

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 66.097.3

И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ);

С. Е. Орехова, кандидат химических наук, доцент,
декан факультета химической технологии и техники (БГТУ);

И. И. Курило, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);

И. В. Бычек, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);

Е. В. Крышилович, аспирант (БГТУ)

ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ УТИЛИЗАЦИИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ В КАЧЕСТВЕ ТОПЛИВА МАЗУТ

Спрос на ванадий и его соединения в промышленности возрастает, соединения ванадия широко используются в различных отраслях промышленности. Выделение соединений ванадия из промышленных отходов рентабельнее их выделения из природного сырья. На территории Республики Беларусь источниками вторичного ванадийсодержащего сырья являются шламы ТЭЦ и отходы предприятий по производству серной кислоты. Проведен анализ образования и накопления ванадийсодержащих отходов на территории Республики Беларусь в последние годы. Показано, что разработка и реализация способов переработки указанных отходов позволит решить проблемы охраны окружающей среды и сохранить представленные в природе в незначительных количествах ценные вещества, которые могут быть использованы в промышленном производстве Республики Беларусь.

Demand for vanadium and its compounds increases. Vanadium connections are widely used in various industries. Extraction of vanadium connections from industrial wastes is more profitable their extraction from natural raw materials. In Belarus secondary sources of vanadium containing raw materials are thermal power station sludge and a waste of the enterprises sulfuric acid production. Analysis of vanadium containing wastes formation and accumulation in territory of Belarus for the last years has been carried out. It is shown, that development and realization of specified waste processing ways will allow solving problems of environmental protection and keeping the valuable substances presented in nature in insignificant quantities which can to be used in industrial production of Republic of Belarus.

Введение. В высокоразвитых странах Японии и Германии массовая доля перерабатываемых отходов по отношению к общему количеству достигает 98 и 95% соответственно. По неофициальным данным эта доля в Республике Беларусь составляет 35%. В разных производствах используются различные по распространенности в природе вещества в различных количествах. В идеальном случае утилизироваться должны все отходы производства, но в основном этого не наблюдается. С одной стороны, вывоз отходов в места хранения приводит к проблемам в области охраны окружающей среды, а, с другой, если в составе отходов присутствуют соединения редко встречающихся в природе элементов, происходят невосполнимые потери этих ценных веществ.

К редко встречающимся в природе в виде соединений элементов относится переходный

металл ванадий. Содержание ванадия в природе составляет 0,02 мас. %. Значительным источником соединений ванадия, широко используемых в различных отраслях промышленности и в медицине, являются промышленные ванадийсодержащие отходы. В области разработки способов утилизации ванадийсодержащих отходов ведется большое число исследований [1].

На территории Республики Беларусь к таким отходам относятся зольные остатки ТЭС, образующиеся при сжигании мазута, содержащие оксида ванадия (V) в которых по литературным данным в среднем составляет 15–20%; и отработанные ванадиевые катализаторы, содержащие 5–10 мас. % оксида ванадия (V). По данным, представленным РУП «Бел НИЦ «Экология», общий объем накопления ванадийсодержащих отходов ТЭС на территории Республики Беларусь на начало 2010 г. составлял

10 366,98 т, а объем образования этих отходов в 2009 г. – 53,27 т. Следует отметить, что приведенные результаты включают данные только тех предприятий, использующих мазут, которые в своих отчетах «показывают» наличие ванадийсодержащих отходов. На самом деле объемы образования указанных отходов больше, так как не все предприятия в своих отчетах сообщают об их наличии. Мазут в качестве топлива используется широко. Но на некоторых предприятиях – в качестве резервного топлива, т. е. его используют в случаях, когда отсутствуют основные для предприятия виды топлива, что приводит в некоторых случаях к невозможности отдельного сбора золы.

Основная часть. Ниже представлены диаграммы распределения объема образования и объема накопления ванадийсодержащих отходов по годам (рис. 1), полученные по данным отчетов предприятий, представленных в «Бел НИЦ «Экология», количество которых 9–10.

Как уже указывалось, на самом деле количество предприятий, использующих мазут, значительно больше.

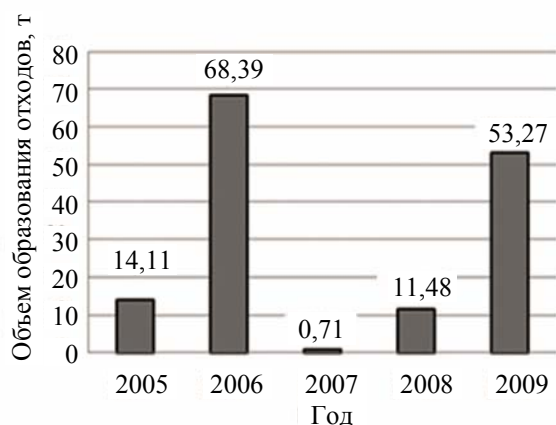
Ванадийсодержащие отходы ТЭС в Республике Беларусь не используются и в большинстве случаев не передаются на объекты захоронения, а хранятся на территориях предприятий. Количество образующихся отходов изменяется по годам вне определенной зависимости. Поэтому с точки зрения обеспечения сырьевыми ресурсами, более целесообразно оценить максимальные уровни образования по отдельным субъектам хозяйствования.

Максимальные объемы ванадийсодержащего шлама образуются на Минской теплоэлектроцентрали № 3 Минского республиканского унитарного предприятия «МинскЭнерго» (табл. 1).

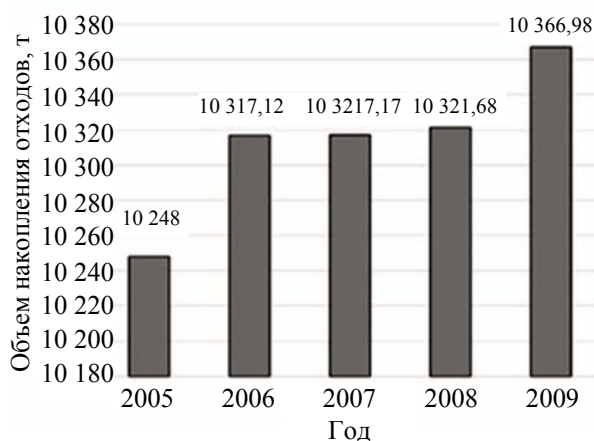
Как видно из представленных данных, ТЭЦ-3 (г. Минск) является производителем 75–80% от ежегодного объема отходов, показанных по статистике. Исключением стал 2006 г., когда большое количество отходов (54,5 т) было образовано на Витебской ТЭЦ. По этой причине для изучения химического состава отходов была выбрана ТЭЦ-3 как наиболее перспективный с точки зрения образования отходов объект. Особенностью отходов, образующихся на ТЭЦ, является их размещение на территории предприятия в специализированном накопителе с последующим добавлением туда извести в количестве, необходимом для нейтрализации кислотной составляющей раствора для промывки котлоагрегатов. Таким образом, шлам изначально сильно обводнен, отбор образцов его проводился с помощью лабораторного пробоотборника для отбора пробы воды. Место хранения отходов расположено под открытым небом, навесы и перекрытия создать невозможно по техническим причинам. Поэтому к объему воды от шлама добавляется вода от атмосферных осадков и таяния снега в весенний период.

Поскольку ванадийсодержащие отходы ТЭС помещают совместно с другими промышленными отходами в открытых шламохранилищах, долгосрочное хранение этих отходов приводит к их разбавлению и образованию растворов, содержание ванадия в которых не превышает 1 мас. %, что установлено с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV, оснащенного системой элементного анализа EDX JED-2201. Количество анализируемых проб каждого вида составляло не менее 20.

Исследовалась надосадочная жидкость из шламохранилища и осадок шламохранилища ТЭЦ-3. Надосадочный раствор выпаривали до выделения осадка. Пробы осадка высушивали при 40°C до воздушно-сухого состояния.



а



б

Рис. 1. Распределение объема образования (а) и накопления (б) ванадийсодержащих отходов по годам

Таблица 1

**Объем образования ванадийсодержащего шлама
на Минской теплоэлектростанции № 3**

Наименование категории	2005	2006	2007	2008	2009
Образование, т	11,69	12,43	0,39	109,05	41,48
Процент от общего объема	83	18	55	87,5	78

Таблица 2

Составы ванадийсодержащих промышленных отходов ТЭС

Вид отхода	Содержание элементов, мас. %													
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	V	Fe	Cu	Zn
Ванадийсодержащие шламы ТЭЦ-3 (г. Минск)	19,83	23,68	–	1,03	0,54	1,46	–	–	–	48,63	0,17	4,60	–	–
Надосадочная жидкость шламохранилища ТЭЦ-3 (г. Минск)	12,46	28,32	23,95	–	–	–	9,03	13,24	2,84	6,38	0,38	–	0,94	–
Ванадийсодержащие шламы РУП «БрестЭнерго» филиал «Березовская ГРЭС» (г. Белоозерск)	10,08	37,74	–	4,11	0,49	9,69	0,40	–	–	14,19	1,21	22,10	–	–
Водная вытяжка ванадийсодержащих шламов РУП «БрестЭнерго» филиал «Березовская ГРЭС» (г. Белоозерск)	4,88	39,22	8,29	3,61	–	11,23	8,27	1,22	1,20	19,12	0,25	0,88	0,78	1,05

Таблица 3

**Составы ванадийсодержащих промышленных отходов
КУП «Витебский кондитерский комбинат «Витьба» (г. Полоцк)**

Вид отхода	Содержание элементов, мас. %														
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	V	Fe	Cu	Zn	Ni
Зола от сжигания мазута	20,92	34,05	–	0,57	0,99	1,97	12,92	19,02	–	19,02	1,77	7,79	–	–	–
Зола от сжигания мазута (обогащенная)	6,46	33,84	0,17	0,54	0,90	2,25	17,22	–	0,63	24,76	2,94	6,96	0,52	1,74	1,08

Определены также усредненные составы ванадийсодержащих шламов РУП «БрестЭнерго» филиал «Березовская ГРЭС» (г. Белоозерск) и водной вытяжки ванадийсодержащих шламов этого же предприятия. Результаты определения методом EDX представлены в табл. 2.

Выявление крупных субъектов хозяйствования, которые бы имели в составе образующихся отходов ванадийсодержащий шлак, по указанным выше причинам оказалось затруднительным, к настоящему времени удалось получить образцы золы от сжигания мазута только на одном предприятии КУП «Витебский кондитерский комбинат «Витьба» (г. Полоцк), которое использует в качестве топлива мазут. Результаты определения элементного состава, полученные методом EDX, приведены в табл. 3.

Как видно из представленных данных, общее количество накопленных ванадийсодержащих шламов на территории Республики Беларусь значительно. Если считать даже, что в

составе «разбавленного» шлама содержится до 1% ванадийсодержащих соединений, то общий их объем составляет 103 т. Все это количество хранится в ненадлежащих условиях и является серьезным источником загрязнения окружающей среды.

Другим значительным источником ванадийсодержащих соединений являются отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК), которые накапливаются на предприятиях, производящих серную кислоту. Только на предприятии «Гродно Азот» годовая потребность в катализаторах составляет 100 т в год. Ежегодно 20% от указанного количества катализатора подлежит замене. На предприятии отходы не перерабатываются, а по мере их накопления складываются и вывозятся в Российскую Федерацию на переработку за счет предприятия.

К настоящему времени нами разработан гидрометаллургический метод переработки ОВК [2, 3], позволяющий выделять до 95 мас. % соединений ванадия из них (рис. 2).



Рис. 2. Схема переработки ВПК

При разработке метода переработки ВПК определена возможность использования электрохимического метода [4] для комплексной переработки ВПК. Использование указанных методов позволяет:

- совместить стадии первичного и восстановительного выщелачивания, катодное выщелачивание дает возможность увеличить степень извлечения соединений ванадия до 95% в пересчете на ванадий, при этом общая потеря массы ВПК за счет растворения увеличивается на 15–20% по сравнению с гидролитическим методом;
- исключить стадию предварительного измельчения ВПК и проводить процесс катодного выщелачивания непосредственно из гранулированных отходов;
- интенсифицировать процесс окисления предгидролизных отходов за счет окисления V (III–IV) до V (V), благодаря чему исключается дополнительный расход реагентов по сравнению с химическим окислением.

При разработке метода переработки ВПК параллельно определяли возможные области применения непосредственно отходов производства и продуктов их переработки [5]. Установлено, что и те, и другие могут быть использованы в промышленности Республики Беларусь.

С использованием твердых остатков (ТО) ВПК, полученных после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов, разработана серия десяти составов глазурных стекол, имеющих широкий диапазон компонентов. Установлено, что ТО могут быть использованы для производства декоративного стекла, имеющего равномерный блеск по всей по-

верхности, глазурные покрытия с хорошей кроющей способностью и различными оттенками серого цвета. Определено также, что выделенные из производственных отходов соединения ванадия могут быть использованы для производства красок [6].

Как следует из представленных данных, реализация предлагаемого способа переработки ВПК позволяет комплексно переработать промышленные отходы и эффективно их использовать в промышленности Республики Беларусь.

Заключение. Анализ масштабов накопления отходов предприятий, использующих в качестве топлива мазут, и установление составов золы различных предприятий, содержащей ванадий, позволяют считать разработку способов переработки таких промышленных отходов, также как и переработку ВПК, безусловно, перспективной. Переработка указанных отходов одновременно позволит решить задачу импортозамещения ванадийсодержащих соединений в различных областях промышленности Республики Беларусь (керамическая, стекольная, производство ЛКМ, металлургическая и др.), а также исключить попадание ванадийсодержащих соединений, относящихся ко второму классу опасности, в окружающую среду. Основной проблемой разработки методов переработки является выявление источников производства отходов и правильная организация их хранения. Для решения указанной задачи необходимо привлечение внимания к проблеме утилизации ванадийсодержащих отходов как служб, ответственных за рациональное использование промышленных отходов, так и общественности.

Литература

1. Зайцев, А. Н. Переработка и утилизация энергетических станций / А. Н. Зайцев, М. В. Русякова // Общие вопросы электроэнергетики. – 2001. – № 9. – С. 21–24.
2. Восстановление ванадийсодержащих соединений в растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. М. Жарский [и др.] // Труды БГТУ. – 2011. – № 3: Химия и технология неорганич. в-в. – С. 3–7.
3. Крышилович, Е. В. Оптимизация процессов выделения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов / Е. В. Крышилович, С. Е. Орехова, И. И. Курило // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 3. – С. 32–36.
4. Анодные и катодные процессы при выделении V_2O_5 из ванадийсодержащих электролитов / И. М. Жарский [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск, 2011. – Вып. 7. – С. 50–57.
5. Радченко, С. Л. Получение глазурных покрытий на основе отработанных ванадиевых катализаторов / С. Л. Радченко, Ю. С. Радченко, С. Е. Орехова // Стекло и керамика. – 2009. – № 4. – С. 29–31.
6. Орехова, С. Е. Использование оксида ванадия, выделенного из отработанного катализатора сернокислотного производства, в составах лакокрасочных материалов / С. Е. Орехова, В. И. Шатило, Н. Р. Прокопчук // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тез. докл. XXIII Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–29 окт. 2010 г. – Минск, 2010. – С. 88.

Поступила 05.03.2012