

ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ**3.5. Направления применения золошлаков энергетических углей****3.5.3. Совместная переработка золошлаков и отходов других отраслей****3.5.3.1. Экологически безопасное использование золы от сжигания бытовых отходов, торфа, отходов бумажной и деревообрабатывающей промышленности в Швеции***К. Риббинг, Теплотехнический научно-исследовательский институт Швеции***АННОТАЦИЯ**

С 2002 г. Теплотехнический научно-исследовательский институт Швеции работает в рамках научно-исследовательской программы: экологически безопасное использование неугольной золы. Программа нашла поддержку около 40 организаций, как частных, так и государственных.

Существовало примерно 50 интересных проектов по использованию золы биоэнергетических котлов и мусоросжигательных установок. Программа была разделена на четыре направления:

- использование золы в лесах;
- применение золы в геотехнических сооружениях;
- складирование золы в отвалы;
- окружающая среда и химия.

1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА**1.1. Зола**

Ежегодно в Швеции производится ок. 1 млн т сухой золы. Это не только зола, образовавшаяся при сжигании чистого топлива, но также и минеральная часть, полученные в результате сжигания топлива. Образуется около 25 % золы — при сжигании бытовых отходов, 5 % золы — при сжигании торфа, 50...90 % отходов бумажной промышленности, 2...4% золы — при сжигании коры и 0,3...0,5% — чистой древесины. К этому количеству следует добавить глину и песок, которые находятся в торфе и древесной щепе. Шлак установок с кипящим слоем состоит главным образом из песка, летучая зола установок с циркулирующим кипящим слоем также содержит немного песка. Существуют несколько различных видов золы в котлах, и некоторые из них могут альтернативно перейти в шлак или летучую золу.

1.2. Котлы и мусоросжигательные установки

В Швеции существует большое количество различных котлов, в которых имеет место сжигание на решетке, и установок для сжигания самых различных отходов, таких как бытовые и промышленные отходы, отходы строительных материалов, бумажной промышленности, торфа, коры, древесной щепы и шинного производства. Более старые котлы имеют большое количество недожога в золе, а зола современных котлов при сжигании на решетке содержит всего 3...5 % недожога. Температура сжигания составляет около 1100 °С. Под мусоросжигательными установками имеется в виду решетка для сжигания отходов, главным образом, бытовых.

На котлах с факельным сжиганием сжигается всё меньше и меньше угля и все больше торфа, отходов швейной промышленности и древесных опилок. Благодаря высоким налогам на выбросы оксидов азота, коэффициенты избытка воздуха поддерживаются минимальными в течение процесса сжигания. Поэтому зола от котлов с факельным сжиганием может содержать большое количество недожога. Температура сжигания в таких котлах составляет примерно 1200 °С.

Кипящий слой применяется в котлах с факельными сжиганием и мусоросжигательных установках. Содержание недожога чаще всего очень мало.

Температура сжигания примерно равна 850 °С.

1.3. Недожог

Потери при прокаливании не являются достаточно хорошим способом определения недожога в золе, так как они могут содержать химически связанную воду, например $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или CO_2 в виде карбонатов $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$.

В соответствии с действующим проектом проводится анализ различной золы с использованием разных методов, и результаты этого анализа будут представлены на конференции [1].

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЫ В ЛЕСАХ**2.1. Кислотные дожди и низкая буферная способность**

В Швеции очень обеспокоены подкислением почвы из-за воздействия серной и азотной кислот, выпадающих в период дождей, особенно в юго-западной части Швеции. Вырубка древесины и использование ее для производства энергии также оказывают влияние на подкисление почвы. Леса еще могут выдержать подкисление, но потоки воды и озера чувствительны к этому из-за низкой буферной способности. Из моделирования видно, что когда древесина, ветви и верхушки деревьев собраны, даже минералогические грунты не могут выдержать отсутствие катионных питательных веществ.

2.2. Использование золы

Использование золы приводит к снижению подкисления водных систем, долговременному балансу питательных веществ в лесах и более быстрому росту деревьев в органических лесных почвах. Однако зола влияет на комплексный баланс азота в почвах. Допускается содержание тяжелых металлов в золе, но не более,

чем может быть удалено в течение одного периода урожая.

В Швеции проведено большое количество научных исследований на данную тему, и приведенная в статье программа внесла свой вклад по следующим вопросам:

2.2.1. Длительный рост и состояние лесов, в минералогическом грунте которых содержится зола. По результатам данного долгосрочного проекта, в отличие от других краткосрочных проектов, состояние леса лучше и темп роста деревьев выше, чем при отсутствии золы в минералогических грунтах [2].

2.2.2. Сложность в достижении желаемой низкой скорости выщелачивания хлористого калия. Данный вопрос является сложным [3, 4].

2.2.3. Оценка пригодности земли для удобрения органической почвы леса золой биотоплива в Швеции [5]. В Швеции имеется около 200 000 га земли, пригодной для удобрения леса золой. Зола часто необходима для роста органических почв леса.

2.2.4. Выброс газов в атмосферу при удобрении органических почв леса золой. Выброс газов в атмосферу ниже ожидаемого. Еще слишком рано делать выводы [6].

3. ГЕОТЕХНИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЫ

Пособия по использованию альтернативных материалов в дорожном строительстве изданы вне данной программы, например пособия по применению различных видов золы. Пособие «летучая зола в дорожном строительстве» издано в рамках упомянутой программы [7].

3.1. Шлак в дорожном строительстве

Ранние результаты показывают, что шлак мусоросжигательных установок является более твердым, чем природный гравий и менее твердым, чем щебень в качестве подосновы при строительстве новых дорог. Через несколько лет использования две экспериментальные дороги обладают такими же свойствами, как и дороги из щебня, или немного хуже [8].

Динамические циклические трехмерные и другие эксперименты были проведены на решетке котла с золой, образовавшейся при сжигании угля и древесины, а также со шлаком мусоросжигательных установок. Имея такие параметры, как низкая плотность и высокая несущая способность, данная зола особенно пригодна для некоторых строительных целей в качестве подслоя. Зола мусоросжигательных установок несколько лучше по несущей способности. Шлак угля используется в легких конструкциях. Шлак древесины может иметь почти ту же самую несущую способность, что и шлак мусоросжигательных установок, если количество недожога сравнительно невелико, и частицы не очень мелкие по своему фракционному составу [9].

3.2. Использование шлака установок с кипящим слоем в каналах

Доказано, что шлак котлов с кипящим слоем отвечает требованиям как заполнитель в каналах трубопроводов центрального отопления. Однако если топливо содержит пластмассу, выщелачивание сурьмы является проблемой [10].

3.3. Летучая зола биомассы в бетонах и в качестве заместителя портландцемента

Все летучая зола биомассы может быть использована для улучшения свойств бетонов, но лучшее ее применение — в качестве заместителей портландцемента. Летучая зола биомассы обладает самозатвердевающими свойствами, т.е. существует достаточно свободных CaO и SiO₂ для пуццолановых реакции во влажной золе. Особенно, при отборе проб для эксперимента нужно учитывать, что влажная летучая зола, подвергнутая воздействию большого количества воздуха, реагирует достаточно быстро с CO₂ и в этом случае бесполезна для пуццолановых реакций. Недожог и, например, Pb и Zn задерживают пуццолановые реакции. Недожог действует больше, как балласт в бетоне. Из-за содержания хлоридов возможности использования золы биомассы ограничены, большое содержание хлоридов разъедает арматурные стержни [4].

Доказано, что летучая зола котлов с факельным сжиганием, сжигающих торф/древесину, имеет хорошие реологические свойства в бетоне. Программа выявила интересную возможность использования летучей золы в качестве затвердевающего наполнителя для замены известняка и некоторого количества портландцемента в бетоне со щебнем в качестве балласта. При увеличении количества воды можно достичь хороших реологических результатов при использовании летучей золы котлов с ЦКС [11].

Установлено, что летучая зола бумажного производства при сжигании отходов на решетке и в котле с ЦКС может использоваться для замещения 50 % портландцемента в цементе шахты. Полномасштабный эксперимент планируется осенью 2005 г. [12].

3.4. Летучая зола в дорожном строительстве

Диссертация Пентти Лахтинена о морозостойкости небольших дорог с использованием летучей золы биомассы в укрепляющем слое показала на практике хорошие результаты. Все экспериментальные варианты со смесью гравия, щебня и цемента и без данной смеси показали высокие прочностные и морозоустойчивые характеристики [13, 14]. Дороги могут обладать недостаточной твердостью и иметь невысокую несущую способность при выпадении частых дождей или при наступлении морозов при строительстве дорог. Но все эти недостатки исчезают, как только дороги подсыхают. Чем больше при этом используется гравия или цемента, тем меньше проблем с состоянием дорог. Воздействие на окружающую среду от экспериментальных дорог незначительно.

Требуется очень много времени, чтобы первые капли воды прошли через гравийную дорогу с использованием летучей золы. Это заставляет нас предположить, что при выполнении тестов на выщелачивание в лабораториях нужно дать летучей золе затвердеть, по меньшей мере, 28 дней перед проведением эксперимента.

Прочность на сжатие пробы золы определяется по формуле Кильстедса $T = k/e^2$, где k — удельный коэффициент прочности материала; e — число пор, равное объему пор, отнесенное к объему твердых частиц [6]. (k указывает на то, что разная зола имеет примерно одинаковые величины коэффициента прочности материала, особенно после долговременного ее затвердевания).

Однако характеристики уплотнения сильно отличаются для разной золы. Различия в уплотнении объясняют большинство различий в прочности летучей золы на сжатие [13, 15].

3.5. Покрытия

Как летучая зола, так и шлак используются для покрытия поверхностей. Большинство из них применяются при строительстве парковочных площадок, хранилищ биомассы или отходов бумажной промышленности. Чаще всего зола покрывается слоем асфальта.

4. СКЛАДИРОВАНИЕ ЗОЛЫ В ОТВАЛЫ

4.1. Шлак

В Швеции большое количество отвалов будет закрыто в течение 10 — 15 лет, для чего необходимо использовать, по меньшей мере, 100 млн т материала. Это будет хорошим рынком для отходов. Большое количество шлаков мусоросжигательных установок используются в качестве плотного подслоя. Некоторое количество шлака проверяется на его использование в качестве дренажных слоев сверху плотного подслоя.

4.2. Летучая зола и шлам в качестве плотного слоя отвалов

Существуют натурные применения смесей отходов бумажной промышленности и летучей золы в шахтных отходах и на отвалах в качестве плотных слоев.

Одна часть программы была связана с разработкой смесей коммунальных шламов и летучей золы в качестве плотных слоев отвалов. Смеси при соотношении 50/50 на сухую массу являются оптимальными. Они обладают низкой фильтрацией, достаточным сопротивлением сдвигу, упругостью, могут выдерживать просадку материала и их легко восстанавливать, а также они не подвержены биодеструкции или подвержены ее в очень малой степени. Срок службы таких слоев большой, по меньшей мере, такой же, как при использовании большинства других методов [16, 17].

4.3. Засыпка хвостов шахт

При засыпке хвостов серосодержащих шахт основной целью является предотвратить взаимодействие кислорода с оставшимися сернистыми соединениями. Эксперименты, проведенные с 40-сантиметровыми слоями летучей золы и муниципальных шламов, выглядят очень перспективными. Оба слоя выдерживают воду с целью предотвращения проникновения кислорода в отходы. Содержание солей и высокий pH слоя золы предотвращают разрушение этого слоя корнями, и слой шлама будет долговечным, в котором растут растения. В проекте исследуется, какие растения для этого подходят [18].

5. ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА И ХИМИЯ

5.1. Экологическое руководство для использования золы в строительстве

Цель данного проекта — дать общие экологические рекомендации по использованию золы в дорожном строительстве. В проекте учитывается общее влияние шлака мусоросжигательных установок и летучей золы

биомассы в дорожном применении, включая строительство и разрушение дорог.

Показано, что если шлак мусоросжигательных установок покрывается асфальтом, то воздействие выщелачивания тяжелых металлов в окружающую среду является несущественным. Основная информация получена из проекта, в котором разрыли и провели анализ дороги на основе шлака мусоросжигательных установок, которая неудовлетворительно обслуживалась в течение 18 лет, на выброс тяжелых металлов [19].

В проекте также приведено, что летучую золу биомассы можно использовать в гравийных дорогах, с ограничением того, что спустя много лет на поверхности не должно быть слишком много летучей золы. Тяжелые металлы в золе, используемой в дорожном строительстве, могут быть серьезной проблемой [20].

5.2. Опасные отходы

Результат одного проекта — руководство по классификации отходов сжигания в соответствии с Постановлением об отходах в Швеции. Определено, что одним важным вопросом является вопрос ограничения токсичности. Слишком строгие ограничения по токсичности могут привести к тому, что даже зола, образовавшаяся при сжигании чистой древесины, может рассматриваться как опасная [21]. Особенно, когда ЕС классифицирует ZnO, как экологически токсичное вещество с 1 ноября 2005 г.

Из [22] следует, что токсичности тяжелых металлов не складываются, а уравниваются друг друга.

Существует риск, что отходы, содержащие свободный CaO и Ca(OH)₂, могут классифицироваться как опасные, даже если эти химические вещества требуются во многих применениях. Мы думаем, что золу с высоким содержанием этих химических веществ можно классифицировать как неопасную, если отходы от очистки дымовых газов при совместном сжигании не опасны.

5.3. Активность тяжелых металлов

В проекте SMAK была изучена селективная активность критических элементов в золе. Были исследованы неопасные шлаки мусоросжигательных установок и опасная летучая зола котлов с ЦКС. Экспериментальные факторы: ультразвуковая предварительная обработка, предварительная обработка с карбонизацией, отношение L/S, pH, время и температура [24].

Обработка оптимальными параметрами не изменила классификацию согласно решению Совета о критериях размещения отходов в отвалах, в соответствии с которой в отвалах не должно быть золы. Для шлака содержание Sb, Mo и Cr превысили нормативы для его размещения в отвалах как инертных отходов согласно решению Совета о критериях размещения отходов в отвалах. Только Cr превысил нормативную величину для размещения летучей золы в отвалах в качестве неопасных отходов.

5.4. Водород

В прошлом году в Швеции был взрыв в каверне горной породы при заполнении ее опасной летучей золой. Взрыв мог произойти из-за недостатка знаний о содержании металлической окиси алюминия в летучей золе. Водород образуется, когда зола увлажняется водой. Зола

является достаточно щелочной, чтобы растворить защитный слой окиси алюминия. В результате работы по проекту определено, что следующие золошлаки образуют большое количество водорода при контакте с водой:

- шлаки мусоросжигательных установок;
- летучая зола, образовавшаяся при сжигании отходов на решетке при высоком содержании алюминиевой фольги;
- зола установок с кипящим слоем, а не шлак, с бытовыми отходами и/или отходами строительных материалов в качестве топлива. Интересно, что в одних и тех же промышленных отходах отсутствовали оксиды алюминия в летучей золе, образовавшейся при сжигании отходов на решетке, но наблюдалось большое количество оксидов алюминия в летучей золе установок с ЦКС;
- некоторое количество водорода наблюдалось в летучей золе мусоросжигательных установок [24].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в Швеции около 50 % золы находит различное применение. Однако, необходимо выполнить большую работу для того, чтобы поддержать и увеличить уровень использования золы.

Программа по использованию золы будет продолжаться еще три года. Она имеет следующую цель: к концу 2008 г. будет достаточно знаний, чтобы достичь 90 %-го использования золы экологически приемлемыми способами в Швеции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Большинство ссылок на литературу даны на шведском языке, они приведены на английском, если первоисточник — на английском языке. В отчетах Värmeforsk всегда приводится резюме на английском языке и все диаграммы, схемы и рисунки имеют объяснения на английском. Отчеты по всем проектам будут выпущены до апреля 2006 г. Отчеты Värmeforsk можно скачать из интернет-сайта www.varmeforsk.se.

1. **Bjurström H.** What is unburnt? // Värmeforsk project Q4-260. 2005.
2. **Theelin G.** Recycling of ashes to stands of spruce and beech – effects on vitality, growth rate, the dynamics of nitrogen and the balance of coal // Värmeforsk project Q4-221. 2005.
3. **Mahmoudkhani M., Theliander H.** Slow dissolving bio-fuel ash pellets - A comparison of different alternatives // Värmeforsk report 880. 2005 (eng).
4. **Bjurström H., Lagerblad B.** Controlled leaching from bio ashes for recycling to forests // Värmeforsk project Q4-231. 2005.
5. **Hånell B.** The potential of utilizing wood ash and peat ash on organic soils in Sweden // Värmeforsk report 872. 2004.

6. **Sikström U.** The release of climate gases when fertilizing organic forest soils with ashes // Värmeforsk project 227. 2005.
7. **Munde H., Maccsik J.** Handbook: Flyash in soils and roads // Värmeforsk project Q4-270.
8. **Arm M.** Monitoring of test roads with MSWI bottom ash in the sub-base // Värmeforsk report 916. 2005.
9. **Arvidsson H., Lorents K.J.** Ashes mechanical performances - VTIs material database // Värmeforsk report 930. 2005.
10. **Pettersson R., Suér P., Rogbeck J.** Bottom ash from fluidising bed boilers as filler material in district heating pipe culverts // Värmeforsk report 852. 2004.
11. **Sundblom H.** Fly ashes from co-combustion as a filler material in concrete production // Värmeforsk project Q4-219.
12. **Nordström E., Holmström M., Sandström T.** Use of ashes from combustion of de-inking sludge in mining applications // Värmeforsk report 862. 2004.
13. **Mácsik J., Svedberg B., Lenströmer S., Nilsson T.** Flyash in civil Engineering // Värmeforsk report 870. 2004.
14. **Lahtinen P., Jyrävä H., Maijala A., Mácsik J.** Fly ash as binders for the stabilisation of gravel roads // Värmeforsk report 918. 2005.
15. **Kihlstedt P. G.** Consistency of Concentrates Preprint X IMPC 1973 (eng).
16. **Carling M., Myrhede E.** Covering of landfills with mixes of municipal sludge and ashes // Värmeforsk project Q4-225.
17. **Mossakowska A., Mácsik J.** Flyash and sewage sludge as liner material // Värmeforsk project Q4-237. 2005.
18. **Greger M., Neuschütz C.** Growth of plants on mine tailings // Värmeforsk project Q4-244. 2005.
19. **Bendz D., Flyhammar P.** Vändöra – a study of long time properties for a MSWI-slag road // Värmeforsk Project Q4-241. 2005.
20. **Bendz D., Wik O.** Environmental guidelines for use of ashes for construction purposes // Värmeforsk project Q4-237. 2005.
21. **Adler P., Haglund J.-E., Sjöblom R.** Guidance for classification of residues from combustion and incineration in accordance with the Swedish ordinance for waste // Värmeforsk report 866. 2004.
22. **Lindström L.** The Environmental History of the Falun Mine. ISBN 91-613 3535-3 (eng). Stiftelsen Stora Kopparberget.
23. **Svensson M., Sjöblom R., Hermansson I., Ecke H.** Selective mobilization of critical elements in incineration ashes // Värmeforsk report 913. 2005.
24. **Suér P., Lindeberg J., Rodin Å., Öhrström E., Berg M.** Production of gases from ashes // Värmeforsk project Q4 291. 2005.

К. Риббинг. Экологически безопасное использование золы от сжигания бытовых отходов, торфа, отходов бумажной и деревообрабатывающей промышленности в Швеции // Труды II Межд. научн. практ. конф. и спец. выст. «Экология в энергетике – 2005», 19-21 октября 2005 г., Москва, Изд-во МЭИ, - М. С. 166 – 170.