

УДК 620.9:658.567

**УТИЛИЗАЦИЯ ЗОЛЬНЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ****Соловьёв Л.П., Пронин В.А.***Муромский институт Владимирского государственного университета, Муром,  
e-mail: solovjev47@mail.ru*

Представлены результаты разработки технологии утилизации зольных отходов электростанций, работающих на каменном угле, и анализа возможности использования золы в качестве минеральных микроудобрений пролонгированного действия после извлечения ферромагнитных компонентов для металлургических предприятий.

**Ключевые слова:** зольные отходы, магнитный концентрат, микроэлементы**INCREASE OF ECOLOGICAL SAFETY OF THERMAL POWER STATIONS  
BY RECYCLING OF THE CINDERY WASTE****Solovjev L.P., Pronin V.A.***The Murom institute of the Vladimir state university, Murom, e-mail: solovjev47@mail.ru*

Results of working out of technology of recycling of a cindery waste of the power stations working on coal, and the analysis of possibility of use of ashes as mineral microfertilizers of the prolonged action after extraction of ferromagnetic components for the metallurgical enterprises are presented.

**Keywords:** a cindery waste, a magnetic concentrate, microcells

Добыча и потребление угля в России увеличивается с каждым годом. Только в Кузбассе добыча угля по прогнозу на 2009 год составит 184 млн т [1]. На тепловых электростанциях России, работающих на каменном угле, образуется до 40 млн т в год зольных отходов, а используется только около 4%. Остальное размещается на территории золошлакоотвалов. Из всего количества используемых зольных отходов 30% применяется для нейтрализации кислых почв (химический мелиорант), 0,2% для производства химических удобрений, 0,02% для извлечения редких и рассеянных элементов, а остальное используется для производства бетонов, кирпича, шлакоблоков, цемента и т.д. [2].

Состав золы и шлаков определяется минеральным составом углей, который зависит от месторождения, глубины залегания пластов, методов добычи и обогащения, причем зольность угля постоянно повышается.

В зольных отходах сконцентрировано большое количество соединений железа, алюминия, хрома, никеля, марганца, редких и рассеянных элементов – ванадия, германия, галлия. Только в золошлакоотвале Благовещенской ТЭЦ содержится 20 т  $U^{235}$ , 18 т  $Th^{232}$  и 7 кг  $Ra^{226}$ . [3] По литературным данным, при сжигании каменного угля на электростанциях вместе с золой выбрасывается больше металлов, чем их добывается в природе [4].

Зольные отходы не являются неизбежностью, это результат несовершенства производства. О необходимости использования зольных отходов опубликовано много работ, большинство посвящено применению их в строительной индустрии. Очень мало работ

посвящено извлечению ценных микроэлементов и применению зольных отходов в качестве минеральных микроудобрений.

С урожаем сельскохозяйственных культур из почвы выносятся большие количества минеральных веществ, соединений азота, фосфора, калия и др. Потери макроэлементов в почве восполняются внесением соответствующих удобрений. Вынос же микроэлементов из почв не учитывается, а применение далее повышенных доз макроудобрений без внесения микроэлементов не может дать положительного результата.

Микроэлементы, находящиеся в зольных отходах, необходимы растениям для нормального развития и способствуют повышению активности биохимических процессов, протекающих в растениях. Большинство микроэлементов входит в состав ферментов, способствуют синтезу сахара, крахмала, белков, нуклеиновых кислот, витаминов. В молекуле витамина  $B_{12}$  (цианкобаламина) содержится атом кобальта. Персик содержит 27 макро- и микроэлементов.

Все эти необходимые для жизнедеятельности растений элементы присутствуют в золе каменного угля, относящегося к горным породам растительного происхождения.

При недостатке микроэлементов затруднен отток углеводов из листьев и других частей растений к репродуктивным органам, цветки опадают, завязает верхушечная точка роста, семена становятся мелкими, ухудшается фиксация атмосферного азота клубеньковыми и свободноживущими бактериями, замедляется синтез витаминов и углеводов. Недостаток микроэлементов является причиной хлороза зерновых культур,

корнеплоды поражаются паршой, сердечка заболевают гнилью. Таким образом, микро-элементы в данном случае становятся определяющим фактором получения здоровых и высоких урожаев [5].

В зольных отходах присутствуют также ферромагнитные компоненты, которые можно отделить от немагнитных методом магнитной сепарации.

Объектом наших исследований стала зола уноса Томь-Усинской ГРЭС от котлов с жидким и твердым шлакоудалением, образующаяся в результате сжигания Кузнецкого угля марки «Г» и «Д» в смеси, средняя зольность которого 21,4% (табл. 1). По отчетным данным, в 2007 году на золошлакоотвал Томь-Усинской ГРЭС поступило 827 тыс. т золошлаковых отходов. За время работы станции на золошлакоотвале скопилось свыше 30 млн т зольных отходов.

Зола уноса представляет собой типичную мелкодисперсную гетерогенную смесь. Частицы размером до 40 мкм составляют около 90%. Насыпная плотность золы уноса от котлов с жидким шлакоудалением 0,824–0,892 г/см<sup>3</sup> и 1,040–1,050 г/см<sup>3</sup> от котлов с твердым шлакоудалением. Минеральная часть состоит из остеклованных силикатов и алюмосиликатов сложного состава, оксидов кремния и оксидов металлов, ферритов Me·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующихся в твердой фазе при высокой температуре. В золе уноса с жидким шлакоудалением присутствуют до 1% алюмосиликатных полых микросфер (АСПМ), образующихся при пылевидном сжигании твердого топлива. Зола уноса плохо смачивается водой и практически не растворима в ней, слабо растворима в растворах щелочей и кислот. Потеря массы при прокаливании при температуре 800 °С составляет 5–8%, рН водной вытяжки 8–8,5 за счет силикатов и алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов.

Химический анализ зольных отходов показывает, что большая часть состоит из оксидов кремния и алюминия. Наличие оксидов железа и соединений микроэлементов делает золу ценным химическим сырьем для черной и цветной металлургии, сельского хозяйства в качестве минерального удобрения.

Для отделения ферромагнитной фракции от немагнитной применяется двойной метод магнитной сепарации. На первом этапе разделение происходит при помощи постоянных магнитов, а на заключительной стадии – с применением электромагнитов с пульсирующим током. Данный метод позволяет получить концентрат с насыпной плотностью 1,700–1,824 г/см<sup>3</sup> и выходом 4–4,32% для золы уноса от котлов с твер-

дым шлакоудалением и насыпной плотностью 1,260–1,400 и выходом 6,4–9,5% от котлов с жидким шлакоудалением.

Таблица 1  
Содержание элементов в зольных отходах Томь-Усинской ГРЭС

№ п/п	Наименование	Содержание, %
1	Оксид кремния	60,00–65,00
2	Оксид титана	0,79–0,84
3	Оксид алюминия	21,32–21,94
4	Оксид железа	3,54–7,25
5	Оксид кальция	1,52–4,93
6	Оксид магния	1,51–2,00
7	Оксид натрия	0,92–0,95
8	Оксид калия	2,50–3,24
9	Оксид фосфора	0,23–0,24
10	Оксид марганца	0,04–1,2
11	Кобальт	0,0015–0,002
12	Хром	0,008–0,01
13	Никель	0,004–0,006
14	Свинец	0,0024–0,0028
15	Барий	0,05
16	Бериллий	0,00035
17	Ванадий	0,010
18	Галлий	0,0011
19	Иттрий	0,0028
20	Медь	0,007
21	Молибден	0,0005
22	Стронций	0,07
23	Рубидий	0,01
24	Цирконий	0,022
25	Цинк	0,004

Меньшая насыпная плотность от котлов с жидким шлакоудалением объясняется присутствием в магнитном концентрате полых микросфер с включением оксидов железа. Химический анализ показывает, что в магнитном концентрате присутствуют легирующие металлы: хром, никель, марганец.

Важно отметить, что содержание железа в магнитном концентрате (табл. 2) значительно выше, чем в добываемой сырой руде, так, если в 1950 году среднее содержание железа в сырой руде составило 51%, то спустя 30 лет содержание уже составило 31% [6].

Магнитной сепарацией можно извлечь из зольных отходов Томь-Усинской ГРЭС 30–40 тысяч т железного концентрата для металлургической промышленности. Стоимость магнитного концентрата, выделенного методом магнитной сепарации из

зола уноса тепловых электростанций, работающих на каменном угле, значительно ниже рудного концентрата, полученного из сырой руды. Таким образом, отпадает необходимость использования сложного и энергоемкого дробильно-размольного оборудования.

Таблица 2  
Содержание некоторых элементов в магнитном концентрате

№ п/п	Наименование компонента	Содержание, %
1	Железо	53
2	Никель	0,02
3	Марганец	0,52
4	Хром	0,016
5	Молибден	0,01

Алюмотермическим методом был получен слиток металла, содержащий 1,5% марганца и 0,1% хрома.

Немагнитная фракция, содержащая значительное количество микроэлементов, может применяться в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений.

Разработана технология получения гранулированного микроудобрения, обогащенного связанным азотом. Зола уноса после магнитной сепарации тщательно перемешивают с раствором мочевины при температуре 30–40 °С. На 100 частей золы берется 15 частей мочевины и 15 частей воды. Приготовленная однородная смесь поступает на грануляцию. Влажные гранулы сушатся при температуре 120–130 °С. Гранулы имеют диаметр 4 мм и высоту 5–6 мм и содержат все необходимые для жизнедеятельности микроэлементы и азот. Микроэлементы находятся в виде силикатов и алюмосиликатов, трудно растворимых в воде, но доступных для усвоения растениями.

В работе [7] приведена формула для расчета количества элементов, внесенных в почву с отходами

$$Q = A \cdot D \cdot 10^3$$

где  $A$  – среднее содержание элементов в отходах, мг/кг;  $D$  – доза внесения отходов, т/га. Но она применима, вероятно, для расчета хорошо растворимых соединений. В описываемом случае минеральная часть состоит в основном из силикатов и алюмосиликатов, трудно растворимых в воде, поэтому в данной формуле следует ввести поправочный коэффициент  $K$  – произведение раство-

римости, характеризующий способность трудно растворимых веществ к растворению (табл. 3).

Так как значения  $K$  для силикатов отсутствуют, примем во внимание, что гидролиз силикатов и алюмосиликатов в почве идет с образованием оснований и кремниевой кислоты – конечных продуктов реакции.

Таблица 3  
Значение поправочного коэффициента  $K$  для некоторых соединений

№ п/п	Соединение	Значение $K$
1	$Al(OH)_3$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
2	$Be(OH)_2$	$2,7 \cdot 10^{-10}$
3	$Ca(OH)_2$	$5,47 \cdot 10^{-6}$
4	$Cd(OH)_2$	$2,4 \cdot 10^{-13}$
5	$Co(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-18}$
6	$Cr(OH)_3$	$9 \cdot 10^{-17}$
7	$Cu(OH)_2$	$5,6 \cdot 10^{-20}$
8	$Fe(OH)_2$	$4,8 \cdot 10^{-6}$
9	$Mg(OH)_2$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
10	$Mn(OH)_2$	$4 \cdot 10^{-14}$

Для силикатов  $K \leq 10^{-5}$ , поэтому

$$Q = A \cdot D \cdot 10^3 \cdot 10^{-5} = A \cdot D \cdot 10^{-2}$$

Расчет показывает, что внесение в почву переработанных золных отходов ТЭЦ не приводит к значительному повышению содержания растворимых элементов в почве.

Таким образом, предложены технология извлечения ферромагнитного материала для металлургической промышленности и технология получения гранулированного микроудобрения пролонгированного действия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Токарева Т.И. Шуточку «Даешь стране угля» мы чувствуем на своих ладонях // Деловой журнал «РЖД-партнер». – 2006. – №2 (90).
2. Ксинтарис В.Н., Рекитар Е.А. Использование вторичного сырья и отходов в производстве. – М.: Экономика, 1983.
3. Экономические проблемы золошлакоотвала Благовещенской ТЭЦ / С.М. Радомский, А.Ф. Миронюк, В.Н. Радомская, А.А. Лукичев // Экология и промышленность России ЭЖИП. – 2004. – №3. – С. 28–31.
4. Петрянов-Соколов И.В. Экология и мир // Химия и жизнь. – 1987. – №6.
5. Гуляева Г.В. Справочник агронома нечерноземной зоны. – М.: Колос, 1980.
6. Целиков А.И. Незаменимый металл // Химия и жизнь. – 1987. – №7.
7. Капелкина Л.П. Использование отходов в качестве мелиорантов почв и удобрений // Экология и промышленность России. – 2006.