

**Бариева Э. Р., *Егорова Е. С., **Королев Э. А., **Нуждин Е. В.
*Казанский государственный энергетический университет, Казань
**Казанский государственный университет, Казань, ekorolev@ksu.ru*

СТРУКТУРНО-ВЕЩЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ КАЗАНСКОЙ ТЭЦ-2

На протяжении последних десятилетий производственным отходам промышленных предприятий уделяется повышенное внимание со стороны представителей различных научных направлений. С одной стороны это обусловлено необходимостью оценки степени их опасности для окружающей среды и здоровья человека, с другой – поиском возможных путей их использования в качестве потенциального вторичного сырья. Среди техногенных образований одно из первых мест по объемам занимают золы и шлаки, образующиеся на предприятиях топливно-энергетического комплекса при сжигании твердых видов топлива. Скапливаясь в отвалах, они не только занимают большие участки городской земли, но еще и наносят ущерб окружающей среде [1].

На территории г. Казани одним из предприятий теплоэнергетического комплекса, работающим на твердом энергетическом топливе (Кузнецкий уголь) является Казанская ТЭЦ-2. Несмотря на то, что уголь используется только в осенне-зимний отопительный сезон, количество золошлаковых отходов прогрессивно увеличивается. На сегодняшний день только на Кировском золоотвале накоплено более 600 тыс. т. золошлаков, занимающих полезную земельную площадь в размере 23 гектара.

Наличие золоотвала в пределах пригородной зоны вызывает тревогу у населения, проживающего в Кировском районе. Причиной этому являются прорывы дамбы с выносом обводненных золошлаков к хозяйственным постройкам и устоявшееся мнение о токсичности складированных отходов. Как известно, токсичность веществ определяется их составом и структурными особенностями. Учитывая это, с целью объективной оценки степени экологической опасности золошлаковых отходов, было проведено их комплексное исследование, включающее проведение рентгенографического (ДРОН 2,0) и спектрального (ДФС-458) анализов, а также использование растровой электронной микроскопии (РЭММА-202М) с энерго-дисперсионным анализатором (ЭДАР).

Согласно технологической схеме сжигания твердого энергетического топлива на предприятии КТЭЦ-2 образуются два структурно-генетических типа продуктов сгорания каменного угля: шлак и зола-унос.

Шлаки образуются в результате спекания алюмосиликатного расплава в нижней части топочного пространства котельных агрегатов, в так называемых шлакосмывных шахтах. Здесь расплав охлаждается водой, застывает (гранулируется), и его затвердевшие куски поступают в шлаковый канал. Небольшие по размерам шлаки сразу попадают в систему гидрозолоудаления, крупные – накапливаются на решетках. В последствие их разбиваются на более мелкие куски и сбрасывают в канал, по которому они выносятся на золоотвал.

Быстрое охлаждение расплава приводит к возникновению твердых агрегатов с аморфной стекловидной структурой. Куски шлака характеризуются оплавленной сглаженной поверхностью, либо в случае механического воздействия угловатыми очертаниями с раковистым изломом, имеют ярко выраженный стеклянный блеск, их размеры варьируют от 1,0 мм до 5,0 см. Окраска определяется относительным содержанием несгоревших углеродистых частиц и ионами железа. В случае преобладания недожога цвет шлаков черный, при наличии железа – темно-зеленый.

По данным рентгенографического анализа шлаки на 99,0% сложены аморфной фазой, которая на спектрах дает широкое гало в области 15-35° по 2 θ . Кристаллические соединения составляют лишь 1,0% в бесструктурной массе, они представлены преимущественно кварцем (SiO₂), его высокотемпературной модификацией α -кristобалитом (α -SiO₂) и киршейнитом (Ca,Fe[SiO₄]). Судя по форме диагностических рефлексов (широкие линии, слабая интенсивность), выявленные кристаллохимические соединения являются продуктом быстрой кристаллизации силикатного расплава. Очевидно, они формируют своеобразные кластерные образования, обладающие подобием дальнего порядка, которые рассеяны в аморфной матрице.

Растровая электронная микроскопия показала, что шлаки характеризуются ровной гладкой поверхностью, на которой полностью отсутствуют ростовые дефекты (ямки травления, плоскости граней кристаллов, ступени их роста и др.), образующиеся при медленном остывании расплавов. Облик кусков определяется лишь структурными особенностями агрегатов и интенсивностью

механического воздействия, которому они подвергались на путях транспортировки к золоотвалу. Микронзондовые исследования установили в составе шлаков большое количество кремния, алюминия, железа, калия, кальция и титана. Судя по соотношению химических элементов, стеклофаза имеет преимущественно железисто-алюмосиликатный состав.

Зола-унос представляет собой тонкодисперсный материал (0,01-0,1 мм), состоящий из различных по составу и структуре частиц – продуктов термического разложения зольной компоненты твердого энергетического топлива. По данным рентгенографического анализа они сложены большей частью аморфным веществом, что на рентгеновских спектрах проявляется по широкому гало. Кристаллические фазы находятся в меньшем количестве, среди них присутствуют кварц (SiO_2), муллит (Al_4SiO_8), магнетит (FeFe_2O_4) и гематит (Fe_2O_3).

В подавляющем большинстве аморфная фаза в зольных частицах представлена микросферами, формирование которых осуществлялось в воздушном пространстве топочной камеры и газопылевого тракта. Это связано с особенностями технологии сжигания топлива на ТЭЦ-2, при которой уголь подается в топку через сопла в виде тонкодисперсной пыли высокой концентрации. Угольная пыль при температурах $\sim 2050^\circ\text{C}$ мгновенно воспламеняется и сгорает, при этом содержащиеся в ней минеральные компоненты сплавляются в сферические агрегаты, наполненные углекислым газом. Микронзондовое сканирование поверхности препарата показало, что зола-унос сложена в основном кремнием, алюминием, кальцием, калием, железом и титаном. В качестве примеси присутствуют марганец и медь. Небольшие размеры сфер (от 10 до 500 мкм), их низкая плотность ($1.8-2.13 \text{ г/см}^3$) и насыщенность газами обуславливают высокую летучую способность агрегатов. Поэтому большая их часть, уносится из топок с дымовыми газами в виде золы-уноса.

Микросферы имеют гладкую остеклованную фактуру поверхности. По строению они могут быть как однородными, состоящими полностью из стеклофазы, так и зональными, внутренняя часть которых не расплавилась, а сложена минеральными и коксовыми зёрнами. Встречаются и полые шарики, образовавшиеся в результате вспучивания силикатного расплава в момент образования частицы. Некоторые зольные частицы характеризуются пористым, губчатым строением, что обусловлено присутствием в них большого количества пузырьков. Среди сферических образований встречаются и агрегаты неправильной формы с угловатыми очертаниями. Микронзондовый анализ показал, что последние существенно отличаются от микросфер и частиц дробленого шлака по химическому составу. Большая часть угловатых зёрен имеет практически однородный вещественный состав, в них кремнезем составляет от 95.55 до 99.99%, остальное приходится на долю железа. Сферические образования и частицы шлака характеризуются более сложным составом, в них наряду с кремнеземом в большом количестве содержится алюминий, калий, кальций, железо и титан.

Подобные различия в вещественном составе частичек золы-уноса указывают на их полигенное образование. Угловатые зёрна, очевидно, представляют собой фрагменты кварцевых включений в угольном энергетическом топливе. При дроблении угля до пылевидного состояния и последующего его сжигания в топке, кварц, присутствующий в составе зольной компоненты, очищается от органической массы и воздушным потоком выносится в газопылевой тракт. Небольшое время нахождения кварцевых частиц в топочной камере приводит лишь к некоторому подплавлению их острых углов не меняя общей структуры. В результате образуются зольные частички неправильной формы со сглаженными углами. Микросферы и кусочки шлака представляют собой продукт термического преобразования относительно легкоплавких глинистых минералов: монтмориллонита ($(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})[\text{Al}, \text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_{2+n}\text{H}_2\text{O}$) и мусковита ($\text{KAl}_2[\text{Al}, \text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$). Фактически они наследуют большую часть состава расплавленных слоистых силикатов, обогащаясь основными литофильными элементами. Поскольку одновременно с плавлением силикатов в топочной камере происходит и термическое разложение карбонатных минералов (CaCO_3 ; $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), то расплав обогащается и по кальцию. Цветные металлы поступают в состав расплава при выгорании органического вещества, где они находятся в адсорбированном виде. Таким образом формируются многокомпонентные техногенные агрегаты.

Условия образования твердых компонентов золошлаковых отходов, очевидно, определяют не только их структурные особенности, но и вещественный состав. Поэтому логично ожидать, что зола-унос и шлаки будут по-разному концентрироваться различные микроэлементы.

В целях определения микропримесей в составе зольных компонентов Казанской ТЭЦ-2 был проведен полуколичественный спектральный анализ золы-уноса и кусочка шлака, результаты которого отражены в таблице 1. Для сравнения численных величин зафиксированных элементов в крайнем правом столбце таблицы даны их кларковые содержания в земной коре. Анализируя полученные результаты можно сказать, что зола-унос и шлаки Казанской ТЭЦ-2 не содержат

повышенных концентраций токсичных микроэлементов. Практически все установленные элементы, присутствующие в пределах разрешающей способности спектрографа, не превышают свои кларковые значения, за исключением Mn, Ba и Sr.

Таблица 1

Относительное содержание элементов в куске шлака и зола-уносе по данным спектрального анализа

Элемент	Содержание химических элементов в весовых процентах, %			Элемент	Содержание химических элементов в весовых процентах, %		
	Шлак кусковой	Зола-унос	КК		Шлак кусковой	Зола-унос	КК
Si	>20,0	>20,0	25,8	V	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Al	8,0	7,2	7,57	W	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	-
Fe	5,5	5,5	4,70	Li	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$12,0 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
Ca	2	5,5	3,38	La	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	-
Mg	1,8	2,0	1,95	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	-
K	2,5	4,0	2,41	Pb	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Na	$10,0 \cdot 10^{-1}$	$18,0 \cdot 10^{-1}$	2,63	Cr	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Ti	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-1}$	Sc	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
P	$0,2 \cdot 10^{-1}$	$0,5 \cdot 10^{-1}$	$0,9 \cdot 10^{-1}$	Co	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
Mn	$22,0 \cdot 10^{-2}$	$10,0 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	Cd	$<0,1 \cdot 10^{-3}$	$<0,1 \cdot 10^{-3}$	-
Ba	$12,0 \cdot 10^{-2}$	$25,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	B	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	-
Sr	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Sn	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Zr	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	Mo	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	-
Zn	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Au	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	-
As	$0,08 \cdot 10^{-2}$	$0,08 \cdot 10^{-2}$	-	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	-
Cu	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Ge	$<0,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	-
Ni	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Be	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	-
Ga	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-	Ag	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$0,15 \cdot 10^{-4}$	-

Обращает на себя внимание, что зола-унос содержит более высокие концентрации подавляющего большинства микроэлементов по сравнению со шлаком. Исключение составляют лишь Al, Ti, Mn, Zr, Cr, Sc и Ag. Подобная закономерность объясняется особенностями поведения химических элементов в зонах горения котельных агрегатах.

Микроэлементы Zn, Cd, Ga, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Mo, Co, W, Cu, Be и V и некоторые другие при температуре $>1000^{\circ}\text{C}$ в основном выносятся из высокотемпературной зоны за счёт образования газообразных соединений, а затем конденсируются при охлаждении топочных газов до $110-120^{\circ}\text{C}$. Шлаки обедняются, а золоуносы обогащаются элементами этой группы. РЗЭ, Al, Ti, Zr, Mn, Cr, Sc не выносятся из золы при температуре сжигания топлива, т. к. связываются алюмосиликатной матрицей. Они либо равномерно распределяются в зольных остатках, либо в большем количестве концентрируются в шлаках.

Подытоживая полученные результаты можно сделать следующие выводы:

1. Золошлаковые отходы представляют собой неоднородный по морфологии, структуре и составу материал, что обусловлено различными условиями их образования.
2. Зола-унос содержит более высокие концентрации подавляющего большинства микроэлементов по сравнению со шлаком. Это обусловлено способностью химических элементов переходить в газообразное состояние при температурах $>1000^{\circ}\text{C}$, а в последующем конденсироваться на поверхности зольных частичек при охлаждении топочных газов.
3. Концентрации потенциально опасных химических элементов в зола-уносе и шлаке не превышают их кларковые содержания в земной коре, т.е. предположения о высокой токсичности золошлаковых отходов не находят подтверждения.

Литература

1. Андреева С.Г. Гигиеническая оценка золошлаковых отходов, образующихся при сжигании углей Канско-Ачинского бассейна. Автореферат дисс. Кемерово: Изд-во ГОУ ВПО КемГМА, 2006. 21 с.