

ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ**3.6. Обращение с твердыми побочными продуктами сжигания других топлив****3.6.1. Возможности утилизации золы биомассы**

Е.Я. Билинска, Университет естественных наук, Люблин, Польша

Е. Меллер, С. Станковски, Ч. Волошык, Технологический университет Западной Померании, Щецин, Польша

АННОТАЦИЯ

В статье приведен химический состав золы, образовавшейся в процессе сжигания различных видов биомассы, а также совместного сжигания угля и биомассы. Зола биомассы, в основном, имеет высокое содержание макроэлементов, как, например, Са и К. При совместном сжигании угля и биомассы не наблюдается значительное повышение содержания некоторых макроэлементов в золе, даже если содержание биомассы в топливе составляет 30 %. В результате проведения первоначальных экспериментов установлено положительное влияние золы биомассы на урожайность и некоторые другие показатели отдельных растений.

1. БИОМАССА КАК ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ

Рост использования возобновляемых источников энергии представляет существенные возможности в Европе для снижения выбросов парниковых газов и обеспечения необходимого энергопотребления. В рамках Евросоюза, в частности, биомасса является наиболее существенным возобновляемым источником энергии, кроме гидроэнергетики.

С этой целью можно разделить поток потенциальных источников энергии на побочные продукты сельскохозяйственной промышленности, лесного хозяйства и биологические отходы. Основными биологическими отходами, которые входят в потенциал возобновляемых источников энергии, являются твердые остатки сельскохозяйственной промышленности (например, солома), влажный навоз, остатки отходов лесоперерабатывающей промышленности, биологически разлагаемая часть твердых бытовых отходов. На государственном уровне, в Германии и Франции имеется, несомненно, самый большой потенциал получения биоэнергии из отходов. Их совместный потенциал составляет примерно одну третью часть от общего потенциала стран ЕС-25. В других странах с многочисленным населением и обширными землями также имеются значительные ресурсы (как, например, в Великобритании, Италии, Польше).

Ожидается, что использование тепла от сжигания твердой биомассы сыграет главную роль в будущей концепции по снижению выбросов парниковых газов при производстве тепловой и электрической энергии. В основном, для получения тепла биомассы можно использовать три различные технологии, а именно, пиролиз, газификацию и сжигание. Сжигание является наиболее развитой технологией, апробированной на рынке, в то время как пиролиз и газификация находятся в разработке или на демонстрационной стадии. В настоящее время существует широкий спектр технологий сжигания различных видов биотоплива (древесная биомасса, отходы

растениеводства, биологически разложимые отходы и остатки), охватывающий широкий диапазон видов растений. В конечном счете, следует упомянуть, что совместное сжигание топлива на основе биомассы на крупных угольных ТЭС также представляет большие возможности утилизации биомассы.

2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗОЛЫ БИОМАССЫ И ЕЕ СОВМЕСТНОЕ СЖИГАНИЕ С КАМЕННЫМ УГЛЕМ

Золу биомассы можно использовать как удобрение, с целью улучшения почвы или в качестве сырья для производства удобрений. Использование золы во всех этих применениях является возможным, но ограниченным. Для растений самыми ценными являются три элемента - N, P и K. В золе отсутствует азот. Из оставшихся двух элементов наиболее ценный - калий. Фосфора в золе содержится меньше, и иногда он плохо растворяется в почве. Кроме того, в золе могут находиться и другие элементы – присутствует значительное содержание Са, Mg или S. Зольность и содержание основанных элементов в золе биомассы при совместном сжигании топлив приведены в табл.1 и 2 [8].

Таблица 1. Зольность и содержание макроэлементов (%) в золе некоторых видов биотоплива

Вид биотоплива	Зольность	Са	P	K	Mg
Каменный уголь	22,0	1,4	0,3	2,6	1,0
Мальва	2,6	32,0	0,6	11,3	2,8
Ива	1,5	21,6	6,8	19,2	3,4
Мискантус	3,7	4,2	1,4	22,4	2,6
Солома рапса	5,2	17,8	1,8	10,8	2,6
Просовая шелуха	9,1	0,1	7,0	7,6	3,1
Лузга подсолнечника	3,7	9,4	2,6	27,6	3,1
Зерновые растения	-	3,1	3,9	12,0	1,5
Древесные отходы	-	30,0	1,1	4,8	3,0
Отходы спиртового производства	5,0	1,2	20,4	19,9	6,3
Твердые бытовые отходы	27,5	18,6	0,8	3,2	1,1
Отходы птицеводства	-	3,0	5,0	3,0	1,7

Средняя зольность каменного угля составляла 22 % и обычно была выше, чем зольность большинства рассмотренных видов биомассы. Наблюдалась более низкая зольность у мальвы и ивы, максимальная величина зольности была у просовой шелухи и твердых бытовых отходов – у подобных отходов зольность была даже выше,

чем у каменного угля. Концентрация основных элементов в золе, которые необходимы для роста растений, различаются. Большое содержание калия наблюдалось в лузге подсолнечника, мискантуса, ивы, а также в отходах спиртового производства. В результате анализа установлено, что содержание Р было достаточно низким, но в большинстве случаев выше, чем в золе каменных углей. Содержание Са было самым высоким по сравнению с другими элементами, при этом был отмечен большой разброс этой величины - от 32 % у мальвы до 0,1 % у просовой шелухи.

Широкий диапазон изменения зольности и содержания исследуемых элементов сильно зависит не только от вида биотоплива, но и экологических условий (почва и погода), а также агротехнических факторов, как, например, внесение удобрений.

В действительности наиболее часто встречающейся технологией на крупных ТЭС является совместное сжигание угля и биомассы. Добавка органической части невелика и составляет от нескольких % до 20-30 %. Химический состав золы, полученной при совместном сжигании, более всего напоминал состав золы каменных углей. Большая часть биотоплива имеет низкую зольность; содержание биотоплива невелико.

Таблица. 2. Содержание макроэлементов в золе, образовавшейся при совместном сжигании некоторых смесей топлив, %

Смесь	Са	Р	К	Mg
Каменный уголь (КУ)	1,4	0,3	2,6	1,0
Мальва (М)	32,0	0,6	11,3	2,8
КУ + 10 % М	1,9	0,3	2,8	1,0
КУ + 20 % М	2,4	0,3	2,9	1,1
КУ + 30 % М	3,0	0,4	3,0	1,1
Ива (И)	21,6	6,8	19,2	3,4
КУ + 10 % И	1,6	0,3	2,8	1,1
КУ + 20 % И	1,8	0,4	2,9	1,1
КУ + 30 % И	2,0	0,5	3,1	1,1

3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЫ БИОТОПЛИВА В КАЧЕСТВЕ УДОБРЕНИЙ

3.1. Методология

В вегетационном опыте, проведенном в 2008 г., был исследован эффект от внесения 4 разных вариантов удобрений (3 вида золы – зола пшеничных зерен, соломы, деревянных брикетов и минеральные удобрения, содержащие N, P и K) и внесения 2 порций удобрений на рост Фестулолиума. Для поддержания баланса в золе в эти порции было внесено некоторое количество калия. Суммарное количество вносимых P и K, масса вносимой золы, а также количество вносимых P и K в отдельности приведено в табл. 3. Зола была внесена в почвенный слой в смеси с половиной грунта по объему. В каждом варианте с использованием золы в качестве удобрения внесен азот (0,30 г на вегетационный сосуд в виде 46 %-ной мочевины). Первую половину порции вносили до засева, а вторую половину – после первого урожая растений. В опыте также использовано 2 контрольных варианта (без внесения удобрений и с внесением N в качестве минерального удобрения). В табл. 4 представлены данные о внесении различных порций удобрений.

До засева в почву был внесен фосфор в виде Са (H_2PO_4)₂ H₂O. Порция калия (калиевой соли, содержащей 60 % калия) была разделена на 2 части (первая часть до засева, вторая – после первого урожая). Каждое ми-

неральное удобрение было внесено в водном растворе. Был проведен анализ образцов на величину рН в 1 моль/дм³ KCl с помощью потенциометрического метода, содержание карбонатов (CaCO₃) по методу Шайблера, потеря при прокаливании при сжигании образца при температуре 550^oC. Содержание макроэлементов (P, K, Mg, Ca, Na) и тяжелых металлов (Zn, Cu, Mn, Fe, Ni, Co, Pb) в почве и образцах растений было определено после разложения материала в смеси с концентрированными кислотами HNO₃ + HClO₄ с помощью атомного абсорбционного спектрофотометра Unicam-Solar 929, тогда как содержание фосфора было определено калориметрическим способом. Более того, был проведен анализ образцов грунта на содержание растворимых фосфора и калия с использованием метода Эгнера-Рима, растворимого магния с помощью метода Шахтшабеля. Дважды с помощью анализатора SPAD-502 (Минолта) было измерено содержание хлорофилла – до первого и второго урожая в 14 листьях каждого вегетационного сосуда. После каждого из трех урожаев было определено содержание хлорофилла в растениях. Был выполнен анализ расхождения данных для статистического описания результатов двумя способами с помощью системы произвольной выборки. С использованием опыта Таки был посчитан LSD_{0,05}.

3.2. Результаты научных исследований

В исследованной золе протекала щелочная реакция (табл. 3). Самый высокий показатель рН_{KCl} был получен в золе пшеничной шелухи (привезенной из Австрии). Содержание CaCO₃ было различным в сравниваемых золах. Оно менялось с 4,0 до 17,5 %. Содержание органического вещества, определяемого путем сжигания образца при температуре 550 °C, составляло от 15,76 % до 20,42 %, что указывает на недостаточно активный процесс сжигания. Наблюдалось большое количество растворимых элементов в исследуемой золе (табл. 5). Самое высокое содержание растворимых макроэлементов имело место в золе пшеничной шелухи. Согласно используемой классификации [3] в почве наблюдается высокое содержание макро- и микроэлементов.

Зола соломы и брикетов имела среднее содержание растворимого фосфора и очень высокое содержание калия и магния. Общее содержание макроэлементов (табл. 6) различалось в разных видах золы. Максимальное содержание фосфора, калия и магния наблюдалось в золе от сжигания пшеничного зерна, а максимальное содержание кальция и натрия имело место в золе брикетов.

На потребительские свойства отходов, включая золу, большое влияние оказывает содержание в ней тяжелых металлов [4, 5, 7]. Наивысшая концентрация тяжелых металлов была отмечена в золе брикетов (табл. 7), но во всех продуктах, использованных в опыте, она была не очень высокой. Внесение такой золы в почву не представляло угрозы.

В табл. 8 приведено содержание хлорофилла в Фестулолиуме. В первом урожае максимальная урожайность растительной массы была получена после внесения золы пшеничной шелухи. Влияние внесения золы соломы, брикетов и минеральных удобрений, содержащих N, P и K, на урожайность то же. Внесение одного N привело к более низкой урожайности, чем удобрение почвы золой пшеничной шелухи. Урожайность при внесении оставшихся вариантов удобрений одинакова. Самая низкая урожайность была получена в контрольном варианте без внесения каких-либо удобрений. Во втором урожае на-

блюдалась значительная разница между вариантами внесения золы соломы и удобрений, содержащих N, P и K. Самая низкая урожайность была получена в контрольном варианте без внесения удобрений. В последнем случае урожайность Фестулолиума была очень низкой – около 13,3 г на вегетационных сосудах. Лучшие результаты были получены при минеральном удобрении почвы золой. Выход с 3 урожаев был больше после внесения золы пшеничной шелухи и соломы, чем при внесении удобрений, содержащих N, P и K. Более низкая величина была получена после внесения N и самая низкая или контрольная величина – без внесения удобрений. Увеличение количества вносимой золы или удобрений, содержащих N, P и K, привело к более высокому урожаю в двух случаях – в первом и втором. В третьем урожае существенной разницы не наблюдалось. Отсутствовала связь между видом удобрения и его количеством. Увеличение количества вносимого вещества имело тот же эффект на урожайность, не зависимо от вида удобрения.

Внесение различных видов удобрений (зола, N, P и K) не повлияло существенным образом на содержание хлорофилла (табл. 9). Наблюдался один единственный эффект во время первого раза проведения измерений (до первого урожая). Более высокие величины были получены при внесении золы брикетов и удобрений, содержащих N, P и K, по сравнению с вариантом внесения золы

пшеничной шелухи и соломы. Порция удобрения не влияла на эту особенность. Максимальная разница была отмечена при сравнении всех вариантов внесения удобрений с контрольным вариантом во второй раз при проведении измерений.

3.3. Заключение

В ближайшем будущем будет наблюдаться существенное повышение уровня использования биотоплива для сжигания. В действительности около 4 % от общего уровня производства энергии приходится на биотопливо, и до 2020 г. этот показатель, скорее всего, утроится. При производстве биомассы требуется повторная утилизация остатков, образовавшихся в биоэнергетических процессах, для того, чтобы имел место круговорот питательных веществ. Зола различных источников может быть использована в качестве удобрений или компонентов для многокомпонентных удобрений [1, 2]. Но необходимо знать, содержит ли этот материал тяжелые металлы, а также принимать во внимание все дополнительные аспекты, включая экономические.

Результаты этого опыта показывают, что содержание тяжелых металлов в золе пшеничной шелухи и соломы не очень высокое.

Таблица 3. **Общее количество вносимых P, K (г/кг сухого вещества) и золы (г в вегетационном сосуде)**

Вид золы	Суммарное количество (г/кг d.m.)		Зола (г/вегетационный сосуд)		P и K (г/вегетационный сосуд)			
			I	II	P		K	
	P	K			I	II	I	II
Пшеничная шелуха	3,39	49,0	10,17	20,34	0,0346	0,0692	0,498	0,996
Солома	2,59	32,7	15,23	30,46	0,0396	0,0792	0,498	0,996
Брикеты	0,69	13,4	37,27	74,53	0,0149	0,0298	0,498	0,998

Таблица 4. **Внесение минеральных удобрений N, P и K**

Внесение удобрений	Содержание чистого компонента					
	N		P		K	
	г/вегетационный сосуд	кг/га	г/вегетационный сосуд	кг/га	г/вегетационный сосуд	кг/га
N	0,30	100	-	-	-	-
НРК I	0,30	100	0,0297	9,90	0,498	83
НРК II	0,30	100	0,0594	19,80	0,998	166

Таблица 5. **Потери при прокаливании, содержание CaCO₃ и растворимых форм P, K, Mg в золе**

Вид золы	pH _{KCl}	CaCO ₃	Потери при прокаливании	P	K	Mg
			%			
Пшеничная шелуха	12,78	4,00	19,63	0,10	11,08	0,247
Солома	10,23	7,38	20,42	0,06	13,15	0,189
Брикеты	9,63	17,51	15,76	0,05	4,23	0,235

Таблица 6. **Суммарное содержание макроэлементов в золе (г/кг)**

Вид золы	P	K	Ca	Mg	Na
Пшеничная шелуха	3,39	49,00	134,84	43,79	0,43
Солома	2,59	32,66	58,17	8,00	1,29
Брикеты	0,69	13,37	177,12	20,27	6,99

Таблица 7. **Суммарное содержание макроэлементов в золе (мг/кг)**

Вид золы	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Ni	Co	Cd
Пшеничная шелуха	835	808	424	102,0	14,58	8,17	0,22	0,163
Солома	5615	2027	212	36,1	5,99	5,45	2,49	1,195
Брикеты	9415	5988	361	450,5	80,68	46,77	34,70	2,265

Таблица 8. **Влияние внесения золы и N, P и K на урожайность растительной массы (граммов в вегетационном сосуде) Фестулолиума**

Урожай	Внесение удобрений по варианту (F)				Масса (D)		LSD _{0,05}	
	A	B	C	D	I	II	F	D
1	76,7	71,6	71,3	71,4	70,5	75,0	5,05	3,06
	Контрольные варианты: N - 69,5; O - 48,2							
2	44,5	46,8	42,6	40,8	42,4	45,0	4,02	2,11
	Контрольные варианты: N - 37,9; O - 14,3							
3	13,6	14,4	14,5	11,8	13,6	13,5	1,79	не значительно
	Контрольные варианты: N - 9,8; O - 7,6							
1-3	134,8	132,8	128,4	124,1	126,5	133,5	7,54	3,95
	Контрольные варианты: N - 117,2; O - 70,1							

Таблица 9. Влияние внесения золы и N,P и K на содержание хлорофилла в Фестулолиуме (в единицах SPAD)

Урожай	Внесение удобрений по варианту (F)				Масса (D)		LSD _{0,05}	
	A	B	C	D	I	II	F	D
1	24,4	23,3	26,2	26,6	25,5	24,7	2,55	не значительно
	Контрольные варианты: N -21,4; O - 21,3							
2	22,6	23,3	23,9	23,3	23,4	23,2	не значительно	не значительно
	Контрольные варианты: N - 23,1; O - 16,4							

Максимальное содержание растворимых макроэлементов наблюдалось в золе пшеничной шелухи. Внесение золы пшеничной шелухи и соломы привело к повышению урожайности Фестулолиума по сравнению с урожайностью после внесения N, P и K. Урожай растительной массы, полученный при удобрении почвы N и в контрольном варианте (без внесения удобрений) был сравнительно невысоким. Реакция на увеличение массы удобрений была одинаковой не зависимо от вида удобрения (зола, минеральные удобрения, содержащие N, P и K). Влияние внесения различных видов удобрений на содержание хлорофилла было одинаковым.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ:

A – зола пшеничной шелухи; B – зола соломы; C – зола брикетов; D – N, P и K.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Codling, E.E.**, Chaney R.L., Sherwell J. Poultry litter ash as a potential phosphorus source for agricultural crops. *J. Environ. Quality* 31. 2002. 954—961.
2. **Eichler-Loeberman B.**, Lopez R., Steinbrecht D., Koppen D. Pozytywne skutki nawożenia popiołami z biomasy w rolniczej produkcji roślinnej. W. Popioły z energetyki. Red. Myszkowska A, Szczygielski T. Wyd. Ekotech Sp. z o.o. 2006. 229—236.
3. **IUNG.** Zalecenia nawozowe. Cz. I. Liczby graniczne do wyceny zawartości w glebach makro i mikroelementów, Seria P(44), Puławy. 1990. 1—26.

4. **Kabata-Pendias A.**, Piotrkowska M. Pierwiastki śladowe jako kryterium rolniczej przydatności odpadów. *IUNG Seria P(33)*, Puławy. 1987. 1—39.
5. **Niedźwiecki E.**, Meller E., Meller J. Możliwości wykorzystania popiołów ze spalania węgla kamiennego w Elektrowni “Dolna Odra” w rekultywacji wysypisk odpadów komunalnych. *Mat. Konf. Nauk.-Tech. nt. “Rekultywacja terenów zdegradowanych w województwie szczecińskim”*, 18 września 1995, Nowe Czarnowo. *Rozwój Szczecina i Regionu – Technika i Ekologia*. 1995. 109—117.
6. **Niedźwiecki E.**, Meller E., Kęsek S., Jakubiec A. Właściwości fizyko-chemiczne popiołów powstałych ze spalania odpadów drzewnych w zakładzie Kronopol w Żarach oraz możliwości i sposoby ich zagospodarowania. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, z. 518. 2007. 119—125.
7. **Protasowicki M.**, Niedźwiecki E., Brucka-Jastrzębska E. Oddziaływanie składowiska popiołów z węgla kamiennego na środowisko w świetle wieloletnich badań stężeń metali w odciekach. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, z. 476. 2001. 251—258.
8. **Przewodnik** metodyczny Procedury bilansowania i rozliczania energii wytwarzanej w procesach współspalania. Red. Ścieżko M., Zuwała J., Sobolewski A. Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Towarzystwo Gospodarcze Polskie Elektrownie. Warszawa, Zabrze -2007.

Возможности утилизации золы биомассы. Е.Я. Билинска, Е. Меллер, С. Станковски // Материалы III научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 22–23 апреля 2010 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2010. С. 76 – 79.