

В.І. Кашковський¹, В.О. Євдокименко¹, Д.С. Каменських¹, Т.В. Ткаченко¹, В.В. Вахрін²

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, вул. Мурманська, 1, Київ-94, МСП-660, 02660, Україна,
тел. +380 44 558 5388, факс +380 44 573 2552, kash-vik@yandex.ua

² ТОВ «Полікрystal», вул. Проф. Підвисоцького, 10/10, офіс 60, Київ, 01103, Україна

ЗОЛЬНІ ТА ЗОЛОШЛАКОВІ ВІДХОДИ ЯК БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНА СИРОВИНА



Роботу присвячено розробці способів ефективного використання потенціалу зольних і золошлакових відходів, зокрема для фіксації комунальних осадів (сири та зброжені осадки, надлишкові мули, депоновані осадки), для одержання аморфного високочистого діоксиду кремнію та для очищення зворотної надмулової води станцій аерації.

Ключові слова: зола, золошлак, водовіддача, фіксація, сорбція, аморфний кремнезем.

Золошлакові відходи (ЗШВ) від спалювання на теплових станціях твердих видів палива (вугілля, горючі сланці, торф) відносять до найбільш багатотонажних промислових відходів. Орієнтовно, теплоелектростанція (ТЕС) потужністю 1 млн. кВт за добу роботи спалює 10000 т вугілля, виділяючи при цьому, біля 1000 т шлаку та золи.

Займаючи величезні площі, вони є джерелом забруднення оточуючого середовища, небезпечні для здоров'я населення, становлять загрозу рослинному та тваринному світу. Разом з тим, за хімічним і мінералогічним складом вони багато в чому ідентичні природним мінеральним матеріалам та можуть стати перспективним джерелом сировини. Так, вміст заліза у магнітному концентраті золошлаку є значно вищим, аніж у видобутій природній руді [1]. Це означає, що з них можна одержувати тисячі тонн концентрату заліза для металургійної промисловості, вартість якого значно нижче концентрату руди. Найбільше поширення золошлакові відходи знайшли як добавки

та наповнювачі у виробництві широкого спектру будівельних матеріалів: цементу, бетонів, розчинів, цегли, портландцементу і т. д. Магнетитові мікрокульки, які входять до складу золувих відходів, знаходять застосування у виробництві барвників; як наповнювач бетонів, здатних екранувати електромагнітне випромінювання; у порошковій металургії тощо [1].

За розміром часток золошлакові відходи прийнято ділити на золу і шлаки. Відходи фракції понад 0,25 мм відносять до шлаків, а меншої – до золи. При видаленні дрібної та легкої фракцій, які виносяться димовими газами на електрофільтри-уловлювачі, отримують так звану золу-виносу, яка має унікальні адсорбційні та в'язучі властивості.

Зрозуміло, що властивості ЗШВ значною мірою залежать від мінерального складу палива та способу його спалювання, а утворені продукти будуть суттєво відрізнятися за вмістом і співвідношенням основних компонентів. Підтвердженням цьому є узагальнені в літературі результати складу золи різного походження [2].

У таблиці 1 наведено хімічний склад різної золи, а в таблиці 2 – вміст мікроелементів у золі-виносу Трипільської ТЕС.

Таблиця 1

Хімічний склад різних зразків золи

Найменування компонентів	Вміст, %			
	Узагальнені результати	Зола Трипільської ТЕС*		
SiO ₂	37–63	66,3	64,9	65,8
Al ₂ O ₃	9–37	5,3	5,1	5,1
Fe ₂ O ₃	4–17	–	0,2	0,5
TiO ₂	–	0,4	0,1	0,15
CaO	1–32	10,7	12,8	10,9
MgO	0,1–5	1,4	1,5	1,4
SO ₃	0,05–2,5	2,6	2,2	2,4
Na ₂ O + K ₂ O	0,5–5	4,8	5,1	5,0
Інші	Немає даних	8,7	8,1	8,75

* Три різних зразка, відібраних протягом місяця та проаналізованих методом рентгенофлуоресцентного аналізу за допомогою спектрометра «EXPERT 3L».

Таблиця 2

Вміст мікроелементів у золі-виносу Трипільської ТЕС

Елемент	Вміст (ppm)	Елемент	Вміст (ppm)	Елемент	Вміст (ppm)	Елемент	Вміст (ppm)
Мікросфера				Магнітна фракція золи			
Ba	325	Ga	6,5	Ba	710	Ga	18
Be	1,6	Cr	95	Be	7,9	Cr	237
Pb	52	Ni	39	Pb	44	Ni	174
Sn	2,5	Bi	<1,5	Sn	5,9	Bi	< 1,5
Ti	3517	Co	7,2	Ti	5817	Co	60
W	<3	Mo	2,4	W	Не визн.	Mo	6,7
Mn	73	V	151	Mn	2663	V	187
Nb	17	Cu	95	Nb	23	Cu	145
Zn	54	Sr	200	Zn	162	Sr	Не визн.
Zr	266	Ge	1,4	Zr	<50	Ge	20
Ag	0,32	Sc	12	Ag	0,03	Sc	36
Cd	<0,5	Au	<10	Cd	<0,05	Au	< 10
Y	10	U	<50	Y	Не визн.	U	< 50
Yb	1	Li	48	Yb	Не визн.	Li	58
La	21	As	<50	La	Не визн.	As	< 50
P	100	Sb	<20	P	300	Sb	< 20
Всього: ~5223 ppm = ~0,5 %				Всього: ~10856 ppm = ~1 %			

Видно, що золи, які утворюються при спалюванні різного вугілля, суттєво відрізняються за складом мінеральної частини — співвідношенням основних елементів: кремнію, алюмінію, заліза, титану, кальцію, магнію, натрію та

калію (табл. 1). Загальний вміст мікроелементів у золі ТЕС складає більше 0,5 % для мікросфери та більше 1 % для магнітної фракції.

Зола-виносу більш однорідна за складом і властивостями порівняно із золою відвалу,

тому вона є привабливішою для виготовлення бетону. Її також широко застосовують як добавку для зниження витрат цементу та тепловідлення у виробках для гідротехнічних споруд, замінюючи частину цементу золою, а також у тих випадках, коли потрібна менша витрата цементу, ніж мінімально допустима для одержання щільного бетону. Знайшли вони застосування і для створення штучних пористих заповнювачів – аглопоритового і зольного гравію, а також в якості коригувальних добавок, що дозволяють зменшити, а в окремих випадках виключити, витрати технологічного палива, що вводиться в шихту. Золи діють одночасно на вигоряючі добавки внаслідок наявності в них коксового залишку, а також знижують пластичність, повітряну та вогневу усадку глини.

Авторами [3, 4] розроблено й апробовано в лабораторних і напівпромислових умовах принципову схему переробки золошлакових відходів і повної їхньої утилізації. Як результат, при переробці 100 тис. т відходів можна отримати 10–12 тис. т вторинного вугілля, 1,5–2 тис. т залізородного концентрату, 20–60 кг золота, 60–80 тис. т будівельного матеріалу (інертна маса).

Суть принципово відмінної від наведених вище пропозиції описано в роботі [5]. Існує система золівдвалів з озерами освітленої води, які не екрановані, а, отже, можуть мати контакт з ґрунтовими водами, над потоком яких знаходяться певні емісійні об'єкти (шламові поля електрохімічного комбінату, відстійники та полігони нафтохімічного комбінату, інші полігони та шламонакопичувачі різного призначення). Кожне джерело вносить свої забруднення в загальний потік ґрунтових вод. Особливістю золівдвалів є те, що вони відносно зовнішнього впливу виконують одночасно роль лужних, відновних і сорбційних бар'єрів. А це означає, що ґрунтовий потік, проходячи через шар золошлаку, очищається від багатьох забруднень при суттєвій демінералізації [5]. Опираючись на більш як сорокарічну

взаємодію золівдвалу ТЕС із забрудненим транзитним потоком, автори [5] зробили висновки, що бар'єрні властивості золи очевидні, а її питома сорбційна ємність величезна. Це відкриває широкі перспективи використання золи як адсорбенту, особливо для токсичних стоків.

Унікальні властивості золи-виносу були відмічені при проведенні досліджень щодо утилізації фільтрату (концентрату) полігону № 5 київського звалища твердих побутових відходів (ТПВ), а також при очищенні модельних і реальних стічних вод різного складу та походження. Було показано, що механічна суміш золи і, наприклад, концентрату (продукту, отриманого після очищення фільтрату системою зворотного осмосу) призводить до утворення твердого, практично водонерозчинного матеріалу. Застосування золи як адсорбенту, дозволяє на модельній системі забезпечити наступні ступені вилучення важких металів, % мас.: Fe – 97,6; Cu – 98,3; Cr (III) – 98,7; Zn – 92,4; Mn – 97,2; Pb – 96,3. Високий рівень очищення спостерігається і на реальних промислових стічних водах [6, 7].

При дослідженні можливості реагентного очищення фільтрату полігону № 5 звалища ТПВ було підібрано рецептуру (без урахувань витрат на процес очищення), яка дозволила перевести в осад переважну кількість забруднень. Запропонований порядок введення реагентів, а також оптимізація умов очищення фільтрату, дозволяють одержувати осад, який знаходиться практично у фіксованому стані. Це досить цікавий практичний результат, який свідчить про можливість застосовувати золу-виносу як в'язучий реагент, а, значить, одержувати в процесі очищення стічних вод осад зі зниженою токсичністю, який значно простіше відділити від рідкої фази.

Для інтенсифікації процесу зневоднення використовують різноманітні механічні прийоми: вакуум-фільтрацію, фільтрпресування, центрифугування, контейнерне зневоднення і т.д., а також термічне просушування та спалю-

Таблиця 3

Вплив золи-виносу ТЕС на ступінь зневоднення осадів методом вакуумної фільтрації та центрифугування

Реагенти, використані при очищенні фільтрату *			Спосіб зневоднення осаду	Вологість осаду, %
вапно, г	сульфат алюмінію **, мл	зола-виносу, г		
5	25	—	I	64
5	25	—	II	61
5	25	10	I	47
5	25	10	II	54

Примітка. I – вакуумна фільтрація; II – центрифугування; * об'єм фільтрату – 500 мл, ** 5 %-ий розчин.

вання. Виявилось, що можна досягти зменшення об'ємів осадів при очищенні стічних вод, застосувавши в'язучі властивості золи-виносу ТЕС до водопоглинання, що забезпечує суттєве прискорення процесу седиментаційного осадження твердої фази з помітним зменшенням вихідного об'єму осаду.

У таблиці 3 показано вплив золи-виносу ТЕС на ступінь зневоднення осадів методом вакуумної фільтрації та центрифугування. Видно, що додавання золи-виносу в стічну воду при її реагентному очищенні призводить до суттєвого збільшення ступеню зневоднення утворених осадів. Так, при вакуумній фільтрації осаду (залишковий вакуум складає 0,7 кг/см²) його вологість знижується з 63,7 до 46,6 %. Значно виражений вплив золи-виносу і у випадку зневоднення осаду центрифугуванням (5000 обертів/хвилину), де зниження вологості складає 6,9 %.

Метою роботи є формування підходів щодо раціонального використання потенціалу зольних відходів ТЕС в процесах очищення стічних вод і зневоднення осадів різної природи. Окрім того, вони є вихідним матеріалом для одержання оксидів, зокрема, діоксиду кремнію високого ступеня чистоти.

Унікальні властивості золи-виносу ТЕС покладено в основу низки технічних рішень: додаткове зневоднення сирих, зброджених осадів та залишкового активного мулу, а також осадів, утворених при реагентному очищенні стічних вод; очищення промислових стічних вод від важких металів, органічних забруднень та механічних зважених частинок; одержання аморфного діоксиду кремнію високого ступеня чистоти.

**ЗАСТОСУВАННЯ ЗОЛИ-ВИНОСУ
ДЛЯ ФІКСАЦІЇ КОМУНАЛЬНИХ ОСАДІВ
(СИРІ ТА ЗБРОДЖЕНІ ОСАДИ, НАДЛИШКОВІ МУЛИ)**

Сирі та зброжені осадки міських стічних вод при вологості 90 % – це рідка текуча маса; при 86–90 % має консистенцію сметани, при 82–86 % – схожі на рідке болото, а при 82 % і нижче – мають вигляд злегка вологої землі. Активний надлишковий мул вже при вологості 88–91 % виглядає як сметана, а при 85–87 % і нижче схожий на вологу землю. Елементний склад сухої речовини сирих осадів і активного мулу коливається в широких межах (табл. 4).

Сирі осадки є драглистою суспензією сірого або світло-коричневого, а при загниванні темно-сірого або чорного кольору, середньої вологості 93,8–95 % після відстоювання у первинних відстійниках. Вологість зброджених в метантенках осадів, які більш однорідні за структурою, складає 97 %, в двохступневих метантенках та освітлювачах-перегнивачах –

Таблиця 4

Елементний склад сухої речовини сирих осадів та активного мулу

Елемент	% маси сухої речовини осаду	
	сирий осад	активний мул
C	35–88	44–76
H	5–9	5–8
S	0–3	1–3
N	2–8	3–10
O	8–35	13–43

93 %, а в аеробних стабілізаторах-ущільнювачах – 95–98 %. Активний мул є суспензією, що містить аморфні пластівці, які включають аеробні бактерії та найпростіші мікроорганізми з дрібними й адсорбованими забрудненнями. При зберіганні та ущільненні він швидко загниває. Вологість активного мулу, що вивантажується з вторинних відстійників після аеротенків, становить 99,2–99,7 %, а після біофільтрів – 96,0–96,5 %. Після ущільнення в апаратах вертикального типу вологість активного мулу складає 99,2–99,7 %, а у пристроях радіального типу – 97 % [8].

У таблиці 5 наведено результати щодо впливу реагентів різної природи на процес водовіддачі сирого осаду Бортницької станції аерації (БСА). Для досліджень було взято по 500 мл сирого осаду вологістю 98,7 %. Флокулянт «Praestol 859BS» готували у вигляді 0,25 %-го водного розчину, а залізо-титановмісний коагулянт – як 20%-й розчин і застосовували при дозах 1:100 та 1:50 відповідно. Найефективнішим виявився залізо-титановмісний коагулянт, який забезпечує видалення 61,9 % вологи сирого осаду, тобто з системи, де досить важко відділити воду від твердої фази.

У таблиці 6 показано вплив золи-виносу ТЕС на ступінь зневоднення сирих осадів ме-

тодом центрифугування: у всіх випадках додавання до осаду золи-виносу ТЕС забезпечує додаткове зниження ступеню вологості в середньому на 3 %. Це є досить суттєвим зни-

Таблиця 6

Вплив золи-виносу ТЕС на ступінь зневоднення сирих осадів методом центрифугування

Реагенти, використані при очищенні сирого осаду *	Умови проведення зневоднення	Вологість осаду, %
Флокулянт «Praestol 859BS»	Без золи	71
	5 г золи	68
	10 г золи	67
Залізо-титановмісний коагулянт	Без золи	62
	5 г золи	60
	10 г золи	58
Флокулянт типу «Сибфлок» (на основі поліетиленоксиду)	Без золи	85
	5 г золи	83
	10 г золи	81
Сизол-2500 коагулянт-флокулянт	Без золи	80
	5 г золи	78
	10 г золи	76

* У всіх варіантах до 500 мл сирого осаду вологістю 99 % додавали 5 г вапна негашеного. Готові зразки обробляли центрифугою при 5000 об/хв протягом 10 хв.

Таблиця 7

Вплив золи-виносу ТЕС на ступінь зневоднення зброджених осадів методом центрифугування

Реагенти, використані при очищенні сирого осаду *	Умови проведення зневоднення	Вологість осаду, %
Флокулянт «Praestol 859BS»	Без золи	65
	5 г золи	65
	10 г золи	64
Залізо-титановмісний коагулянт	Без золи	60
	5 г золи	60
	10 г золи	59
Флокулянт типу «Сибфлок» (на основі поліетиленоксиду)	Без золи	85
	5 г золи	84
	10 г золи	84
Сизол-2500 коагулянт-флокулянт	Без золи	78
	5 г золи	77
	10 г золи	77

* Для досліджень взято по 500 мл збродженого осаду вологістю 95 %.

Таблиця 5

Вплив реагентів різної природи на процес водовіддачі сирого осаду БСА

Реагент	Об'єм виділеної вологи, мл		Водовіддача, %
	0,5 год.	1,0 год.	
Вихідний осад	17	38	8
Флокулянт «Praestol 859BS»	82	140	28
Залізо-титановмісний коагулянт	261	310	62
Флокулянт типу «Сибфлок» (на основі поліетиленоксиду)	34	70	14
«Сизол-2500» коагулянт-флокулянт	57	95	19

женням, якщо екстраполювати його на ті величезні об'єми, які щодоби скидаються на мулові майданчики. При цьому приріст мінеральної складової за рахунок доданої золи незначний і складає, згідно лабораторних даних, 1–2 %.

Ефективним виявилось застосування золи-виносу ТЕС для зневоднення зброджених осадів та надлишкового активного мулу. Застосування реагентного методу для зброджених осадів як самостійно, так і в поєднанні із золю-виносу ТЕС, також має позитивний ефект, хоча він виражений не так помітно, як для сирих осадів (табл. 7).

ЗАСТОСУВАННЯ ЗОЛИ-ВИНОСУ ДЛЯ ФІКСАЦІЇ ДЕПОНОВАНИХ ОСАДІВ

На сьогодні основним способом поводження з осадами стічних вод є їхнє депонування на мулових майданчиках. І хоча проблемі осадів присвячено чимало досліджень, ситуація з осадами стічних вод близька до катастрофічної.

Бортницька станція аерації є одним із класичних прикладів того стану, у якому знаходиться переважна більшість очисних споруд. Щодоби на БСА надходять стічні води в об'ємах близько 900 тис. м³, в яких міститься

біля 12 000 т мулового осаду при вологості 98 %, який зрештою потрапляє на мулові майданчики. Загальна площа таких майданчиків становить 272 га. В реальності вони вже заповнені, тому термін їх експлуатації подовжують шляхом нарощування обмежувальних дамб, що, звичайно, не може тривати нескінченно. Одним із варіантів відтермінування існуючої загрози прориву загороджувальних дамб може бути фіксація депонованих осадів.

З метою перевірки ефективності мінерального в'язучого для фіксації золи осадів БСА використано магнезійний цемент. Міцність на стиснення виготовлених зразків через дві доби після витримки їх за кімнатної температури становить 200–210 кг/см².

Водостійкість отриманих зразків оцінювали за зміною питомої електропровідності елюатів, одержаних після витримки зразків фіксований час під шаром дистильованої води (табл. 8). Проаналізувавши результати, можна стверджувати про досить високу стабільність зразку під впливом води, принаймні, протягом трьох місяців проведення спостережень.

Наступний варіант передбачав застосування депонованого осаду вологістю 96 %, відібраного з глибини 1 м, і золи-виносу Трипільської ТЕС. Досліджено різні співвідношення «зола-осад», порядок їхнього змішування, час витримки готової суміші. В таблиці 8 наведено вологостійкість зразків, отриманих за оптимальних умов із застосуванням золи-виносу Трипільської ТЕС. Видно, що ця характеристика не поступається такій же для зразків, одержаних із застосуванням магнезійного цементу при суттєво вищій вартості застосованих в'язучих реагентів.

Таким чином, золіві відходи, і, насамперед, золу-виносу, одержані на ТЕС, слід розглядати не як техногенні відходи, а як матеріали, зокрема, в'язучі або сорбенти, за допомогою яких можна вирішувати низку практичних питань.

Проведено цикл досліджень з очищення стічних вод коксохімічного виробництва «Фе-

Таблиця 8

Водостійкість зразку, отриманого із застосуванням магнезійного цементу (осад:цемент = 1 : 4) та золи-виносу Трипільської ТЕС (осад : зола = 1 : 4)

Час витримки		Питома електропровідність, Ом • см ⁻¹ (10 ⁻⁶)	
магнезійний цемент	зола-виносу	магнезійний цемент	зола-виносу
1 тиждень	1 тиждень	3,47	17,35
2 тижні	2 тижні	14,82	17,98
1 місяць	1 місяць	13,70	18,22
2 місяці	2 місяці	14,70	22,80
3 місяці	3 місяці	35,46	23,19
Дистильована вода		1,46	
Водопровідна вода		38,00	

нольний завод», які розглядаються як альтернативні джерела водопостачання для поновлення оборотного охолоджуючого циклу та водопідготовки теплосилового цеху заводу. Безпосередньо перед адсорбційним очищенням стічну воду обробляли 6,5%-ним розчином коагулянту – флокулянту типу «Сизол» із розрахунку 3 мл реагенту на 1 л стоків. Таку ж попередню обробку проводили на модельному розчині з вмістом фенолу 30 мг/л. Утворений осад відфільтровували. Адсорбент вагою 1 г розміщували в колби з очищеними від механічних домішок стоками (250 мл). Колби безперервно струщували протягом 10–120 хвилин. Після відділення адсорбенту воду аналізували на вміст фенолу за методикою [9]. Результати, одержані на модельному розчині, наведено на рисунку 1. У варіанті промислових стічних вод коксохімічного виробництва «Фенольний завод» після кожного дослідження в очищеній воді оцінювали кількість залишкового фенолу (табл. 9).

З даних, наведених на рисунку 1, видно, що для всіх зразків адсорбентів в перші 20–40 хвилин швидкість адсорбції фенолу висока та в подальшому знижується зі збільшенням часу їх контакту із стоками. Найвища початкова швид-

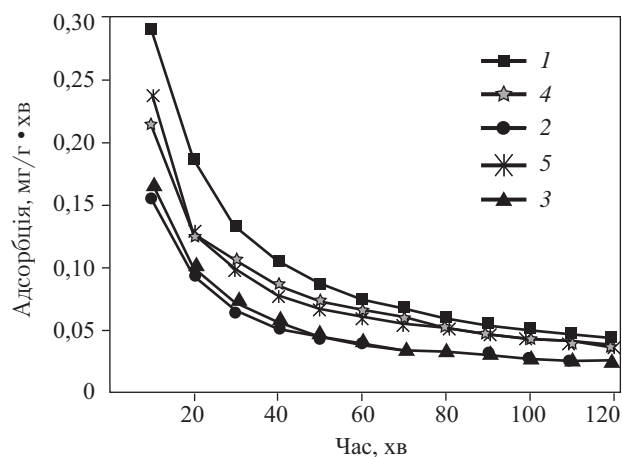


Рис. 1. Кінетика адсорбції фенолу різними адсорбентами: 1 – БАУ ГОСТ 6217-74; 2 – зола Трипільської ТЕС після електрофільтрів (далі зола), 3 – золошлак Трипільської ТЕС, 4 – механічна суміш: вугілля активоване типу БАУ (50 %) + золошлак Трипільської ТЕС (50 %), 5 – механічна суміш: вугілля активоване типу БАВ (50 %) + зола (50 %)

кість адсорбції відмічена для активованого вугілля типу БАВ (березове активоване вугілля), дещо нижчою вона є для зразків 4 і 5 та значно нижча – для зразків 2 і 3. В подальшому ця різниця нівелюється і, наприклад, при двогодинному контакті швидкість адсорбції фенолу практично однакова для всіх зразків.

У випадку промислових стічних вод з вмістом фенолу 1 мг/л найкраще очищення спостерігається теж на активованому вугіллі (табл. 9), хоча й на зразках 4 та 5 досягнуто досить високу ступінь видалення – 84 і 85 % відповідно. Слід відмітити, що інтенсивність очищення на зразку 4 дещо вища. Загалом можна констатувати, що змішані зразки (4 і 5) дещо поступаються активованому вугіллю типу БАВ. Однак, враховуючи те, що 50 % їхнього складу належить відходам виробництва, такі матеріали мають значні цінові переваги та можуть використовуватися для знефенолення промислових стічних вод.

Проблема очищення стічних вод від важких металів має велике значення. Основними методами, які здебільшого використовують при

Таблиця 9

Очищення стічних промислових вод від фенолу різними сорбентами

Час контакту, хв	Залишковий вміст фенолу, мг/л		
	БАВ	Зразок 4	Зразок 3
	Вміст фенолу 1 мг/л		
10	0,11	0,24	0,36
20	0,05	0,19	0,28
30	0,03	0,17	0,23
40	0,03	0,15	0,19
50	0,03	0,15	0,16
60	0,03	0,15	0,16
70	0,03	0,15	0,16
Ступінь видалення фенолу, %	97	85	84

Таблиця 10

Очищення модельних розчинів і стічних вод
від важких металів за допомогою золи-виносу
Трипільської ТЕС

Метали	Вміст металів в розчині до очищення, мг/л	Вміст металів в розчині після очищення, мг/л	Ступінь очищення, %
<i>Модельні розчини</i>			
Залізо	10	0,24	97,6
Хром (III)	10	0,13	98,7
Мідь	10	0,17	98,3
Свинець	10	0,37	96,3
Марганець	10	0,28	97,2
Цинк	10	0,76	92,4
<i>Стічні води Северодонецького «Об'єднання Азот»</i>			
Мідь	17,5	0,47	97,3
Залізо	0,25	0,009	96,4
Ванадій	1,2	Не визначали	—
<i>Фільтрат полігону № 5</i>			
Залізо	136,0	1,1	99,2
Хром (III)	0,2	0,003	98,5
Мідь	1,42	0,004	99,7
Свинець	0,29	0,283	97,6
Марганець	4,83	0,05	99,0
Цинк	12,1	0,17	98,6

вирішенні цієї проблеми, є: одержання осаду, екстракція, дистиляція, іонний обмін. Ці методи, як правило, багатостадійні, вартісні та потребують громіздкого обладнання.

Сорбційні методи очищення могли б займати чільне положення при умові використання дешевих та ефективних адсорбентів, виготовлених на основі доступної мінеральної, а також відновлювальної органічної сировини рослинного походження, що за умови їхньої значної ефективності означало б близьку перспективу створення високопродуктивних технологій очищення стічних вод від важких металів. Особливо актуальним це є для підприємств чорної та кольорової металургії, гірсько-рудної та хімічної промисловості, які є основними постачальниками таких забруднень в довкілля.

Проведено попередні дослідження оцінки ефективності золи-виносу Трипільської ТЕС для видалення важких металів. За об'єкти досліджень було використано реальні стічні води Северодонецького державного виробничого підприємства «Об'єднання Азот» (далі Северодонецьке «Об'єднання Азот»), продукт розкладання органічної частини твердих побутових відходів міського звалища — фільтрат (полігон № 5, м. Київ), а також модельні розчини.

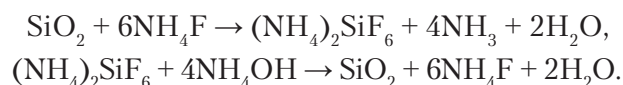
Сорбційну здатність золи-виносу оцінювали статичним методом. Наважку сорбенту (10 г) вводили в 100 мл відповідного розчину з відомим вмістом металів. Після витримування при безперервному слабкому перемішуванні протягом 1 год розчин відділяли від золи-виносу та визначали в ньому рівноважну концентрацію кожного з металів.

Одержані результати, наведені в таблиці 10, свідчать про високу ефективність золи-виносу при очищенні стоків від важких металів.

**ОДЕРЖАННЯ АМОΡФНОГО
ВИСОКОЧИСТОГО ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ
ІЗ ЗОЛОВИХ ЗАЛИШКІВ ТЕС**

Для виділення діоксиду кремнію з відходів використано фторидну технологію, яка дозволяє повертати в технологічний цикл вихідні реагенти, що робить її екологічно та економічно ефективною. В якості фторуєчого агента взято NH_4F , який є відходом фторидних виробництв, у тому числі алюмінію та пластмас. Фторид амонію при нормальних умовах являє собою неагресивну, тверду, кристалічну речовину. У розплавленому вигляді він є більш енергійним фторуєчим реагентом порівняно з газоподібним фтороводнем.

У результаті взаємодії фториду амонію з оксидом кремнію утворюється гексафторсилікат амонію, який при розчиненні в аміачній воді утворює діоксид кремнію:



Існує досить багато повідомлень стосовно фторидної технології одержання діоксиду кремнію із кремнійвмісної сировини. Детально проаналізувавши їх, виявлено низку недоречностей, протиріч та відверто неправдивої інформації (наприклад, стосовно стійкості нікелевого покриття обладнання у середовищі фториду амонію). Для відтворення реальної ситуації було проведено систематичні дослідження, які, зрештою, окреслили наступні основні стадії оптимізованого процесу: розмелення вихідної кремнійвмісної сировини, її сушіння та магнітна сепарація (за необхідності); підготовка суміші «фторид амоній—кремнійвмісна сировина» та її подача на стадію фторування; фторування; пірогідроліз; сублімування; одержання аморфного кремнезему; центрифугування утвореної на попередній стадії суміші; ультразвукова промивка відцентрифугованої маси; повторне центрифугування; сушка цільового продукту; пакування цільового продукту або подача його на лінію одержання полікристалічного кремнію. Були підібрано оптимальні умови проведення кожної із означених стадій, що дозволило створити виважене технічне рішення, одержати аморфний діоксид кремнію чистотою 99,995–99,999 %, напрацювати вихідні дані для створення конструкторської та проектної документації і розпочати будівництво дослідно-промислової установки одержання високочистого аморфного кремнезему потужністю 15 кг/год.

ОЧИЩЕННЯ ЗВОРотної НАДМУЛОВОЇ ВОДИ (НА ПРИКЛАДІ БСА)

Одним з невіршених на сьогодні питань БСА є проблема так званої надмулової води, яка повертається з мулових майданчиків на початкові етапи процесу очищення на станції. Утворені осади стічних вод подають на мулові майданчики, де вони частково зневоднюються, утворюючи надмулову воду, яка через дренажну систему потрапляє в спеціальний канал і перекачується на станцію. Проте, через надмірне переповнення мулових майданчиків дре-

наж практично не працює і, як результат, в технологічний процес повертається надзвичайно забруднена надмулова вода з величинами хімічного споживання кисню (ХСК) на рівні 10–20 × 10³ мг О₂/дм³, тоді як ХСК вхідних стоків на станцію становить менше 1000 О₂/дм³. Звичайно, що така ситуація вкрай негативно впливає на процеси біологічного очищення стічних вод і змушує витратити значну частину потенціалу станції на її нівелювання.

Один із запропонованих варіантів, який міг би стати ефективним технологічним вирішенням проблеми надмулової води, полягає у розміщенні на території насосної станції мулових майданчиків аналогу фільтраційної установки, яка пройшла детальні випробування в умовах БСА за різних погодних умов і робота якої детально описана в [10, 11]. Надмулова вода, яка поступає до насосної станції, проходить крізь фільтраційну установку і після очищення подається на БСА на початкові етапи технологічного процесу. Попередні експерименти з очищення надмулової води на експериментальній установці показали наступні результати: ХСК – 300–350 мг О₂/дм³, зважені речовини – 70–100 мг/дм³, сухий залишок – 500–1000 мг/дм³.

Ще одним можливим варіантом, який заслуговує на увагу, може бути розміщення установки очищення надмулової води на території БСА в точці прийому її з мулових майданчиків.

Запропонований фільтраційний метод має ряд переваг: він є фінансово вигідним, ефективність фільтрації визначається властивостями геотканини, яка є робочим тілом установки, система працює в цілодобовому режимі та обслуговується одним оператором.

В основу іншого технологічного рішення покладено унікальну властивість золи-виносу ТЕС і золошлаку виконувати, як зазначено вище, функцію адсорбційного бар'єру. Виявилось, що окрім адсорбції важких металів, такий золошлаковий бар'єр може ефективно затримувати органічні забруднення та зважені

механічні частки. При проходженні надмулової води (ХСК — 16570 мг О₂/дм³ і зважені частинки — 9500 мг/дм³) крізь шар золошлаку фракційного складу 1–2 мм величина ХСК знижується до 920 мг О₂/дм³, а кількість зважених частинок складає лише 156 мг/дм³. Важливим є те, що крізь завантаження сорбенту об'ємом 10 дм³ було пропущено 200 дм³ надмулової води без видимої втрати ефективності завантаження.

ВИСНОВКИ

Таким чином, наведені вище результати свідчать про наступне. Зольні залишки вугільних ТЕС ніяк не слід відносити до категорії техногенних відходів, оскільки вони мають потужні в'язучі, сорбційні та пластичні властивості і можуть виступати ліквідним сировинним джерелом одержання різних матеріалів і, зокрема, аморфного кремнезему. Зола-виносу ТЕС сприяє додатковому зневодненню сирих та зброджених осадів стічних вод, а також залишкового активного мулу. Суттєве збільшення ступеню зневоднення утворених осадів має місце і при реагентному очищенні стічних вод за умови додавання в процесі очищення до стоку золи-виносу.

На прикладі модельних систем та реальних промислових стоків показано високу активність золи-виносу при очищенні їх від важких металів. Встановлено здатність золошлакового бар'єру ефективно затримувати органічні забруднення та механічні зважені частки, що відкриває шлях до створення на БСА технології глибокого очищення зворотної надмулової води.

Для вирішення означеної проблеми запропоновано ще один метод — фільтрування через геотканину. Цей метод є мало затратним, ефективність фільтрації визначається властивостями геотканини, яка є робочим тілом установки, а система працює в цілодобовому режимі й обслуговується одним оператором.

Розроблено технічне рішення одержання із золених залишків ТЕС аморфного діоксиду

кремнію та отримано продукт чистотою 99,995–99,999 %. Напрацьовані вихідні дані для створення конструкторської та проектно-документації і розпочато будівництво дослідно-промислової установки одержання високо-чистого аморфного кремнезему потужністю 15 кг/год. Запропоновані підходи у поданому виконанні є ексклюзивними, а отримані результати дозволяють вирішувати конкретні практичні завдання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кизильштейн Л.Я., Дубов Н.В., Шпицглюз А.Л. *Компоненты зол и шлаков ТЭС*. Москва, 1995. 176 с.
2. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. *Утилизация промышленных отходов*. Москва, 1990. 352 с.
3. Шпирт М.Я. *Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых*. Москва, 1986. 255 с.
4. Marvelde I.H.V., Lans W.G., Verbeek E. *Tydschr. Watervoorz en afvalwater behandel.* 1994. 27. No. 9. S. 242–245.
5. Янчев В.К. *Гидрохимические особенности использования золошлаков тепловых электростанций. Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов: Сб. научн. статей*. Одесса, 2000. 233–235.
6. Кашковський В.І., Кухар В.П. Способи знешкодження високотоксичних стоків звалищ твердих побутових відходів. *Наука та інновації*. 2005. 1(6): 107–116.
7. *Патент України № 62635*. Кашковський В.І., Войновський Вол.В., Войновський Вік.В. Спосіб закріплення високотоксичних рідких стоків міських звалищ твердих побутових відходів. Опубл. 15.12.05 р. Бюл. № 12.
8. Лихачев Н.И., Ларин И.И., Хаскин С.А. *Канализация населенных мест и промышленных предприятий*. Москва, 1981. 639 с.
9. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. *Химический анализ производственных сточных вод*. Москва, 1966. 278 с.
10. Кашковський В.І., Євдокименко В.О., Каменських Д.С., Євдокименко О.М. Спосіб зневоднення осадів стічних вод з використанням елементів технології GroTube на Боргницькій станції аерації. *Наука та інновації*. 2014. 10(1): 32–42.
11. *Патент України № 107266*. Кашковський В.І., Євдокименко В.О., Каменських Д.С., Євдокименко О.М., Цимбаленко В.М. Спосіб видалення води з осадів промислово-побутових стічних вод. Опубл. 10.12.2014, Бюл. № 23.

Стаття надійшла до редакції 20.12.16

REFERENCES

1. Kizil'shtejn L.Ja., Dubov N.V., Shpicgluz A.L. *Komponenty zol i shlakov TJeS*. Moskwa, 1995. 176 p. [in Russian].
2. Pagul'nov P.P., Sumarokov M.V. *Utilizaciya promyshlennyh othodov*. Moskwa, 1990. 352 p. [in Russian].
3. Shpirt M.Ja. *Bezothodnaja tehnologija. Utilizacija othodov dobychi i pererabotki tverdih gorjuchih iskopaemyh*. Moskwa, 1986. 255 p. [in Russian].
4. Marvelde I.H.B., Lans W.G., Verbeek E. *Tydschr. Watervoorz en afvalwater behandel.* 1994, 27(9): 242–245.
5. Janchev V.K. *Gidrohimicheskie osobennosti ispol'zovanija zoloshlakov teplovyh jelektrostancij. Problemy sbora, pererabotki i utilizacii othodov: Sb. nauchn. statej.* Odessa: 2000 [in Russian].
6. Kashkovs'kyj V.I., Kukhar V.P. *Sposobi zneshkodzhennia visokotoksichnikh stokiv zvalishch tverdikh pobutovikh vidkhodiv. Nauka ta innovacii.* 2005. 1(6): 107–116 [in Ukrainian].
7. *Patent of Ukraine No. 62635.* Kashkovs'kyj V.I., Vojnovs'kyj Vol.V., Vojnovs'kyj Vik.V. *Sposib zakriplennja visokotoksichnikh ridkikh stokiv mis'kich zvalishch tverdikh pobutovikh vidkhodiv* [in Ukrainian].
8. Lihachev N.I., Larin I.I., Haskin S.A. *Kanalizacija nase-lennyh mest i promyshlennyh predpriyatij.* Moskwa, 1981. 639 p. [in Russian].
9. Lur'e Ju.Ju., Rybnikova A.I. *Himicheskij analiz proizvodstvennyh stochnyh vod.* Moskwa, 1966. 278 p. [in Russian].
10. Kashkovs'kyj V.I., Yevdokymenko V.O., Kamens'kykh D.S., Yevdokymenko O.M. *Sposib znevodnennia osadiv stichnykh vod z vykorystanniam elementiv tekhnolohii Gro-Tube na Bortnyts'kij stantsii aeratsii. Nauka ta innovacii (Science and Innovation).* 2014. 10(1): 32–42 [in Ukrainian].
11. *Patent of Ukraine No. 107266.* Kashkovs'kyj V.I., Yevdokymenko V.O., Kamens'kykh D.S., Yevdokymenko O.M., Tsimbalenko V.M. *Sposib vidalennia vodi z osadiv promislovo-pobutovikh stichnykh vod* [in Ukrainian].

Recieved 20.12.16

*Kashkovsky*¹, *V.I.*, *Yevdokymenko*¹, *V.A.*, *Kamensky*¹, *D.S.*, *Tkachenko*¹, *T.V.*, and *Vakhrin*², *V.V.*

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, the NAS of Ukraine, 1, Murmanskaya St., 02660, Kyiv, Ukraine, tel.+380 44 558 5388, fax +380 44 573 2552; kash-vik@yandex.ua, vay.77@ukr.net, kam04@mail.ru, tkachenko_tatyan@mail.ru

²Polycrystal, LLC off. 60, 10/10, Pidvysotskogo St., Kyiv, 01103, Ukraine; uralvad@rambler.ru

ASH AND ASH-SLAG WASTE AS MULTIFUNCTIONAL RAW MATERIAL

The research deals with developing methods for the efficient use of ash and ash-slag waste, in particular, for fixation of municipal wastes (raw and digested sludge, redundant or deposited sediments), for obtaining of amorphous high-clean silicon dioxide; and for purification of circulating supernatant water of aeration stations.

Keywords: ash, ash slag, filtration, fixation, sorption, and amorphous silica.

*В.И. Кашковский*¹, *В.А. Евдокименко*¹, *Д.С. Каменских*¹, *Т.В. Ткаченко*¹, *В.В. Вахрин*²

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, ул. Мурманская, 1, Киев-94, МСП-660 02660, Украина, тел. +380 44 558 5388, факс +380 44 573 2552, kash-vik@yandex.ua

²ООО «Поликристалл», ул. Проф. Подвысоцкого, 10/10, офис 60, Киев, 01103, Украина, uralvad@rambler.ru

ЗОЛОВЫЕ И ЗОЛОШЛАКОВЫЕ ОТХОДЫ КАК МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СЫРЬЕ

Работа посвящена разработке способов эффективно-го использования потенциала золовых и золошлаковых отходов, в частности для фиксации коммунальных осадков (сырые и сброженные осадки, избыточный ил, депонированные осадки), для получения аморфного высококачественного диоксида кремния и для очистки оборотной надиловой воды станций аэрации.

Ключевые слова: зола, золошлак, водоотдача, фиксация, сорбция, аморфный кремнезем.