

ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ

3.5. Направления применения золошлаков энергетических углей

3.5.4. Использование золошлаков для улучшения свойств почв

3.5.4.2. Потенциал утилизации летучей золы бурых углей в сельском хозяйстве

М. Гибжинска, Г. Хари, П. Куява, М. Романовски

Технологический университет Западной Померании, Щецин, Польша

АННОТАЦИЯ

Зола, внесенная в почву, влияет, главным образом, на физические и химические свойства почвы, то есть на ее химическую реакцию, кислотность, количество меняющегося алюминия, сорбционную способность и водопоглонительную способность.

Внесение добавки летучей золы значительно улучшило свойства почвы за счет меняющегося содержания кальция и магния. В течение второго и третьего года эксперимента было замечено, что эффект от внесенной золы бурого угля становится все меньше.

Внесенная зола бурого угля, несмотря на ее использование в больших количествах, не способствовала изменению содержания металлов: цинка, меди, никеля, свинца и кобальта в почве и не влияла на урожайность и биометрические свойства культивируемых растений.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ БУРЫХ УГЛЕЙ

Основные месторождения бурых углей расположены в следующих странах мира: Австралия, Германия, Греция, Китай, Польша, Россия, США, Турция и Чешская республика. Запасы разрабатываемых мировых месторождений бурых углей оцениваются в 512 млрд т. Польша — страна, богатая обширными запасами бурого угля: балансные запасы разрабатываемых месторождений составляют около 14 млрд т, разведанные запасы — 58 млрд т и перспективные месторождения в угледобывающих областях оцениваются в 140 млрд т [3]. В 2008 г. добыча бурого угля в Польше составляла 59,501 млн т [4]. Уголь является основным видом топлива, используемым для производства электроэнергии в Польше, в результате сжигания которого образуется большой объем таких твердых отходов, как зола, шлак, золошлаковая смесь, шлак котлов с кипящим слоем. Летучая зола (искусственный пуццолан) образуется в процессе факельного сжигания угля и эвакуируется из топки котла вместе с дымовыми газами. Она представляет собой мелкофракционную минеральную пудрой светлого, темно-серого или светло-коричневого цветов и состоит, главным образом, из оксидов кремния, алюминия, железа, кальция и щелочных металлов: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O и TiO_2 . Более того, являясь по своим свойствам очень схожей с природной породой, зола также содержит небольшое количество мехнедожога и различные микроэлементы в малых количествах: Ва, Cu, Sr, Ni, Cr, Zn, Cd, Mo, V, Se, Pb, As и другие. С учетом содержания компонентов в золе можно выделить четыре группы составляющих: основные компоненты (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO), второстепенные компоненты (MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O), микрокомпоненты (TiO_2 , P_2O_5 , Mn и другие) и не-

дожог. Химический состав летучей золы подобен составу вулканического пепла. Стекловидные частицы, часто имеющие сферическую форму, имеют диаметр 0,5...200 мкм, а средний размер частиц — от 5 до 20 мкм. Аморфная стекловидная форма составляет около 70...80 % фазового состава летучей золы. Химический состав золы зависит от типа сжигания и угля. Обычно зола, отличающаяся высоким содержанием кремниевых и алюминиевых оксидов, образуется при сжигании каменного угля, в то время как высококальциевая зола — продукт сжигания бурого угля.

В традиционных топках котлов наблюдается наиболее существенное влияние типа сжигания угля на компонентный состав золы. Согласно действующим нормам [5] различаются три типа золы котлов в зависимости от содержания в ней основных компонентов, а именно: кремния, алюминия и кальция.

Таблица 1. Классификация летучей золы согласно нормам BN-79/6722-09 [5]

Тип летучей золы	Символ	Содержание основных элементов, [%]			
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	SO_3
1 Кремниевая зола	k	> 40	< 30	≤ 10	< 4
2 Алюминиевая зола	g	> 40	≥ 30	≤ 10	< 3
3 Кальциевая зола	w	> 30	< 30	> 10	≥ 3

Зола бурых углей содержит очень незначительное количество никеля, кадмия, мышьяка и других тяжелых металлов, однако, эта зола богата кальцием и магнием [6]. В соответствии со статьями научных сотрудников Великобритании летучая зола разделяется на два класса: F и C. В золе класса F содержание трех наиболее важных оксидов — SiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 превышает 70 %, а содержание CaO составляет менее 5 %. Этот тип золы называется низкокальциевой золой. В золе котлов с кипящим слоем образуется зола класса C, в которой содержание CaO более 20 %, поэтому она называется высококальциевой золой [7]. Промежуточное место среди этих видов золы занимают такие отходы энергетики, как летучая зола котлов с кипящим слоем, образовавшаяся при сжигании угля и содержащая продукты сероочистки, поэтому имеющая не всегда постоянный состав [1]. Обычно в такой золе наблюдается повышенное содержание кальция, что в свою очередь приводит к росту щелочности.

В Польше летучая зола, главным образом, образуется при сжигании углей на теплоэлектростанциях (ТЭС). Ежегодный выход золы составляет около 13 млн т. Использование золы в качестве удобрений в сельском хозяйстве является одним из основных направлений при-

менения золы бурых углей, особенно золы с повышенным содержанием кальция и магния. Зола, внесенная в почву, больше всего влияет на ее физические и химические свойства, такие как химическая реакция, кислотность, количество меняющегося алюминия, сорбционная и водопоглощительная способность. Летучую золу, непосредственно внесенную в почву, можно расценивать как удобрение, содержащее кальций и магний. Зола бурых углей обладает несколько меньшей щелочностью, чем удобрения на основе кальция, однако, она содержит другие компоненты, жизненно важные для растений, особенно магний. Это очень важный факт, поскольку на большей части пахотных земель в Польше наблюдается дефицит магния, и они являются чрезмерно кислыми.

2. ВЛИЯНИЕ ЗОЛЫ НА ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВЫ

2.1. Условия проведения полевых опытов

Полевые опыты проводились в 2004-2006 гг. на территории Опытного хозяйства в Липнике около Щецинского Старгарда на легкой почве (хорошее ржаное поле). Было исследовано семь вариантов удобрений: контрольный вариант, СаО, доломитовая известь $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, зола первого, второго и третьего полей электрофилтра и смесь золы трех полей электрофилтра. Кальциевые удобрения и зола были внесены в количестве, соответствующем 1,0 гидролитической кислотности почвы. Дозы каждого кальциевого удобрения были выбраны с учетом содержания оксидов кальция и магния. Зола бурых углей, образованная на ТЭС ZE PAK S.A. Pątnów, Adamów и Kopin, содержала в среднем 22,82 % кальция, 3,62 % магния, 0,07 % натрия и 0,04 % калия. Содержание микроэлементов в золе удовлетворяло нормам и составило следующие величины: цинк — 18,2...26,4, медь — 11,7...19,2, никель — 19,7...21,57 и кобальт — 11,7...19,2 мг/кг золы. Золы, использованные в эксперименте, не содержали соединений свинца. Кислотность летучей золы, определенная как рН в H_2O колебалась в диапазоне от 11 до 13. В годы проведения полевых опытов получены весенний урожай лопушника съедобного японского, яровой пшеницы сорта Ванадий, рапса ярового и озимой пшеницы.

2.2. Реакция почвы

В результате удобрения почвы золой из трех полей электрофилтра и смесью электрофилтровой золы почва стала более щелочной (рН вырос примерно на 0,5). Показатель рН изменился за счет высокого содержания кальция и магния в золе. В большинстве случаев нейтрализующий эффект золы был подобен эффекту от внесения извести. В течение второго и третьего годов проведения опытов наблюдалась тенденция повторного повышения кислотности, в то время как в контрольном образце почвы не было каких-либо изменений.

2.3. Гидролитическая кислотность

Кислотность почвы напрямую связана с реакцией почвы. В почве, которая использовалась в натурном эксперименте, куда была внесена высококальциевая летучая зола бурых углей, гидролитическая кислотность составила 36,4 ммоль H^+ /кг грунта. Во время первого года проведения опытов за счет внесения высококальциевой золы гидролитическая кислотность почвы снизилась примерно

на 5,0 ммоль H^+ /кг грунта, то есть на 20 %. В течение следующего года проведения исследования гидролитическая кислотность почвы, удобренной золой, опять существенно снизилась. На третьем году исследования гидролитическая кислотность почвы имела тенденцию к снижению, но на меньшую величину по сравнению с предыдущими годами. Полученные результаты свидетельствуют о постоянстве гидролитической кислотности почвы.

2.4. Обменный алюминий

Токсическое действие обменного алюминия, главным образом, затрагивает корневую систему растений, ограничивая их рост. Преимущество известкования основывается, фактически, на нейтрализации обменного алюминия, снижая его до нетоксичного уровня или приводя к его распаду в почве. В рассматриваемом опыте, при котором была внесена высококальциевая зола бурых углей, содержание подвижного алюминия составило 33,76 мг Al /кг грунта в контрольном образце почвы. В зависимости от поля электрофилтра воздействие золы менялось. Использование золы первого и третьего полей привело к значительному уменьшению содержания обменного алюминия в почве (28,85 и 26,38 мг Al /кг грунта, соответственно). Удобрение золой второго поля или смесью электрофилтровой золы не изменило содержание мобильного алюминия в почве. Содержание алюминия на втором году эксперимента оставалось на том же уровне, что и в первом году. В последнем году эксперимента содержание алюминия в почве во всех областях достигло уровня, типичного для почвы контрольной области.

3. ВЛИЯНИЕ ЗОЛЫ НА СОДЕРЖАНИЕ МАКРОКОМПОНЕНТОВ В ПОЧВЕ

3.1. Обменные формы кальция и магния

Растения поглощают кальций и магний из почвенного раствора в форме ионов, таким образом, относительное содержание обменных форм в почве более важно, чем общее содержание этих элементов. Кальций и магний зачастую, как правило, рассматривают как факторы, регулирующие кислотность почвы, забывая об их роли в питании растений.

В опытном образце почвы, в которую была внесена зола котлов с кипящим слоем, содержалось 434,98 мг Ca /кг грунта обменного кальция и 24,46 мг Mg /кг грунта. Добавка золы котлов с кипящим слоем со средним содержанием кальция 23 % и магния 3,7 %, значительно обогатила почву обменным кальцием и магнием. Внесение золы первого поля электрофилтра привело к большому росту содержания обменного кальция (194,27 мг Ca /кг грунта).

Максимальное содержание обменного магния в почве наблюдалось после внесения в нее смеси электрофилтровой золы, и составило в годы проведения опытов: 73,07, 46,71 и 43,49 мг Mg /кг почвы соответственно. В последующие годы проведения опытов содержание обменного кальция и магния снизилось, хотя сохранилось на более высоком уровне, чем в контрольном образце почвы. Таким образом, использование золы бурых углей имеет большое значение, поскольку большая часть пахотных земель Польши испытывает недостаток магния и является чрезмерно кислой.

3.2. Фосфор и калий

Традиционное известкование, также как и внесение высококальциевой золы, является главным фактором, влияющим на изменение концентрации ионов фосфора в почвенном растворе. Опытный образец почвы содержал всего: 630 мг Р/кг грунта и 1225 мг К/кг грунта; содержание фосфора и калия составляет около 10 % от общего содержания.

В первый год эксперимента контрольный образец почвы содержал 64,98 мг Р/кг грунта. Вследствие удобрения почвы высококальциевой золой бурых углей было обнаружено повышение содержания фосфора в почве. Самый большой эффект был получен после использования золы третьего поля электрофильтра и смеси электрофильтровой золы: содержание фосфора увеличилось до 90,80 мг Р/кг грунта. В последующие годы исследования содержание фосфора в контрольном образце почвы снизилось. Подобное снижение содержания фосфора также наблюдалось в почве, удобренной золой. Однако, во время трехлетнего опыта эффект от внесения золы в почву сохранился.

Внесение высококальциевой летучей золы бурых углей не изменило существенным образом относительное содержание калия в почве. Данное наблюдение может объясняться низким содержанием калия в золе бурых углей.

3.3. Суммарное содержание железа и содержание обменного железа

Кроме естественного снижения железа в почве, очень часто железо становится дефицитом из-за реакции с фосфатами или карбонатами. В рассмотренном опыте суммарное среднее содержание железа в золе бурых углей составило 26 г/кг сухой массы.

Общее содержание железа в почве составляло примерно 0,6 %, что соответствует средней величине для песчаных почв. Внесенная в опыте летучая зола с содержанием железа до 3 % не оказала существенного влияния на относительное содержание железа в почве.

Содержание обменного железа в почве менялось от 777,99 до 804,91 мг Fe/кг грунта. В первый и второй годы проведения опытов внесение летучей золы не влияло на содержание обменного железа в почве. В последний год опытов наблюдался существенный рост количества обменного железа в почве, удобренной золой первого и второго полей электрофильтра и в почве, удобренной смесью электрофильтровой золы.

3.4. Обменный натрий

На основании проведенных исследований было установлено, что внесение высококальциевой золы бурых углей не оказало существенного влияния на содержание обменного натрия в почве. Каждый год содержание обменного натрия было таким же, как и в контрольном образце почвы.

4. ВЛИЯНИЕ ЗОЛЫ НА СОДЕРЖАНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В ПОЧВЕ

4.1. Суммарное содержание магния

Внесение золы с содержанием марганца около 3000 мг/кг золы может привести к значительному обогащению почвы марганцем. Опытная почва содержала 299,7 мг Мп/кг грунта. Внесение золы бурых углей привело к увеличению содержания марганца до 325,5 мг/кг грунта

вследствие того, что содержание марганца в золе составляло в десять раз больше по сравнению с относительным содержанием марганца в опытной почве. После трехлетнего эксперимента общее содержание марганца снова достигло уровня, типичного для контрольного образца почвы.

4.2. Цинк, медь, никель, свинец и кобальт

Внесение стандартных кальциевых удобрений и зол бурых углей, несмотря на их использование в больших количествах, не привели к изменению относительного содержания рассматриваемых металлов: цинка, меди, никеля, свинца и кобальта.

5. ВЛИЯНИЕ УГОЛЬНОЙ ЗОЛЫ НА УРОЖАЙНОСТЬ И КАЧЕСТВО РАСТЕНИЙ

В годы проведения опытов выращивались яровые пшеница и рапс, а также озимая пшеница. Внесение в почву золы бурых углей, отобранной из трех полей электрофильтра, не повлияло на урожайность, его структуру и биометрические особенности культивируемых растений. Использование летучей золы бурых углей, образованная на ТЭС ZE PAK S.A. Pątnów, Adamów и Konin, для удобрения почвы, не привело к изменению общего содержания кальция, фосфора и калия в зернах и семенах растений. Однако, нужно подчеркнуть что, внесение в почву золы бурых углей позволило значительно увеличить концентрацию магния в зернах обоих яровых культур за счет изменений, происходящих в опытной почве, поскольку внесение в почву золы со средним содержанием кальция 23 % и магния 3,7 % привело к существенно насыщению почвы кальцием и обменным магнием [2, 8].

Внесение высококальциевой золы бурых углей до наступления двух вегетационных сезонов привело лишь к незначительному ухудшению физических свойств зерен; по сравнению с зернами, выращенными на контрольном поле, объемный вес зерен озимой пшеницы существенно снизился. Более того, содержание наиболее крупной фракции зерен диаметром более 2,8 мм, существенно снизилось [8].

6. ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЗОЛЫ С ЦЕЛЬЮ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ УДОБРЕНИЯ

Осадки сточных вод, используемые в сельскохозяйственных целях, должны соответствовать определенным требованиям. Одним из способов подготовки осадков для их использования в сельском хозяйстве является добавка золы, что делает возможным использование смеси для удобрения растений. Полученные смеси имеют низкую влажность, и кроме того, щелочная реакция золы приводит к ощелачиванию шлама, что является благоприятным фактором. Также благоприятными являются процессы компостирования шлама и золы. Добавка золы бурого угля в шлам замедляет скорость минерализации органических веществ, содержащихся в шламе, благодаря чему потери азота и угля во время компостирования смесей меньше, чем потери в случае использования шлама без добавок.

Внесение удобрений на основе высококальциевой золы не только приводит к увеличению содержания окислов кальция и магния в почве, но также обеспечивает

растения требуемым количеством других питательных веществ. Готовое к использованию удобрение должно предварительно гранулироваться. Технология производства гранул должна быть простой, принимая во внимание необходимое оборудование и процессы сушки, хранения, транспортирования и отгрузки. Переход к применению гранул вместо порошкообразного материала с использованием соответствующих связывающих материалов и дополнительных добавок позволит создавать многокомпонентные удобрения со специальными составами. Внедрение такой технологии позволит создать новый сектор производства удобрений в Польше. Поэтому рынок таких удобрений для выращивания растений с целью производства биотоплива и биокомпонентов к топливу, становится потенциально выгодной нишей экономики [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Gawlicki M.**, Roszczynialski W. Nowe elementy w gospodarce odpadami energetycznymi. Mat. III Szkoły Gospodarki Odpadami, Ryto-Kraków. 2000.
2. **Gibczyńska M.**, Meller E., Hury G. Długotrwałość oddziaływania wysokowapniowego popiołu z węgla brunatnego na zawartość metali w glebie lekkiej. (The long duration effect of ashes from brown coal on physical properties of light soil). Popioły z energetyki, Międzyzdroje, listopad 2007. 215-225.
3. **Libicki J.**, Tarasewicz Z. Projektowanie i budowa Kopalni Węgla Brunatnego "Legnica", Węgiel brunatny, 3, 2005, 1-5.
4. **Mały** Rocznik Statystyczny Polski GUS Warszawa 2008.
5. **Norma Branżowa - BN-79/6722-09** „Popioły lotne i żużle z kotłów opalanych węglem kamiennym i brunatnym; Podział, nazwy i określenia”, 1976.
6. **Rosik-Dulewska Cz.** Podstawy gospodarki odpadami. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 2002.
7. **Singh D.N.**, Kolay P.K. Simulation of ash – water interaction and its influence on ash characteristics. Progress in Energy and Combustion Science 28, 2002. 267-299.
8. **Stankowski S.**, Pacewicz K., Gibczyńska M. Wpływ wapnowania gleby popiołem z węgla brunatnego na plon i jakość ziarna odmian pszenżyta jarego. Przetwarzanie i wykorzystanie popiołów wysokowapniowych. Bełchatów, 22-24 lutego 2006r., 2006. 271-276.
9. **Świdarska-Ostapiak M.** Popioły wysokowapniowe ze spalania węgla brunatnego jako półprodukt nawozów wapniowych i wieloskładnikowych. Popioły z energetyki, Międzyzdroje, listopad 2007. 227-235.

Потенциал утилизации летучей золы бурых углей в сельском хозяйстве М. Гибжинска, Г. Хари, П. Куява и др. // Материалы III научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 22–23 апреля 2010 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2010. С. 68 – 71.