

УДК 636.618

Х.А. Ихсаков, М.М. Колосова, Т.Г. Усов, С.И. Бухтояров

ЗОЛА ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЧВЕННОГО СУБСТРАТА

Зола от сжигания углей, как отход производства, в настоящее время представляет серьезную экологическую проблему. В Кемеровской области электростанции ежегодно выбрасывают в атмосферу около 200 тыс. т вредных веществ, основную массу которых составляет зола уноса. Что же касается уловленной золы и шлаков, то их в отвалах скопилось миллионы тонн и лишь незначительная часть этих отходов используется для производства шлакоблоков и тротуарной плитки.

В любом случае при использовании золы необходимо устанавливать степень ее радиоактивности. На сей счет имеются разные мнения, в основном, преувеличенные и не подтвержденные непосредственными измерениями. В природе радиоактивность в виде естественного фона, абсолютно безвредного, существует повсеместно. В работах [1,2] приведены данные по изучению радиоактивности в углях Кузбасса и Канско-Ачинского бассейна. Отмечается, что в среднем угли Кузбасса характеризуются как слабо радиоактивные, радиационная обстановка может быть признана благополучной.

Что касается Канско-Ачинского бассейна, то здесь обращается внимание на Итатское месторождение, где обнаружено локальное повышенное содержание в углях радионуклидов. Месторождение склонны относить к уран-угольным [2], однако этот вопрос требует дальнейшего тщательного изучения. В [15] оговаривается, что экологическую опасность природных радиоизотопов следует изучать локально, а не на усредненных массовых измерениях. Сказанное полностью относится к продуктам переработки

угля, в том числе к золе и шлакам.

Отмеченная повышенная радиация в пос. Итат Кемеровской области, обусловленная повышенным содержанием в пласте Итатский урана и тория, требует тщательного изучения и оконтуривания опасных участков, чтобы избежать неприятностей, случившихся в Читинской области (в Краснокаменском районе в 1964 г. был построен поселок Октябрьский без предварительного обследования местности и в настоящее время стоит вопрос о переселении жителей).¹

Кроме радиации озабоченность исследователей, в частности почвоведов и агрохимиков, составляет наличие в почвах и золе тяжелых металлов [9]. Отмечается, что большая часть их является биологической необходимостью для организмов и должна обязательно присутствовать в почвах в микроколичествах, например, медь, цинк, молибден, марганец, железо, кобальт.

В золе и почвах тяжелые металлы всегда были и будут, однако, даже растворимые (подвижные) формы соединений, содержащих металлы, не все усваиваются организмами; биологическая потребность металлов зависит не только от физиологии живого вещества, но и формы содержания металла в том или ином объекте.

Рассмотрим некоторые соединения железа, наиболее характерные для почв и золы [3,4].

Свободное, восстановленное, железо Fe^0 ; возможны его четыре кристаллические моди-

фикации – α , β , γ и δ ;

Гидроксиды железа α – $Fe(OH)$; β – $Fe(OH)_2$; γ – $Fe(OH)_3$; δ – $Fe(OH)_4$; $Fe(OH)_2$; $Fe(OH)_3$.

Оксиды железа FeO ; Fe_2O_3 в модификациях α , β , γ ; Fe_3O_4 .

Карбонаты $FeCO_3$ и $Fe(HCO_3)_2$.

Сульфаты $FeSO_4$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $Fe_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

Сульфиды FeS и FeS_2 .

Железо входит в состав шпинелей $FeAl_2O_4$; $MgFe_2O_4$; $ZnFe_2O_4$; $MnFe_2O_4$; $NiFe_2O_4$; $FeCr_2O_4$.

В силикатах железо присутствуют в катионной форме $Fe_2[SiO_4]$; $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$; $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$; $Fe_2Al_9O_7(OH)[SiO_4]_4$.

Такую картину можно дать по любому металлу и, разумеется, при решении конкретной задачи необходимо выяснить роль каждого элемента в его вещественно-минералогической форме. В частности, если говорить о железе, то его значение в окислительно-востановительных реакциях, в биохимических и бактериологических процессах отрицать невозможно [5-8], а ведь железо наряду с кобальтом, никелем, кадмием, марганцем, молибденом, медью, цинком, свинцом и другими элементами относится к группе тяжелых металлов, без которых невозможно представить современную цивилизацию, тем более если речь идет о биохимических процессах.

Совсем другое – дело аномальные явления. Так в годы Великой Отечественной войны в Анжеро-Судженске случилось отравление учащихся ремесленного училища хлористым цинком – работники столовой содержали селедку в оцинкованных ведрах, к счастью, обошлось

¹ Из доклада начальника Управления ТЭК и природных ресурсов Читинской обл. Л.Н. Войта, 2005 г.

лось без летального исхода. В Кемеровской области совсем недавно призывали к кучному способу выщелачивания золота цианистым натрием; здесь наряду с золотом присутствуют такие тяжелые металлы как медь, цинк, кадмий, однако, вредное воздействие на окружающую среду происходит не за счет этих металлов, а цианистого натрия.

Содержание различных металлов в почвах Кемеровской области отражено в работе [9], однако, как указывалось, это не говорит о вещественно-минералогическом составе содержащихся элементов в таких сложных системах, какими являются почвы, угли, золошлаковые материалы. В виду сложности определений фазового состава обычно ограничиваются в основном данными элементного анализа или определяют количество оксидов в зольной части. Ниже приводится характеристика золы уноса Кемеровской ГРЭС, отобранной в сухом виде после электрофильтров, %:

Al_2O_3 -26,59	SiO_2 - 40,00
Fe_2O_3 - 7,11	CaO - 3,85
MgO - 3,38	Na_2O - 0,67
K_2O - 2,34	SO_3 - 1,15
W^a - 0,22	ППП - 5,20
pH - 11,65	

Плотность золы уноса – 2,37 г/см³; удельная поверхность – 2,0 м²/г; граностав находится в интервале 5–20 мкм; содержание магнитной фракции – 9%. Определение удельной поверхности проводилось по БЭТ и согласуется с данными других авторов [16,17].

Каков же минералогический состав золы? Проблема довольно трудная. Вдовенко [10], изучая фазовый состав минеральной части кузнецких углей, установила наличие кварца, глинистых минералов, кальцита, магнезита, доломита, сидерита, гематита, гипса, пирита. Подробно изучал минеральные компоненты углей и вмещающих пород Кузнецкого бассейна Шугуров [11], обнаруживший целый ряд аутигенных и алло-

тигенных минералов, характерных для осадочных образований.

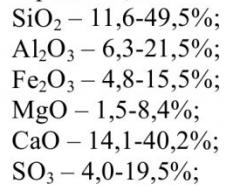
В принципе можно сказать, что в качественно-минералогическом отношении состав минеральной части углей и почв идентичен, разница лишь в количественных соотношениях, что, между прочим, характерно и для почв разных регионов.

В современных топках электростанций уголь сжигается в пылевидном состоянии при высоких температурах, доходящих до 1200°-1600°C; зола уноса в общей массе образуется в виде рыхлого, сыпучего материала в отличие от шлака, образующегося при слоевом сжигании угля. Несмотря на высокие температуры и быстротечность процесса сгорания пылевидного топлива, минеральная часть успевает в большинстве своем подвергаться изменениям. Так, Вдовенко при изучении золы обнаружила оксиды кальция и магния, гематит, магнетит, геленит, двухкальциевый феррит, муллит, кристабалит, ангидрит, кварц и стекловидную фазу. Последняя наряду с кварцем в химическом отношении в условиях почвы будет пассивна, однако, повлияет на физическую структуру почвы, облегчая дренаж воды и воздуха.

Некоторые подробности фазового превращения исходных минералов при сжигании углей приведены в статье Меркулова и Синайского [18], особенно это касается систем $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Непонятно, по какой причине авторы обошли железо, а в приведенной таблице для бачатских углей содержание в золе оксида железа (III) дано в пределах 0,92-1,86%, что маловероятно.

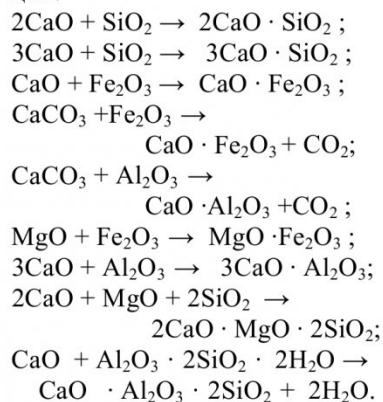
Следует отметить особенности золы углей Канско-Ачинского бассейна, западная часть которого располагается на северо-востоке Кемеровской области, образуя 6 месторождений с общими запасами 69 млрд. т. Это плотные бурье угли юрского возраста с двумя

особенностями: уголь быстро самовозгорается, а в минеральной части повышенное содержание соединений кальция и магния. Химический состав по оксидам колеблется в следующих пределах, %:

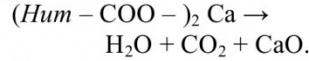


Как видно из приведенных данных сумма ($\text{MgO} + \text{CaO}$) колеблется в пределах 15,6-48,6%. Именно такое повышенное содержание MgO и CaO определяет свойства золы канского-ачинских углей.

Лебедев [12] подробно анализирует изменение исходных минеральных компонентов и образование конечных продуктов, приводим некоторые реакции:

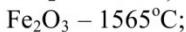
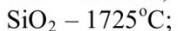
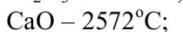
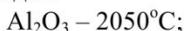


В бурых углях кальций содержится в основном в виде карбоната, некоторая его часть образует гуматы, которые уже при температурах 200-300°C разлагается, органическая часть сгорает:

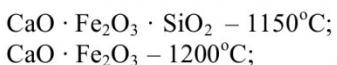


В реакциях оксида кальция с кварцем и гематитом, очевидно, автор имел ввиду оксид кальция, образовавшийся после распада гуматов. В работе [19] отмечается, что гуматы кальция растворимы в воде. Этим объясняется их отсутствие в каменных углях, где в основном кальций сохраняется в значительно меньших количествах в карбонатной форме.

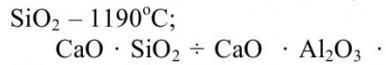
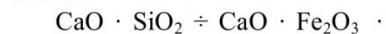
Несмотря на высокие температуры плавления отдельных оксидов:



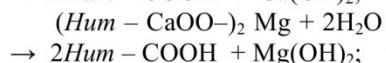
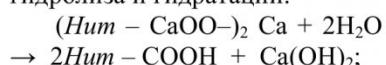
Силикаты, ферраты и смеси данных оксидов ввиду их высокодисперсного состояния в углях дают легкоплавкие эвтектики:



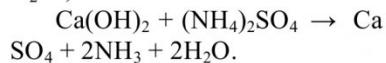
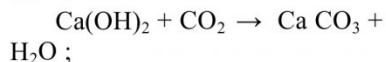
смеси:



Так как мы ставим задачу создания почвенного субстрата на основе золы и бурого угля, то в субстрате неизбежны реакции гидролиза и гидратации:

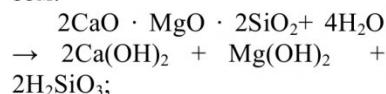


При этом основания дадут соли:



Исключение составит практически нерастворимый в воде $\text{Mg}(\text{OH})_2$, но это дело геологического времени. Малорастворимый сульфат кальция постепенно в виде ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} будет усвоен корневой системой растений [7]. То же самое произойдет с ионом Mg^{2+} . Учитывая высокую дисперсность золы уноса и относительно высокоразвитую удельную поверхность компоненты золы вначале подвергаются гидратации с последующим гидролизом:

зом:



Зола уноса является наиболее подходящим материалом для создания искусственной почвы по некоторым причинам:

во-первых, она является многотоннажным отходом, использование которого решает крупную экологическую проблему;

во-вторых, дисперсность золы уноса, в отличие от шлаков, способствует развитию корневой системы растений;

в-третьих, зола богата микроэлементами, что также немаловажно для физиологии растений [15].

Некоторые соединения тяжелых металлов уходят с дымовыми газами – например, температура возгонки оксида кадмия составляет – 700°C , возгоняются оксиды цинка, титана и других металлов. В работе [9] отмечается повышенное содержание кадмия в почвах Беловского района Кемеровской области – это результат работы Беловского цинкового завода, в течение многих десятилетий не имевшего надлежащих газоочистительных устройств; то же самое относится к цинку и свинцу.

Подтверждением правильности нашего выбора является вулканический пепел, полезность которого давно замечена и, в частности, подтверждается наблюдениями известного вулканолога Г. Тазиева: «И только у широкого подножия Этны, особенно в его южном секторе, расположились деревни... Они

были рассеяны на богатейших склонах, плодородие которых не иссякает благодаря вулканическому пеплу, наносимому на поля ветром...» [13].

Конечно, между золой и пеплом имеется значительная разница, но есть и общее – тот же материал земной коры, высокая температура возникновения, высокая дисперсность. По содержанию микроэлементов зола превосходит пепел.

Выводы

1. Зола уноса ввиду ее дисперсности представляет материал, удобный для создания почвенного субстрата.

2. Химический, микроэлементный и минералогический составы золы благоприятны для возникновения в ней окислительно-восстановительных реакций, протекания процессов гидратации и гидролиза, что создает возможности для образования молекулярно-ионных систем, усваиваемых растениями.

3. Добавление в золу ограниченного количества бурых углей [14] способствует образованию гумуса.

4. Осуществление поставленной нами задачи позволит одновременно решить две экологические проблемы – рекультивацию нарушенных земель и утилизацию золы.

5. Отрицательная природная особенность канскочно-ачинских углей – склонность к самовозгоранию, имеет положительное значение как мощного источника образования гуминовых кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ериков В.В. и др. Радиоактивные элементы в углях Кузбасса / Экологические проблемы угледобывающей отрасли в регионе при переходе к устойчивому развитию. Мат-лы междунар. научно-пр. конф. Т.2. Кемерово: Институт угля и углехимии, 1999. С.132-138.
- Алукер Н.Л. и др. Проблемы радиационной безопасности угольной отрасли. / Экологические проблемы угледобывающей отрасли в регионе при переходе к устойчивому развитию. Мат-лы междунар. научно-пр. конф. Т.2. Кемерово: Институт угля и углехимии, 1999. С.139-149.
- Зонн С.В. Железо в почвах. - М.: Наука, 1982. 202с.
- Лазаренко Е.К. Курс минералогии. - М.: ВШ, 1971. 607с.

5. Омелянский В.Л. Основы микробиологии. - М.: Учпедгиз. 1941. 415с.
6. Возбуцкая А.Е. Химия почвы. -М.: ВШ., 1968. 427с.
7. Физиология и биохимия сельскохозяйственных растений / Ред. Н.Н. Третьяков. -М.: Колос, 2000. 640с.
8. Кнорре Д.Г., Мызина С.Д. Биологическая химия. - М.: ВШ., 2000. 479с.
9. Просянникова О.И. Антропогенная трансформация почв Кемеровской области: монография. - Кемерово, 2005. 300с.
10. Вдовенко М.И. Минеральная часть энергетических угле. - Алма-Ата: Наука, 1973. 256с.
11. Шугуров В.Ф. / В книге Атлас верхнепалеозойских углей Кузнецкого бассейна. - Новосибирск: Наука, 1966. С.47-57.
12. Лебедев И.К. и др. / В сб. Сжигание углей Канско-Ачинского бассейна. – Томск, ТПИ, 1972. С. 9-26.
13. Тазиев Г. На вулканах. - М.: Мир, 1987. 264с.
14. Христева Л.А., Ярчук И.И. / Новые методы рационального использования местных топлив. Тр. совещания. Рига, 2-5 сентября 1958. - Рига: Изд-во АН Латв. ССР, 1959. С. 167-173.
15. Нифантов Б.Ф., Потапов В.П., Митина Н.В. Геохимия и оценка ресурсов редкоземельных и радиоактивных элементов в кузнецких углях. - Кемерово: Институт угля и углехимии СО РАН, 2003. 100 с.
16. Ходаков Г.С. Основные методы дисперсионного анализа порошков. - М.: Стройиздат, 1968. 199с.
17. Савинкина М.А., Логвиненко А.Т. Золы Канско-Ачинских бурых углей. - Новосибирск: Наука, 1979. 166с.
18. Меркулов А.Г., Синайский Н.А. В сб. Методы изучения вещественного состава и их применение. - Новосибирск: Наука, 1969. С.91-103.
19. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Фульвокислоты в природных водоемах - Воронеж: ВГУ, 2001. 165с.

□ Авторы статьи:

Исхаков Хамза Ахметович - докт.техн.наук, проф., ведущий научный сотрудник Института угля и углехимии СО РАН	Колосова Марина Михайловна - канд.хим.наук, доцент, зав. кафедрой химии Кемеровского ГСХИ	Усов Г.Т. - стажер-исследователь Кемеровского ГСХИ	Бухтояров С.И. - главный инженер Кемеровской ГРЭС
--	--	--	--