ковальов О. О. Васильев С. В.** ОЦІНКА ВПЛИВУ НА ГРУНТ ВІДХОДІВ ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ, ЩО ПРАЦЮЮТЬ НА ТВЕРДОМУ ПАЛИВІ

*Наведені об'єми утворення і накопичення золошлакових відходів в Україні, проаналізовані результати їх фазово-мінералогічного і хімічного складів. В результаті аналізу зроблені висновки і пропозиції щодо їх безпечній утилізації.*

**Ключові слова:** золошлаковідвал, утилізація, маловідходні технології, технологія добування ванадію.

**Kasimov O. M., Kovalev O. O. Vasiliev S. V.** ASSESSMENT OF WASTE THERMAL POWER ON THE ENVIRONMENT

*The volumes of education, accumulations of offcuts of ash and slag, are resulted in Ukraine, the results of their phase-mineralogical and chemical compositions are analysed. As a result of analysis conclusions and suggestions are done on their safe utilization.*

**Keywords:** Zero-emission technologies, place of ash and slag, technologists of utilization, technology of vanadium extraction.

УДК 66.074:66.097

**Г. Б. Кожемякин**, канд. техн. наук;

**К. В. Белоконов**, канд. техн. наук

(Запорожская государственная инженерная академия)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ПРОПАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

*Изучены интерметаллиды состава  $NiAl_3$ ,  $Ni_2Al_3$ ,  $NiAl$ . Показано, что наибольшей каталитической активностью обладает система  $NiAl_3$ . Активность такой системы определяется присутствием фазы металлического никеля, интерметаллид  $Ni_2Al_3$  выполняет роль каркаса.*

**Ключевые слова:** оксид углерода, углеводороды, интерметаллидные катализаторы, активность,  $Ni-Al$  сплавы.

Техногенными источниками загрязнения атмосферного воздуха оксидом углерода (СО) и углеводородами ( $C_mH_n$ ) являются теплоэлектростанции, двигатели внутреннего сгорания, предприятия химической, нефтехимической и металлургической отраслей промышленности. Химические и биологические свойства оксида углерода и углеводородов, а также их значительные объемы в газовых выбросах обуславливают повышенную экологическую опасность в районе объектов, где они образуются. Концентрация СО и  $C_mH_n$  в выбросах многих указанных источников не соответствует установленным нормативам газовых выбросов и служит фактором интенсивного ухудшения экологического состояния городской атмосферы. Загрязненный оксидом углерода и углеводородами воздух наносит значительный ущерб фауне, флоре и здоровью человека. Оксид углерода вызывает тяжелые токсикозы нервной системы, нарушает углеводный и фосфорный обмены, повышает опасность сердечно-сосудистых заболеваний. Углеводороды менее токсичны, но оказывают отрицательное действие на центральную нервную систему, провоцируют онкологические заболевания, могут способствовать развитию бронхиальной астмы.

Основная масса выбросов СО образуется при отжиге огнеупоров (до 5 кг/т продукции), при графитировании электродов (75 кг/т продукции), в содовом производстве. Оксид углерода выбрасывается в больших количествах с агломерационными (100-900 т/сут),