

**ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ****3.5. Направления применения золошлаков энергетических углей****3.5.4. Использование золошлаков для улучшения свойств почв****3.5.4.5. Влияние орошения на растворение химических компонентов в золе каменных углей**

*Т. Войчицук, Е. Меллер, А. Саммель, С. Станковски, Технологический университет Западной Померании, Щецин, Польша*

**АННОТАЦИЯ**

В лабораторных условиях были определены: химический состав фильтрата из почвы, удобренной золой при увеличении дозы ее внесения, и химический состав воды, просачивающейся через золу, золу+цеолит и золу+бурый уголь. Кроме того, на объекте исследования ТЭС «Дольна Одра» был проведен анализ химического состава поверхностной воды, воды, проходящей через профиль, а также подземных вод. Было произведено сравнение химических элементов золы различного происхождения, растворимых в воде.

На химический состав фильтрата оказывали влияние: месторождение каменного угля, метод удобрения поверхностного слоя золоотвала и доза золы, внесенная в качестве удобрений.

**ВВЕДЕНИЕ**

Золы, остатки сжигания каменных углей, образовавшиеся в процессе выработки электроэнергии, не являются нейтральными по отношению к окружающей среде, независимо от обращения с ними. Таким образом, анализ химических изменений, как количественных, так и качественных, происходящих в золе, используемой для удобрения почвы или находящейся на золоотвале, должен быть основой для их использования. На химическое выветривание минералов, а также золы, значительное влияние оказывает вода, что приводит к растворению и перемещению химических элементов. В сравнительно короткое время вода меняет химический состав меняющихся объемов золы, попадающих в окружающую среду.

Целью исследований, проведенных Департаментом почвоведения, было определение изменения некоторых химических свойств золы каменных углей, контактирующей с окружающей средой, особенно под воздействием воды.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Для исследования растворимости в воде химических элементов, находящихся в золе, побочном продукте сжигания каменных углей, было использовано следующее: лабораторные эксперименты с применением образца грунта для орошаемых почв (польский патент РО №54427), экспериментальный объект ТЭС "Дольна Одра", на которой было использовано 4 лизиметра, и образцы золы, отобранные на электростанциях: «Бурштын» (Украина), «Ваттен-

фаль» (бывшая ТЭС Варшавы) и «Дольна Одра» (Щецин).

Рассмотрено влияние внесения золы на концентрацию элементов фильтрата в почве, содержащую 12 % глины (< 0,02 мм), 26 % ила (0,1...0,02 мм), взятого из слоя коричнево-красного грунта толщиной 0...10 см. Зола ТЭС "Дольна Одра" была внесена в следующих дозах: I – 0; II – 15; III – 60 и IV – 120 т/га. Образец грунта был однократно орошен неионизированной водой в объеме 700 см<sup>3</sup>.

Анализ миграции элементов из золы, золы с внесением цеолита (клиноптилолита) и бурого угля был проведен следующим образом:

I – зола,

II – ½ золы + ¼ цеолита + ¼ бурого угля;

III – ½ золы + ½ цеолита;

IV – ½ золы + ½ бурого угля.

Для определения химического состава поверхностных вод (S-1, S-2, S-3, S-4), (L-1, L-2, L-3, L-4), а также подземных вод (P-1, P-2, P-3, P-4, P-5, P-6), просачивающихся через золу, была исследована экспериментальная зависимость 4 лизиметров, установленных на ТЭС "Дольна Одра", каждый из которых имел площадь 25 м<sup>2</sup>. В 2002 г. лизиметры были заполнены золой (0...170 см) и слой толщиной 0...40 см L-1 и L-2 был обогащен непитательным торфом (1 часть непитательного торфа + 3 части золы), а L-3 и L-4 - компостом из коры хвойных деревьев, сыпучим песком и ферментированными осадками муниципальных сточных вод.

Была изучена степень растворимости компонентов золы в композитных образцах, отобранных на указанных электростанциях.

Химический анализ изучаемого материала включал определение различными методами следующих компонентов: *pH* в  $H_2O$  и *KCl* – потенциметрическим методом, (*S+Hh*) – методом Каппена, органического углерода – методом Тюрина,  $CO_3^{2-}$  – титриметрическим методом, *Cl* – аргентометрическим методом,  $Al^{3+}$  – методом Соколова, макро- и микроэлементов – методом атомно-абсорбционной спектроскопии, общую концентрацию солей – кондуктометрическим методом.

**РЕЗУЛЬТАТЫ**

Химические вещества, внесенные в почву, выщелачиваются вдоль профиля грунта водой атмосферных осадков, и могут также активировать свои

природные ресурсы. Поэтому, до принятия решения об использовании в качестве минеральных удобрений различных побочных продуктов сжигания угля, очень важным является определение их химического состава, особенно, содержание легко растворимых в воде элементов.

Проведенные исследования показали, что внесение золы каменных углей и орошение почвы приводят, в первую очередь, к изменению реакции грунтов, включая неудобренную золой почву. Через 5 лет реакция выщелачивания изменилась: в неудобренной почве – с кислой на кислотную; в почве с

внесением золы от 15 до 60 т/га – с кислотной на нейтральную, а в случае с внесением золы 120 т/га – с нейтральной на щелочную. В то же время, при увеличении дозы внесения золы содержание *Mg* и *Na* также увеличилось [7].

Независимо от дозы внесения золы оказалось, что кальций вымывается первым (табл. 1), тогда как содержание *K*, *Mg* и *Na* зависело от внесенной дозы золы, например, наибольшее содержание *K*, вымытого из неудобренной почвы, наблюдалось при внесении в почву золы порядка 120 т/га.

Таблица 1. Зависимость усредненного общего содержания химических элементов [мг/дм<sup>3</sup>], вымытых из грунтов после трех орошений путем разбрызгивания, от дозы золы

Дозы золы, т/га	Химический состав							<i>pH</i>	Солесодержание, гNaCl/дм <sup>3</sup>
	<i>Ca</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Cl</i>		
0	497	160	56,3	41,5	0,042	2,4	53,5	5,0	1,93
15	460	139	60,8	69,7	0,046	2,3	45,2	5,4	1,86
60	507	123	20,6	130	0,056	нет данных	46,1	6,3	2,36
120	572	148	155	184	0,170	нет данных	50,6	7,2	3,30

Таблица 2. Общее количество вымытых элементов после 12 орошений путем разбрызгивания, мг/дм<sup>3</sup> (усредненные величины)

Дозы золы, т/га	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>
0	2,64	5,19	0,53	0,12
15	0,59	1,33	1,16	0,20
60	0,20	0,15	0,65	0,22
120	0,15	0,18	0,60	0,26

При различных величинах *pH* наблюдалось повышенное содержание таких элементов, как *Al*, *Fe*, *Mn* и *Zn* в фильтрате неудобренной почвы и после внесения 15 т золы/га (табл. 1, 2), [6,8].

Химические компоненты золы не только различают ресурсы питательных веществ в почве, но и меняют количественные соотношения между парами элементов, легко растворимых в воде. Было установлено, что в зависимости от внесенной дозы золы существуют различные взаимосвязи, например, в фильтратах беззольной почвы наибольшая величина коэффициента корреляции была у *K* и *Na* ( $r_{xy}=0,95$ ), а также *Ca* и *Mg* ( $r_{xy}=0,94$ ), [9, 12].

Количество вымытых элементов, в значительной степени, зависит от антагонистических и синергетических взаимодействий между химическими эле-

ментами, что косвенно поддерживается величиной коэффициента линейной регрессии. С увеличением дозы внесения золы количество вымытого *Mg* возрастает в зависимости от количества *Ca*. Особое внимание следует обратить на величину коэффициента регрессии между *Mg* и *K* катионами. В почве, неудобренной золой, при выщелачивании 1 г *Mg* происходило вымывание 2,819 г *K*. Величина коэффициента регрессии уменьшилась после внесения 15 т/га золы, но такая взаимосвязь не наблюдалась при более высоких дозах внесения золы (60 и 120 т/га) (табл. 3).

В результате выщелачивания свойства почвы, удобренной золой, изменились. В табл. 4 представлены только значимые коэффициенты регрессии.

Таблица 3. Зависимость коэффициента линейной регрессии для химических элементов, вымываемых во время увлажнения, от дозы внесения золы, выраженной в одинаковых единицах

Пара химических элементов		Дозы внесения золы, т/га			
		0	15	60	120
<i>x</i>	<i>y</i>	<i>by/x</i>			
<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	0,074	0,137	0,256	0,334
<i>Ca</i>	<i>K</i>	0,201	0,147	0,099	0,092
<i>Ca</i>	<i>Na</i>	0,084	0,055	-	0,158
<i>Ca</i>	<i>Cl</i>	0,042	0,043	0,040	0,042
<i>Mg</i>	<i>K</i>	2,819	1,056	0,331	0,202
<i>Mg</i>	<i>Na</i>	1,200	0,384	-	-
<i>Mg</i>	<i>Cl</i>	0,640	0,302	0,128	-
<i>K</i>	<i>Na</i>	0,453	0,437	0,180	1,803

К	Cl	0,237	0,280	0,352	0,439
Na	Cl	0,507	0,339	1,421	0,232

бу/х – коэффициент линейной регрессии

Таблица 4. Зависимость некоторых химических свойств почвы (0...10 см) от усредненной дозы внесения золы

Дозы внесения золы, т/га	$pH_{KCl}$	<i>Hh</i>	<i>S</i>	увеличение (+) или снижение (-) (сухая почва), %			
		смоль(+)/100 г		<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>
0	4,09	2,44	1,85	+13	+30	-46	-78
15	4,29	2,15	2,33	+21	-2	-44	-77
60	5,50	1,26	3,80	+41	-5	-40	-72
120	6,67	0,82	5,53	+55	-29	-42	-66

Орошение верхнего слоя почвы (0...10 см) привело к увеличению концентрации ионов водорода и в зависимости от дозы внесения золы - увеличению или уменьшению некоторых катионов, легко растворимых в *HCl* (концентрация 0,1 моль/дм<sup>3</sup>). Было обнаружено увеличение ионов кальция и в удобренной, и в неудобренной золой почве, в то время как внесение золы привело к снижению *Mg*, *K*, *Na*, [9].

Верхний слой угольной золы (0...150 см), находящейся на золоотвале, превращается в почву в результате почвообразовательных процессов, в которых вода атмосферных осадков является одним из факторов, воздействие которого на химический состав золы может быть исследовано. Зола относится к материалам, являющимся легко проницаемыми для воды атмосферных осадков и, следовательно, осадки оказывают влияние на направление химических изменений в золе, находящейся в отвале.

На химические изменения также влияют удобрения, использующиеся для ускорения задернения золоотвалов. Внесение материалов, богатых органическими и химическими соединениями из сточных вод, в золу, с одной стороны, ускоряет процесс рос-

та растений и задернения, но с другой стороны, способствует активации значительного количества элементов, проходящих через золоотвал вниз с осадками атмосферной воды. Эксперименты, проведенные на экспериментальном участке «Дольна Одра» в Нове Чарново позволили выявить явную активацию большего количества элементов в более обогащенной золе. Более питательные поверхностные воды, находящиеся в лизиметрах (*S-3*, *S-4*), содержали больше исследуемых элементов, чем менее питательные воды (*S-1*, *S-2*) (табл. 5). Химический состав воды в лизиметре, просачивающейся через золу и добавки, содержит гораздо большее количество компонентов. В лизиметрах, в которых содержатся менее питательные воды (*L-1*, *L-2*), большее количество *Ca*, *K* и *Na* проходило вниз, а в тех лизиметрах, в которых находились более питательные воды (*L-2*, *L-4*) – проходило большее количество магния и органического углерода [10]. Кроме того, химический состав грунтовых вод, в пределах экспериментального объекта, различался и зависел от расположения пьезометров, как видно из анализа проб воды в отобранных пьезометрах (*P-1*, 2, 3, 6) (табл. 5).

Таблица 5. Содержание химических элементов в поверхностных водах (*S-1*, 2, 3, 4) в лизиметрах, в воде лизиметров (*L-1,2,3,4*) и подземных водах (*P-1*, 2, 3, 6) [мг/дм<sup>3</sup>]

Вариант	Электропроводность, [мСм/см]	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	Органический <i>C</i>
<i>S-1</i> , <i>S-2</i>	0,12	12,0	1,33	12,6	6,0	2,23
<i>S-3</i> , <i>S-4</i>	0,15	13,9	1,65	13,8	4,5	6,69
<i>L-1</i> , <i>L-2</i>	1,67	247,7	37,4	141	129	2,02
<i>L-3</i> , <i>L-4</i>	4,68	53,0	806,6	97,5	80,2	4,13
<i>P-1</i>	0,44	39,1	7,1	17,2	34,7	4,13
<i>P-2</i>	1,26	86,1	32,5	56,9	151	5,31
<i>P-3</i>	1,44	126,6	35,1	36,7	140	2,98
<i>P-6</i>	0,65	108,5	23,8	1,9	9,6	16,0

Зола, образовавшаяся в процессе сжигания каменных углей, может быть использована для восстановления деградированных почв вместо песка и гравия, что дополнительно защищает другие области от деградации [4]. Тем не менее, под влиянием осадков они по-прежнему подвергаются воздействию процесса выщелачивания. Этот процесс неизбежно замедлится при внесении сорбентов, таких как гуминовые кислоты и цеолиты. Исследования, описанные в источниках [1-3], свидетельствуют о том, что и природные, и синтетические цеолиты ха-

рактеризуются значительной сорбционной способностью.

В результате лабораторного эксперимента было установлено, что зола и шлак, бурый уголь и цеолит влияли на количество вымываемых элементов во время орошения разбрызгиванием в зависимости от их содержания, в частности, их вариаций. Было установлено, что содержание материалов, обладающих сорбционной способностью, оказали значительное влияние на количество выщелоченных элементов (табл. 6). Исследуемый фильтрат золы характеризовался высокой проводимостью вследствие

влияния, в первую очередь, хлоридов магния и натрия. Среди внесенных сорбентов цеолит больше всего замедлял выщелачивание элементов, при этом

бурый уголь обладал высокой проводимостью и способствовал потере кальция [11].

**Таблица 6. Изучение некоторых химических свойств фильтратов, полученных после 3 орошений разных комбинаций золы с добавками, помещенных в колонки для исследования орошенной почвы (усредненные величины)**

Варианты состава	Электропроводность, [мСм/см]	$CO_3^{2-}$	$Cl^{-}$	$Ca$	$Mg$	$Na$	$K$
		[мг/дм <sup>3</sup> ]					
I	2,62	31,29	155,6	127,6	274	166	75,9
II	1,95	25,42	65,8	250,9	166	39	27,2
III	1,43	12,71	71,5	228,7	95	16	16,8
IV	2,28	28,36	72,6	307,3	224	105	25,3
НДР <sub>0,05</sub>	0,24	5,51	4,24	34,0	30,0	18,1	12,9

I - зола; II - 1/2 золы + 1/4 цеолита + 1/4 бурого угля; III - 1/2 золы + 1/2 цеолита; IV - 1/2 золы + 1/2 бурого угля, НДР – наименьшая достоверная разность

Каменный уголь поступает для выработки электроэнергии из различных месторождений, имеет разное происхождение и химический состав, и поэтому существуют различия и в химическом составе золы, и растворимости тех или иных элементов в воде.

Сравнение химического содержания золы от трех электростанций: «Бурштын» в Украине, «Ваттенфаль» в Варшаве и «Дольна Одра» в Щецине показало, что количественные различия содержания

легко растворимых в воде форм может быть связано с общим содержанием этих форм [5].

Максимальные величины растворимых  $Ca$ ,  $K$  и  $Na$  были получены в золе электростанции „Ваттенфаль”,  $Mg$  - в золе ТЭС «Бурштын» и «Дольна Одра». Зола ТЭС «Дольна Одра» содержала существенно большее количество  $Fe$ ,  $Pb$  и  $Co$  в сравнении с другими электростанциями (табл. 7).

Зола, внесенная в почву, в зависимости от ее происхождения, воздействует на движение отдельных элементов в растворе почвы особым образом.

**Таблица 7. Среднее содержание макро- и микроэлементов, растворимых в дистиллированной воде, в золе каменных углей некоторых электростанций [мг/кг]**

Электростанция	Ca		Mg		K		Na		Fe		Pb		Co	
«Бурштын», Украина	288	a*	37,4	a	14,4	a	7,50	a	0,023	a	0,048	a	0,021	a
«Ваттенфаль», Варшава	6139	b	2,2	b	104,2	b	159,9	b	0,016	a	0,049	a	0,065	a
«Дольна Одра», Щецин	77,7	c	36,4	a	6,4	a	3,37	a	0,145	b	0,146	b	0,128	b
НДР <sub>0,05</sub>	217		11,8		11,66		5,78		0,11		0,065		0,059	

\* a, b, c - гомогенные группы

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Добавки золы и орошение приводят к изменению химических свойств удобренной почвы вследствие выщелачивания макро- и микроэлементов, что приводит к повышению кислотности почвы, общего количества катионов и снижению величины гидролитической кислотности.
2. Изменения химических свойств почвы, удобренной золой с увеличением доз ее внесения, в результате орошения, демонстрируются ростом или снижением исследуемых катионов. С увеличением доз внесения золы растет содержание  $Ca$ , находящегося в почве, при этом содержание  $K$  и  $Na$  снижается.
3. Орошение и выщелачивание химических элементов приводило к изменению количественных соотношений в зависимости от дозы вносимой золы, что подтверждается расчетными коэффициентами регрессии. Эта зависимость относится, прежде всего, к соотношению  $Ca:Mg$  и  $Ca:K$ .
4. Стекающие поверхностные воды в лизиметрах содержат химические элементы из золы и добавок, и их содержание существенно выше в воде, просачивающейся через лизиметры вниз в под-

земные воды. На исследованном экспериментальном графике химический состав подземной воды зависел от расположения пьезометра, следовательно, вода имела разный химический состав.

5. Бурый уголь и цеолит, используемые для снижения выщелачивания химических элементов из золы, по-разному воздействовали на качество и количество абсорбируемых элементов. Добавки цеолита приводили к снижению содержания  $Mg$ ,  $Na$  и  $K$  в фильтрате, а внесение бурого угля приводило к росту содержания кальция.
6. На химический состав фильтрата также влияет месторождение каменного угля, при сжигании которого образуется зола, особенно в случае катионов  $Ca$ ,  $Mg$  и  $K$ .

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ

1. Brogowski Z., Dobrzański B., Kocon J., Zaniewska-Chlipalska E. 1983. The possibility of zeolite occurrence in the soil of Poland. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 220: 489-493.
2. Gworek B. 1993. Wpływ zeolitów na zmniejszenie akumulacji metali ciężkich w roślinach uprawianych na glebach zanieczyszczonych. Rozp. Nauk. SGGW W-wa.

3. **Gworek B., Borowiak M., Kwapisz J.** 1998. Effect of zeolite-bearing rocks upon inactivation of cadmium In soil. *Rocz. Gleb.* 49, ½: 71-78.
  4. **Maciak F., Liwski S., Prończuk J.** 1976. Rekultywacja składowisk odpadów paleniskowych (popiołów) z węgla brunatnego. *Rocz. Gleb.* 27, 4: 149-185.
  5. **Wojcieszczuk T., Meller E., Sammel A., Stankowski S.** 2009. Zawartość i rozpuszczalność niektórych składników chemicznych w popiołach o różnym pochodzeniu. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 535: 483-493.
  6. **Wojcieszczuk T., Niedźwiecki E., Meller E.,** 1996. Zmiany w składzie chemicznym gleby i uzyskiwanych z niej przesączów pod wpływem zróżnicowanego nawożenia popiołem z Elektrowni „Dolna Odra”. *Rocz. Gleb.* 47, ¾: 213-221.
  7. **Wojcieszczuk T., Niedźwiecki E., Meller E.,** 2001. Zawartość wapnia, magnezu i sodu w przesączach glebowych w zależności od zastosowanej dawki popiołu. *Biul. Magnezol.* 6, 3: 405-410.
  8. **Wojcieszczuk T., Niedźwiecki E., Meller E.,** 2003. Zawartość Fe, Mn, Cu, Zn w przesączach glebowych po zastosowaniu popiołu z węgla kamiennego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 493: 515-520.
  9. **Wojcieszczuk T., Niedźwiecki E., Meller E.,** 2004. Wpływ nawadniania i popiołu z węgla kamiennego na właściwości chemiczne gleby lekkiej. *Rocz. Gleb.* 55, 1: 249-255.
  10. **Wojcieszczuk T., Niedźwiecki E., Sammel A., Maciorowski R.** 2007. Skład chemiczny wód, roślin i użyźnionego popiołu w badaniach lizymetrycznych na obiekcie doświadczalnym Elektrowni „Dolna Odra”. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 518: 203-208.
  11. **Wojcieszczuk T., Niedźwiecki E., Sammel A., Wojcieszczuk M.** 2007. Składniki chemiczne w przesączach po deszczowaniu popiołu z węgla kamiennego oraz popiołu z dodatkiem zeolitu lub węgla brunatnego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 520: 417-423.
  12. **Wojcieszczuk T., Niedźwiecki E., Sowińska M.** 2007. Współzależność występowania składników chemicznych w przesączach z gleby nawożonej zróżnicowanymi dawkami popiołu z węgla kamiennego. *Journal of Elementology.* 9, 4: 847-855.
- Т. Войчищук, Е. Меллер, А. Саммель, С. Станковски.** Влияние орошения на растворение химических компонентов в золе каменных углей // *Материалы IV научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование»*, Москва, 19–20 апреля 2012 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2012. С. 110 – 114.