МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет

Институт Химических и Биологических Технологий
(наименование института)

Кафедра «Химические процессы и промышленная экология»
(наименование кафедры)

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующая кафедрой
«Химические Процессы и
Промышленная Экология»
канд. тех. наук, доцент
_____Кубекова Ш.Н.
подпись
«24» 06 2021 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Название диссертации — Анализ воздействия золошлаковых отходов ТЭС на ОС и разработка технологии по их переработке

Направление подготовки — 7М05202 – «Биоэкологическая инженерия»

Выполнила — Шаханова Асыл Рауанкызы

Научный руководитель
Кандидат технических наук
_____ Нурулдаева Г.Ж.
(подпись)
«__7__» _____июнь___ 2021 г

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет

имени К.И. Сатпаева

Институт Химических и Биологических Технологий
(наименование института)

Кафедра «Химические процессы и промышленная экология»
(наименование кафедры)

УТВЕРЖДАЮ
Заведующая кафедрой
«Химические Процессы и
Промышленная Экология»
канд. тех. наук, доцент
_____ Кубекова Ш.Н.
подпись
«21» 06 2021 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Шахановой Асыл Рауанқызы
(Ф.И.О. обучающегося)

Тема: Анализ воздействия золошлаковых отходов ТЭС на ОС и разработка технологии по их переработке
(тема магистерской диссертации)

Утверждена *приказом Ректора Университета № 353–М от "14" ноябрь 2019 г.*
Срок сдачи законченной диссертации *"8" июнь 2021 г.*
Исходные данные к магистерской диссертации:
Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:
1) Состав и особенности золошлаков ТЭС
2) Анализ воздействия золошлаковых отходов на окружающую среду
3) Воздействие золошлаковых отходов Алматинской ТЭЦ-2 АО "АлЭС" на окружающую среду
4) Аналитический обзор по методам утилизации золошлаковых отходов
5) Рекомендуемые к внедрению на ТЭЦ-2 АО "АлЭС" технологии по переработке золошлаковых отходов
Перечень графического материала:

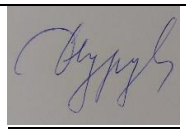
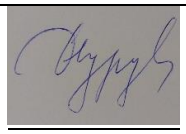
ГРАФИК

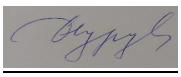
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	**Сроки представления научному руководителю**	**Примечание**
Состав и особенности золошлаков ТЭС	8 февраля 2020 г.	Выполнено
Воздействие золошлаковых отходов Алматинской ТЭЦ-2 АО "АлЭС" на окружающую среду	8 февраля 2020 г.	Выполнено
Исследования и изучение свойств и состава золошлаковых отходов и золы уноса ТЭЦ-2	1 март 2021 г.	Выполнено
Аналитический обзор по методам утилизации золошлаковых отходов	1 февраля 2021 г.	Выполнено

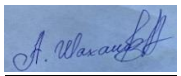
Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	**Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)**	**Дата подписания**	**Подпись**
Обзор научной и научно-методической литературы	Г.Ж. Нурулдаева (канд. техн. наук, сениор-лектор)	07.06.2021	
Объект, материал и методика научных исследований. Результаты исследований	Г.Ж. Нурулдаева (канд. техн. наук, сениор-лектор)	07.06.2021	
Нормоконтролер	М.Е.Нурсултанов лектор	08.06.2021	

Научный руководитель  Нурулдаева Г.Ж.

(подпись) (Ф.И.О.)

Задание принял к исполнению обучающийся  Шаханова А.Р.

(подпись) (Ф.И.О.)

Дата "__25___"_____март____ 2021 г

.

АННОТАЦИЯ

Қазіргі кезде ірі тоннажды энергетика қалдықтарын пайдалану деңгейі экологиялық салмақты азайтуға мүмкіндік бермейді, бұл өз кезегінде энергетикалық нысандардың қоршаған ортаға кері әсерін тигізуге алып келеді.

Бұл мәселені шешудің мүмкін әдістерінің бірі - қалдықтарды кәдеге жарату, яғни оларды экологиялық, экономикалық және энергия үнемдейтін маңыздылығы бар материалдардың айналымына қайтару.

Магистрлік диссертацияның зерттеу нысаны - электр станцияларының, оның ішінде Алматы ЖЭО-2 электр станциясының ірі тоннажды қатты күл-қож қалдықтары.

Жұмыстың мақсаты – күл-қож қалдықтарының (КҚҚ) қоршаған ортаға әсерін талдау және оларды кәдеге жарату технологиясын әзірлеу.

Алға қойылған мақсатқа жету үшін:

– жылу электр станцияларының күл-қож қалдықтарының, сондай-ақ «АлЭС» АҚ ЖЭО-2 күл-қож қалдықтарының компонентті құрамы мен қасиеттері, сондай-ақ оларды пайдалану мүмкіндіктері қарастырылды;

– олардың қоршаған ортаға әсері көрсетілді;

– күл-қож қалдықтарын жою әдістері халықаралық және отандық тәжірибелер негізінде қарастырылды;

– күл-қож қалдықтарын жою бойынша ұсынылған әдістерге экологиялық-экономикалық бағалау жүргізілді, нәтижесінде ЖЭО-2 үшін күл-қож қалдықтарын жоюдың оңтайлы әдісі анықталды, сонымен қатар оларды қайта өңдеу және қолдану технологиялары әзірленді.

Диссертациялық жұмыста сонымен қатар келесі жұмыстар орындалды: №1 күл үйіндісінен күл-қож қалдықтары сынамалары алынды, мониторинг зерттеулерін жүргізу дағдыларын алу мақсатында оларды зертханалық зерттеулерге дайындау жұмысы жүргізілді.

АННОТАЦИЯ

В настоящее время уровень использования крупнотоннажных отходов энергетики не позволяет уменьшить экологическую нагрузку, что приводит к негативному воздействию объектов энергетики на окружающую среду.

Одним из возможных путей решения данной проблемы является утилизация отходов, то есть возвращение их в материальный кругооборот, что имеет важное экологическое, экономическое и энергосберегающее значение.

Объектом исследования магистерской диссертации являются крупнотоннажные твердые золошлаковые отходы электрических станций, в том числе Алматинской электрической станции ТЭЦ-2.

Целью работы является проведение анализа воздействия золошлаковых отходов (ЗШО) на окружающую среду и разработать технологию их утилизации.

Для достижения заданной цели был изучены:

– компонентный состав и свойства золошлаковых отходов тепловых электрических станций (ТЭС), а также отходов ТЭЦ-2 АО "АлЭС" и возможности их использования;

– показано их влияние на окружающую среду;

– рассмотрены методы утилизации ЗШО мировой и отечественной практик;

– проведена эколого-экономическая оценка предлагаемых методов по утилизации золошлаковых отходов, в результате которой определен оптимальный метод утилизации ЗШО для ТЭЦ-2 и разработана технология переработки и их использования.

В диссертационной работе также выполнены: отбор проб золошлаковых отходов из золоотвала №1, проведена их подготовка к лабораторным исследованиям для получения навыков проведения мониторинговых

ABSTRACT

At present, the level of utilization of large-scale waste from power industry does not reduce environmental load, which leads to a negative impact of power engineering objects on the environment.

One of the possible ways to solve this problem is waste recycling that has important ecological, economic and energy-saving value.

The object of the master's thesis research is large-capacity solid ash and slag waste from power plants, including Almaty power plant TPP-2.

The aim of the work is to analyse the impact of ash and slag waste (ASW) on the environment and to develop the technology of their disposal.

In order to achieve this goal, the following has been studied:

- component composition and properties of ash-and-slag waste from thermal power plants (TPPs), as well as waste from TPP-2 of JSC "AlES" and possibilities of their use;
- their influence on the environment is shown;
- methods of ash-and-slag waste utilization of world and domestic practice are considered;
- ecological and economic assessment of the proposed methods of ash and slag waste utilization was performed, as a result of which the optimal method of ash and slag waste utilization for TPP-2 was determined and the technology of their processing and use was developed.

In the dissertation work the following was also performed: sampling of ash and slag waste from ash dump No.1, their preparation for laboratory research was carried out in order to obtain skills of monitoring research.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	8
1	Анализ воздействия золошлаковых отходов на окружающую среду	10
1.1	Процесс образования золы и шлаков на тепловых электростанциях (ТЭС)	10
1.2	Состав и особенности золошлаков ТЭС	12
1.3	Влияние золошлаковых отходов на окружающую среду	16
1.4	Воздействие золошлаковых отходов Алматинской ТЭЦ-2 АО "АлЭС" на окружающую среду	17
2	Исследования и изучение свойств и состава золошлаковых отходов и золы уноса ТЭЦ-2	32
2.1	Отбор проб и подготовка их к исследованиям	32
2.2	Рентгенофазовый анализ проб на дифрактометре ДРОН-4	33
2.3	Исследование пробы золошлакового отхода ТЭЦ-2	34
2.4	Изучение и исследование пробы золы уноса ТЭЦ-2	38
3	Аналитический обзор по методам утилизации золошлаковых отходов	42
3.1	Обращение с золошлаками в международной практике	42
3.2	Обращение с золошлаками в Казахстане	45
3.3	Теоретические основы классических способов переработки ЗШО	46
3.4	Технологии переработки ЗШО для получения строительных материалов и других ценных промпродуктов	48
3.5	Сбор и реализация микросферы	55
3.6	Комплексная переработка золы от сжигания угля с получением высококачественных промпродуктов	56
3.7	Комплексная гидрохимическая переработка ЗШО	57
4	Анализ технологий переработки ЗШО и их привязка к особенностям ТЭЦ-2 АО «АлЭС»	62
4.1	Информация по золошлаковым отходам ТЭЦ-2 АО "АлЭС"	62
4.2	Расчет допустимой и сверхнормативной массы размещения золошлаковых отходов на ТЭЦ-2	63
4.3	Рекомендуемые к внедрению на ТЭЦ-2 АО "АлЭС" технологии по переработке золошлаковых отходов	67
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
	Перечень сокращений	
	Перечень терминов	
	Список использованной литературы	

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день предприятия теплоэнергетики Казахстана относятся к основным загрязнителям окружающей среды. Это, прежде всего, химическое загрязнение, связанное со значительными выбросами в атмосферу таких загрязнителей, как оксиды азота, углерода, диоксид серы, зола и др., загрязнение гидросферы органическими и взвешенными веществами, поступающими со сточными водами; различные виды физических воздействий, таких как тепловое и акустическое.

Кроме того, деятельность теплоэлектростанций связана с образованием большого количества отходов различных классов опасности, значительную часть которых составляют золошлаковые отходы (ЗШО). Отвалы золошлаковых материалов занимают большие площади, а уход за ними требует значительных эксплуатационных расходов, которые влияют на повышение себестоимости производства энергоносителей. Они являются источником загрязнения окружающей среды, представляют опасность для здоровья населения и угрозу растительному и животному миру прилегающих территорий [1].

10 лет назад доля угля в производстве энергии составляла 37 % в целом по планете. Столь низкая доля угля в балансе была связана с подписанием Киотского протокола, требующего снижения выбросов углекислого газа в атмосферу. Однако в связи с колебанием цен на нефть и газ и ограничением их доступности эта доля сейчас составляет примерно 40 % с очевидной тенденцией к росту. Так, например, доля угля в производстве электрической энергии составляет в Польше 94 %, Южной Африке 93 %, Индии 78 %, Австралии 77 %, Китае 70 %, Чехии 67 %, Греции 62 %, Германии 52 %. США 50 %, Дании 17 %, Великобритании 33 %, по 15 странам ЕС свыше 27 % [2].

В настоящее время уровень использования крупнотоннажных отходов энергетики и промышленности не позволяет уменьшить экологическую нагрузку, что приводит к деградации почв, вторичному загрязнению подземных и поверхностных вод, и другим видам негативного воздействия объектов энергетики на окружающую среду.

Одним из возможных путей решения данной проблемы является утилизация отходов, то есть возвращение их в материальный кругооборот, что имеет важное экологическое, экономическое и энергосберегающее значение в настоящее время.

Актуальность задачи. Проблема отходов занимает важнейшее место среди основных экологических проблем современности. В Республике Казахстан ежегодный выход золы и золошлаковых смесей при сжигании углей составляет около 19 млн. тонн, а в золоотвалах к настоящему времени накоплено более 300 млн. тонн отходов, и их количество ежегодно возрастает. Если использование золошлаковых материалов (ЗШМ) останется

на этом уровне, то к 2020 году объём накопленных отходов превысит более 650 млн. т, а к 2030 году – 1 млрд. тонн. [3].

Актуальность проблемы накопления золошлаков определяется еще и тем, что в энергетической стратегии государства доля тепловых электростанций растет. На сегодняшний день углеводородное топливо сохраняет свою доминирующую роль в структуре мирового энергетического баланса. Поэтому утилизация отходов тепловых электростанций (ТЭС) – одна из актуальных проблем.

Объектом исследования являются крупнотоннажные твердые золошлаковые отходы АО "АлЭС" ТЭЦ-2 (далее по тексту ТЭЦ-2).

Цель работы – провести анализ воздействия золошлаковых отходов (ЗШО) на окружающую среду и разработать технологию их переработки.

Для достижения заданной цели необходимо решить следующие *задачи:*

– изучить компонентный состав и свойства золошлаковых отходов тепловых электрических станций (ТЭС), а также отходов ТЭЦ-2 АО "АлЭС" и возможности их использования;

– показать влияние золошлаковых отходов на окружающую среду;

– рассмотреть методы утилизации ЗШО, которые существуют в мировой и отечественной практике;

– определить оптимальные методы утилизации ЗШО, в т.ч. для ТЭЦ-2;

– разработать технологию по внедрению прогрессивных способов переработки и использования золошлаковых отходов для ТЭЦ-2 АО "АлЭС".

Методы исследования: аналитический обзор литературных источников, систематизация, обобщение и статистический анализ протоколов исследования золошлаковых проб, графических и других материалов; электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

В диссертационной работе выполнены: отбор проб золошлаковых отходов из золоотвала №1, проведена их подготовка к лабораторным исследованиям на электронном микроскопе и рентгенофазового анализа для получения навыков проведения мониторинговых исследований.

Публикации. Основные научные результаты диссертационной работы опубликованы в 2 статьях, 2 из них в изданиях, перечень которых утвержден Комитетом по контролю и аттестации в сфере образования и науки МОН РК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 разделов, выводов, списка использованных источников из 36 наименований. Объем диссертации – 79 страниц компьютерного текста, включая 24 таблиц, 32 рисунка.

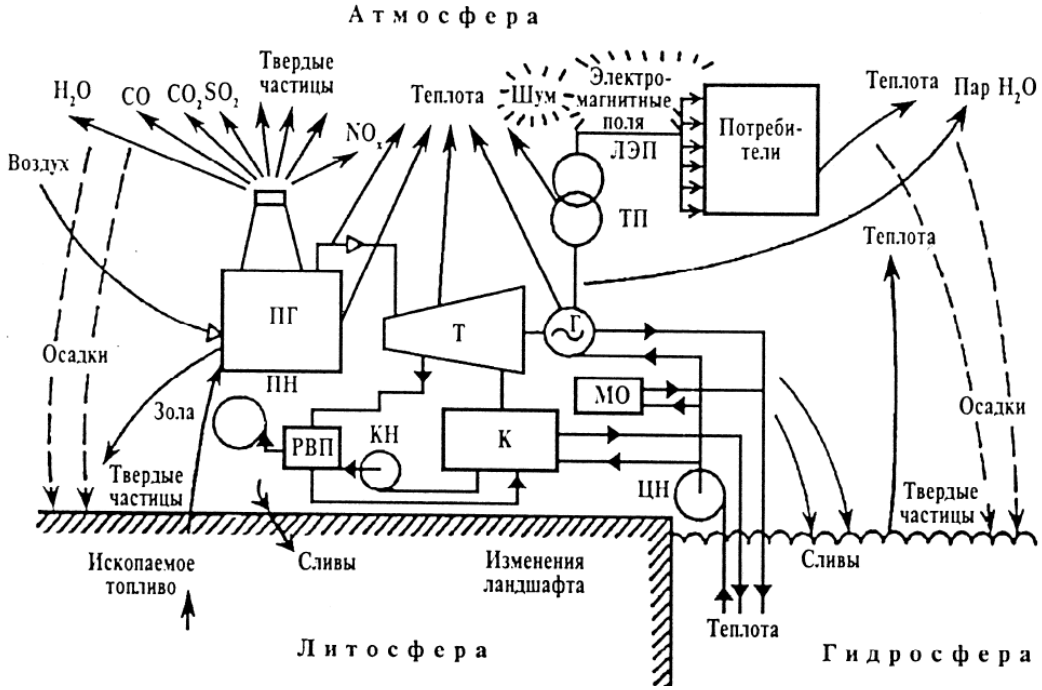
1 Анализ воздействия золошлаковых отходов на окружающую среду

1.1 Процесс образования золы и шлаков на тепловых электростанциях (ТЭС)

Из всех типов электростанций наибольшее отрицательное воздействие на окружающую среду оказывают тепловые электростанции (ТЭС). Это связано, главным образом, с процессами сжигания органического топлива при преобразовании тепловой энергии в механическую работу, а затем в электрическую энергию.

На рисунке 1.1 представлена схема взаимодействий ТЭС с компонентами окружающей природной среды.

Ископаемое топливо извлекается из недр и после обогащения и переработки подается в топку парогенератора (ПГ). Для обеспечения сжигания топлива из атмосферы в топку подается воздух. Образующиеся продукты сгорания передают основную часть теплоты рабочему телу энергетической установки, часть теплоты рассеивается в окружающую среду, а часть уносится с продуктами сгорания в дымовую трубу и далее в атмосферу.



ПГ – парогенератор; Т – турбина; К – конденсатор; ПН, КН, ЦН – соответственно питательные, конденсатные и циркуляционные насосы; РВП – регенеративный подогрев питательной воды; Г – генератор электрического тока; МО – массоохладитель; ТП – трансформаторная подстанция; ЛЭП – линии электропередач

Рисунок 1.1 – Схема взаимодействия ТЭС и окружающей среды

В зависимости от исходного состава топлива продукты сгорания, выбрасываемые в атмосферу, содержат окислы азота (NOx), окислы углерода (COx), окислы серы (SOx), углеводороды, пары воды и другие вещества в твердом, жидком и газообразном состоянии.

Загрязнение атмосферы мелкими твердыми частицами золы связано, главным образом, с использованием в качестве топлива угля, который предварительно измельчается в специальных мельницах. Однако, при правильной организации процесса сжигания и применении современных фильтров с эффективностью улавливания частиц до 95–99%, их количество может быть сведено до минимума.

При сжигании твердого топлива в топках тепловых электрических станций образуются многотоннажные твердые минеральные отходы, представленные *шлаком* и *летучей золой (зола уноса)* (рисунок 1.2).

Рисунок 1.2 – Укрупненная блок-схема образования золы на ТЭС

Мелкие и легкие частицы с удельной поверхностью 1500-3000 см²/г, содержащиеся в количестве около 90%, уносятся из топки газами, а более крупные оседают на под топки и сплавляются в кусковые шлаки.

Золошлаки, образующиеся от сжигания угля на ТЭС, являются крупнотоннажными отходами. Для их транспортировки применяются системы гидро и пневмозолоудаления. В основном, золошлаки транспортируются в виде пульпы низкой концентрации для размещения в гидрозолоотвалах, которые являются одним из главных источников загрязнения окружающей среды при производстве энергии [4,5].

Гидравлические системы ЗШУ (ГЗУ) получили наиболее широкое распространение на ТЭС Казахстана. В этих системах чаще всего зола и шлак совместно транспортируются в виде золошлаковой пульпы на золошлакохранилище (ЗШХ).

1.2 Состав и особенности золошлаков ТЭС

Очевидно, что состав и свойства золошлаков зависят от состава минеральной части топлива, типа системы пылеприготовления, режима сжигания, способа улавливания и удаления, места отбора золошлаков в улавливающих установках или на золоотвале.

По способу улавливания, удаления и месту отбора золошлаки подразделяются на *золу уноса* (мелкие несгоревшие частицы топлива из-под установок золоудаления), *шлак топливный* (тугоплавкий остаток твердого топлива из-под котлов) и *золошлаковую смесь* (ЗШС). Для дорожного строительства используются все компоненты как в отдельности, так и в смеси.

По виду сжигаемого угля золошлаки можно поделить на сланцевые, каменноугольные, буроугольные, образующиеся при сжигании торфа.

По химическому составу золошлаки принято делить на высококальциевые (активные) и низкокальциевые (инертные, кислые).

Данная классификация особенно удобна для оценки возможности использования ЗШМ при возведении технологических дамб золоотвалов ТЭС, дорожного строительства и производства строительных материалов [6] (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Классификация золошлаковых материалов по группам активности

Группы золошлаковых материалов		I	II	III
Химическая активность		активные (высококальциевые)	скрытоактивные	инертные (низкокальциевые)
Показатели качества	Мо	>0,5-2,8	>0,1-0,5	< 0,1
	Мс	1,5-7,8	1,4-3,6	1,3-3,2
	К	1,0-3,6	0,5-1,5	0,4-0,9
Способность к твердению		Самотвердеющий	Требует интенсификации твердения	Инертный материал
Возможные области использования		Дамбы золоотвалов, местное вяжущее и добавки, дорожное строительство	Производство изделий, твердеющих при тепловой обработке с активизаторами, дорожное строительство	Дорожное строительство, сырье для производства кирпича, зольного гравия

Показатели качества оцениваются в зависимости от химического состава (в %) по следующим формулам:

$M_o = (CaO + MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3)$;

$Mc = SiO_2 / Al_2O_3$.

В соответствии со значением основного модуля Мо ЗШМ также условно разделяют на основные ($M_o > 1$), кислые ($M_o < 1$) и нейтральные ($M_o \approx 1$).

Коэффициент качества определялся по формуле:

$K = (CaO + MgO + Al_2O_3)/(SiO_2 + MnO)$.

По химическому составу золошлаки подразделяются на высококальциевые (группа I) и низкокальциевые (кислые, группа II), где критерием служит также содержание CaO + MgO (выше и ниже 20%, соответственно) [7].

На практике часто становится важным определить примерный физико-химический состав ЗШМ визуально, исходя из его структуры и цвета. Как отмечено в [8,9,10] основным компонентом ЗШМ, особенно шлаков является стекло.

Стеклообразующие элементы SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 составляют до 80 – 90% зол. Все многообразие встречающихся в ЗШМ стекол может быть сведено к четырем видам, отличающимся составом и оптическими свойствами: А – бесцветное, В – желтое, С – бурое, В – черное.

Предположительно, бесцветное стекло представлено мелилитом ($(Ca, Na)_2$ (Al, Mg, Fe_2+) (Al, Si) SiO_7) и геленитом в стекловидной форме ($Ca_2Al(AlSi)O_7$), окерманитом (система $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$).

Желтое стекло относится к системе $CaO - Fe_2O_3 - SiO_2$, его количество возрастает с увеличением в золе CaO и Fe_2O_3. Бурое и темно-бурое стекло обнаружено в золах с высоким содержанием CaO. Черное стекло с металлическим блеском представлено в основном магнетитом ($FeO - Fe_2O_3$) и гематитом (Fe_2O_3) в стекловидной форме.

Соответственно, по внешнему виду, в первом приближении, можно отнести к активной группе I ЗШМ с бурым и темным стеклом, к инертной III – ЗШМ с бесцветным стеклом. Черное стекло характерно для шлаков с высоким содержанием оксидов железа.

На современных ТЭС уголь сжигают в пылевидном состоянии. Шлак образуется в результате слипания размягченных частиц золы в объеме топки и накапливается в шлаковом бункере под топкой. Размер зерен шлака 1-50 мм. В условиях топочного режима котлов большая часть минерального вещества топлива переходит в золу и меньшая – в шлак.

Зола уноса – тонкодисперсный материал, размером от долей микрона до 0,14 мм, улавливается при их очистке в циклонах и электрофильтрах и в сухом состоянии отбирается с помощью золоотборника. Большинство зол имеют сферическую форму частиц, гладкую остекловатую фактуру поверхности. При удалении с дымовыми газами зола загрязняет атмосферу. В котлоагрегатах расплавленная зола оседает на трубах топочных экранов, ширм и других элементов в виде спекшегося шлака.

Шлак – агрегатированные и сплавившиеся частицы золы, включает шлаковый песок – зерна от 0,315 до 5 (3) мм, и шлаковый щебень – зерна свыше 5 (3) мм. Соотношение золы уноса и шлака в смеси определяется видом и технологией сжигания топлива. В топках с твердым шлакоудалением в шлак переходит 10-20 % золы, в топках с жидким шлакоудалением данный показатель увеличивается до 20-40 %.

Шлаки используют в строительстве, зола уноса в основном складируется в мокрых золоотвалах и лишь частично используется в цементной промышленности в качестве сырья и добавок, при производстве строительной керамики, асфальтобетона, обжигового и безобжигового гравия.

Зола большинства видов топлива на 98-99 % состоит из свободных и связанных в химические соединения оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, титана, серы, а также может включать почти все элементы периодической системы Д.И. Менделеева.

В составе зол условно можно выделить три группы веществ - стекловидные, кристаллические, органические.

Стекловидное вещество является продуктом термохимического воздействия на минеральную часть топлива (в основном глинистую). Химический состав стекол сложен и весьма разнообразен. Золы каменных и бурых углей, содержащих до 10-15 % CaO, включают преимущественно ферроалюмосиликатное стекло, в котором основные стеклообразующее компоненты Al_2O_3, SiO_2 составляют до 80-90 %. Чем больше в золах CaO, тем выше его содержание в стеклах.

Кристаллическая часть зол представляет как первичными минералами, сопутствующими органической части топлива, так и новообразованиям, полученными в топочном процессе. Наиболее широко представлены магнезиты, гематит, кварц. Они составляют основу большинства каменноугольных и антрацитовых, а также малокальциевых буроугольных зол.

По своей роли в формировании свойств зольных отложений особое место занимают гипс, кальцит, доломит, а также продукты их частичного термического разложения – ангидрид и свободная окись кальция. Сульфаты, карбонаты кальция содержаться в золах всех топлив.

Наряду с минеральной частью в золошлаковом материале обычно содержатся несгоревшие органические включения. При удовлетворительном течении топочного процесса его содержание составляет < 5 %, а при нарушении режима сжигания может значительно возрасти. Недожог присутствует либо в виде самостоятельных органических частиц, либо в виде включений в агрегаты, образующие разными фазами.

В золоотвалах не происходит цементации фаз. Золовые частицы остаются в виде мелкой пыли, которая способна пылить при высыхании отложений. Таким образом, золошлаковые отвалы при высыхании масс могут являться источником кварцевой пыли.

Золошлаковые отходы также содержат микроэлементы, и величина их в ряде случаев достигается или даже превосходит ПДК. Этот факт объясняется спецификой негативного влияния микроэлементов, которая связана со способностью их накапливаться в природной среде.

По химическому и природному минеральному составу зола во многом идентична природному минеральному сырью. В золе высокозольных углей в среднем содержится 50-60% SiO_2, а также 30-35% Al_2O_3, а также оксиды железа, кальция и магния. Золы каменных и бурых углей, антрацита и торфа, как правило, являются кислыми.

Исходя из вещественного состава и физико-механических характеристик минеральной части сгоревшего топлива, отходы ТЭС следует рассматривать как *сложное техногенное сырье*, пригодное и перспективное для переработки, с целью получения конечных продуктов, при производстве практически всех строительных материалов и изделий, а также для производства новых алюминий- и кремнийсодержащих комплексных сплавов [11].

Использование их в промышленности, строительной индустрии и сельском хозяйстве – один из стратегических путей решения экологических проблем в зоне работы ТЭС. ЗШО имеют хорошую перспективу для широкого их использования с целью ресурсосбережения, то есть решения экономических проблем, связанных с сохранением природных ресурсов, строительных материалов, цветных, редких металлов и других материалов.

Золошлаковые отходы от сжигания Экибастузского угля на ТЭС имеют следующий состав (таблица 1.2):

Таблица 1.2 – Общий состав ЗШО от сжигания Экибастузского угля

Компоненты ЗШО	масс %
SiO_2	44,2
Al_2O_3	20,7
Fe_2O_3	9,1
CaO	2,5
MgO	0,804
Na_2O	0,94
K_2O	0,34
Ga_2O_3	0,004
V_2O_5	0,02
TiO_2	0,98
MnO_2	0,2
SO_3	0,164

По данным рентгенофазового анализа, основными фазами ЗШО от сжигания Экибастузских углей являются: муллит, силлиманит, геденбергит, кварц, гематит и кальцит.

1.3 Влияние золошлаковых отходов на окружающую среду

Одним из факторов воздействия угольных ТЭС на окружающую среду являются отходы системы складирования, транспортировки, пылеприготовления и золоудаления. Удаляемые из топки зола и шлак образуют золошлакоотвалы на поверхности земли. В результате превращений минеральной части топлива образуются вещества с новыми свойствами – зола и шлак – золошлаковые отходы (ЗШО).

Образование и хранение ЗШО негативно отражается на экосистеме прилегающей территории района их размещения (рисунок 1.3):

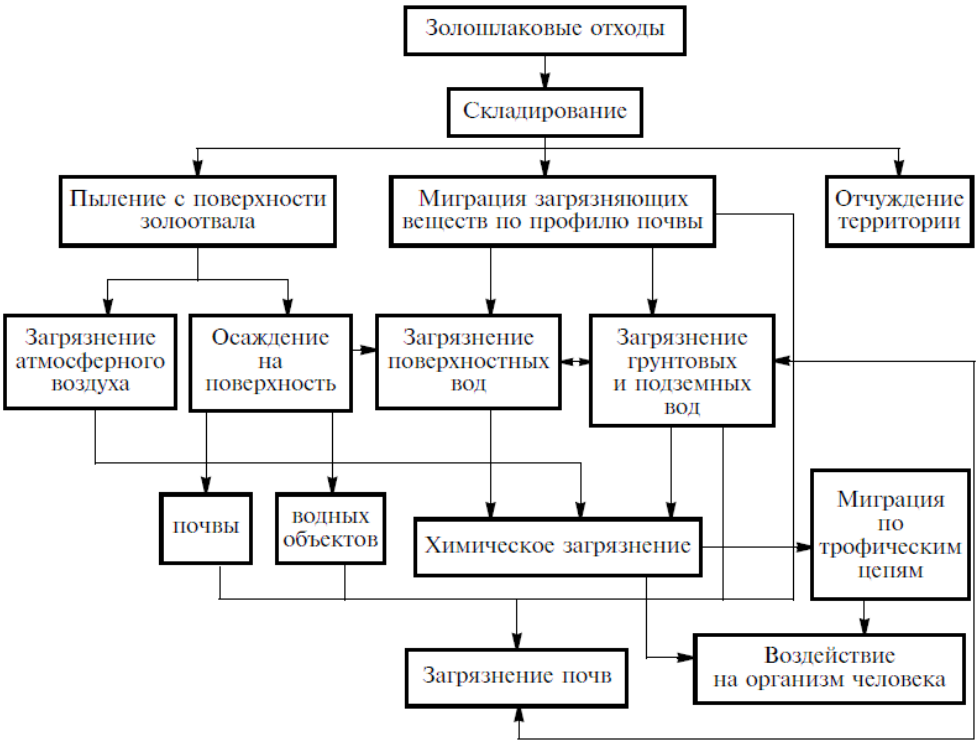


Рисунок 1.3 – Общая схема влияния ЗШО ТЭС на окружающую среду

– отвод и нарушение городских земельных угодий для строительства золоотвалов и их инженерной инфраструктуры (золопроводов, насосных станций и др.);

– попадание растворов из чаш золоотвалов в поверхностные и грунтовые воды с их последующим насыщением токсичными элементами I-II классов опасности;

– пыление золы с поверхности чаш золоотвалов, особенно при накоплении значительного их количества и завершении исчерпания свободных емкостей на золоотвале. При попадании в приземной слой атмосферы пыли, несгоревших микрочастиц угля, металло- и хлорорганических соединений, наиболее опасным из которых является бенз(а)пирен [12].

1.4 Воздействие золошлаковых отходов Алматинской ТЭЦ-2 АО "АлЭС" на окружающую среду

Рассматриваемое предприятие – Алматинская ТЭЦ-2 – департамент АО «Алматинские электрические станции» (ТЭЦ-2 АО «АлЭС») расположено в г. Алматы, Алатауский район, мкр. Алгабас, улица 7 [13].

При изменении границ города ТЭЦ-2 АО "АлЭС" включена в городскую черту. Являясь самым крупным городским теплоисточником, ТЭЦ-2 попала в разряд основных городских стационарных источников загрязнения атмосферы, уровень которого определяется не только выбросами стационарных и передвижных источников, но и особенностями физико-географического размещения в котловине, у подножья гор.

ТЭЦ-2 расположена на 2-х площадках, в предгорной равнине Заилийского Алатау. На площадке №1 (промплощадка) – расположены объекты основного и вспомогательного назначения, предназначенные для выработки тепловой и электрической энергии, на площадке №2 расположен золоотвал. Площадка ТЭЦ-2 вытянута с юга на север на 1,5 км.

На расстоянии 2,5 км от южной границы ТЭЦ - 2 размещается жилой поселок Алгабас, на расстоянии 1 км – предприятие "Уркеркосметик", с востока расположены пахотные земли. На западе и севере размещаются строительные организации.

Ситуационный план размещения ТЭЦ-2 и ее объектов представлен на рисунке 1.5. Общий вид площадки представлен на рис. 1.6.

На северо-западе от золоотвала ТЭЦ-2 находится Кукузекское водохранилище, на юго-западе проходит магистральный газопровод с Бухарского месторождения.

Вдоль западной стороны площадки под откосом протекает ручей Кукузек, в пойме которого размещаются дачные участки. На левом берегу ручья на площадке 2 расположены секции существующего рассматриваемого золоотвала № 1 ТЭЦ-2.

Складирование золошлаковых отходов на ТЭЦ-2 осуществляется гидравлическим способом в золоотвал №1, расположенный на северо-западе от площадки станции. Из секций 1 и 2 которого поочередно в соответствии с установленном в проекте регламентом зола вывозится для складирования в отвал сухого складирования.

- двухсекционный оперативный золоотвал №1.
- золоотвал №2 сухого складирования.

Суммарная емкость золоотвалов комбинированного складирования составляет 22,42 млн.м3 и рассчитана на срок эксплуатации 23 года.

Золошлаковые отходы ТЭЦ-2 оборотной системой гидрозолоудаления транспортируются на действующее поле секции золоотвала №1.

По степени опасности отходы относятся к V классу и могут использоваться в строительстве без ограничений.

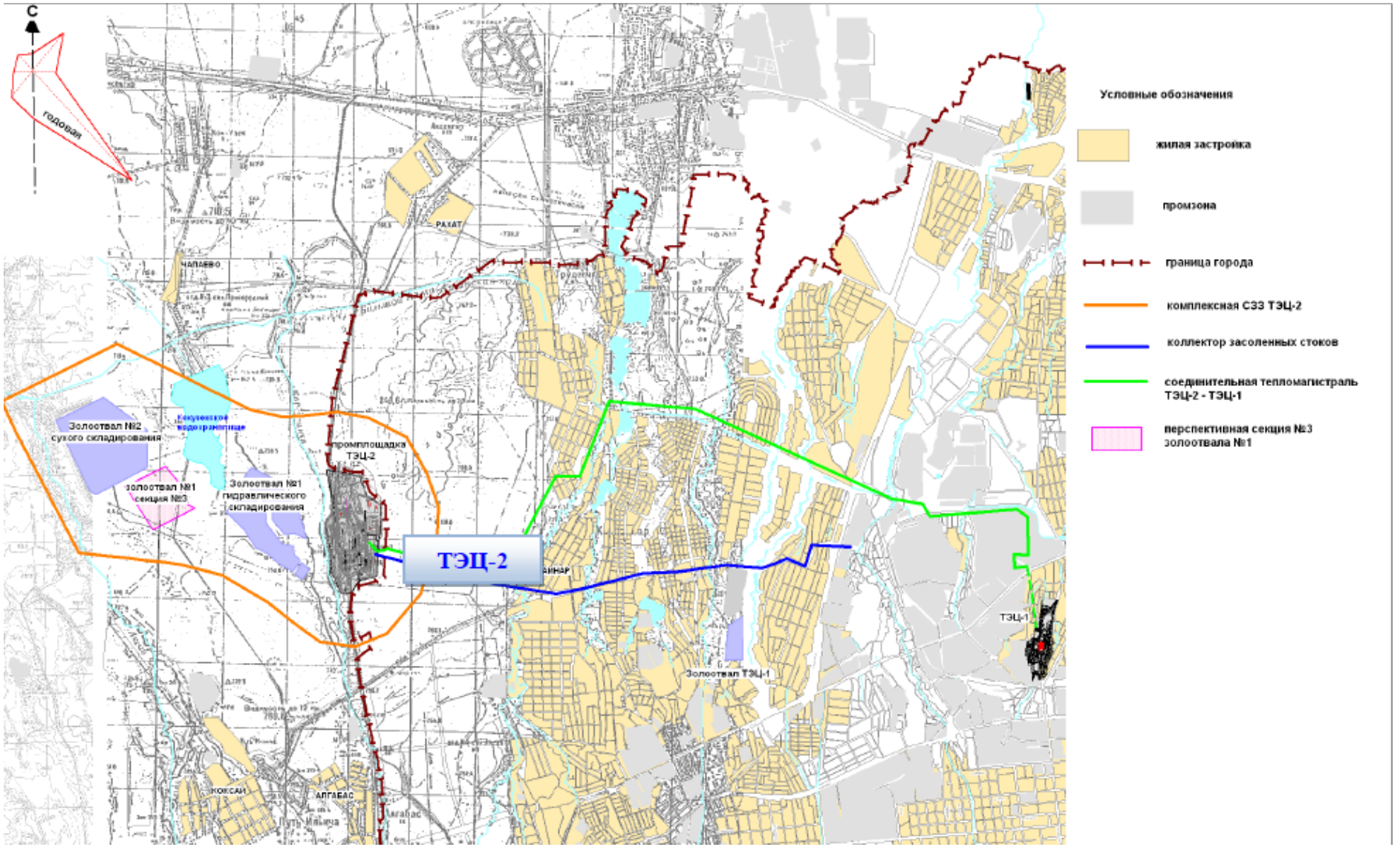


Рисунок 1.5 – Ситуационный план размещения ТЭЦ-2 и ее объектов

Рисунок 1.6 – Общий вид промплощадки ТЭЦ-2

Действующий золоотвал ТЭЦ-2 комбинированной системы золошлакоудаления, в состав основных сооружений которого входят (рисунок 1.7):

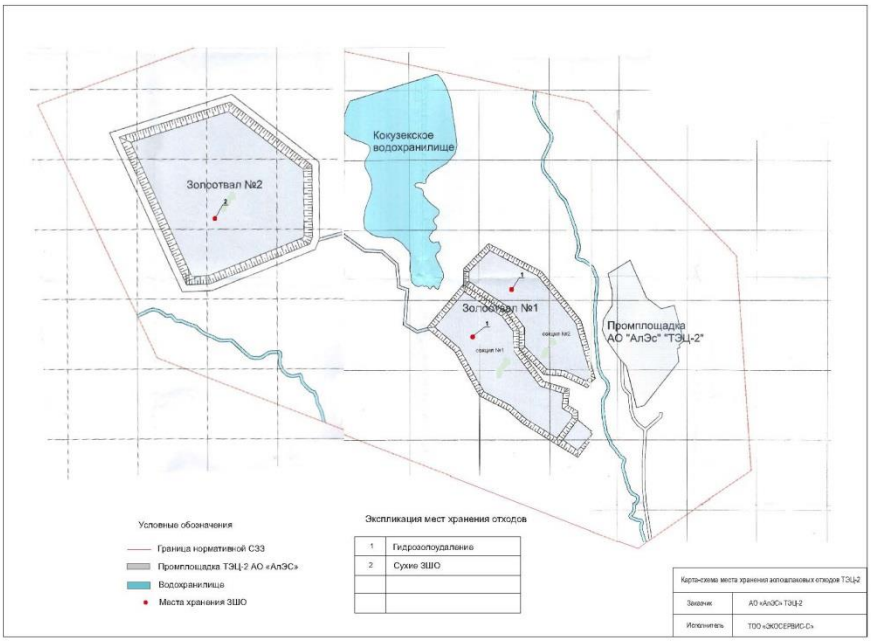


Рисунок 1.7 – Схематическая карта расположения золоотвалов ТЭЦ-2

1.4.1 Характеристика золошлаковых отходов ТЭЦ-2

Основными отходами ТЭЦ-2, работающей на угле, являются золошлаки, образующиеся в результате сжигания угля Экибастузского месторождения [14].

Комплекс сооружений, обеспечивающий смыв, транспортировку и складирование золошлаковых отходов, объединен в оборотную систему гидрозолоудаления, с совместным удалением золы и шлака.

Золошлаковая пульпа с помощью багерных насосов подается по трубопроводам на золоотвал № 1 наливного типа площадью зеркала 60,4 га, расположенный в пойме р. Каргалинка (ручей Кукузек) на расстоянии 0,8 км западнее площадки ТЭЦ-2.

Золошлаковый материал от сжигания углей с минералогической точки зрения состоит главным образом из алюмосиликатов, где присутствуют муллит, кварц, гематит, магнетит и недожог угля.

Золошлаковые отходы ТЭЦ-2 представляют собой мелкодисперсный продукт от светло-серого до темно-серого цвета (в зависимости от содержания частиц несгоревшего угля). По форме лежалые золошлаки представлены микросферами (оплавленные под воздействием высоких температур частицы кварца) и частицами неправильной угловатой формы (остальной материал золошлаков).

Максимальная крупность зерен золы 1-2,5 мм. Количество в золе фракций менее 0,14 мм колеблется от 15 до 95 % в зависимости от удаления мест отбора продукта от гребня золоотвала. По гранулометрическому составу лежалые золошлаки представлены преимущественно частицами мельче 0,25 мм и содержат пылеватых фракций (частиц менее 0,05 мм) 35-40 %.

В таблице 1.3 приведен химический состав золошлаков, который представлен преимущественно оксидами кремния, алюминия, железа и кальция, на долю которых приходится до 95 % массы материала.

Из приведенных данных видно, что более половины частиц золошлаков (54%) представлено оксидом кремния, а около трети – оксидом алюминия и железа (34%). Оксидов щелочных и щелочноземельных металлов содержится не более 11 % от массы золошлаков.

Таблица 1.3 – Содержание макрокомпонентов в золошлаках ТЭЦ -2 %

Наименование соединений	Содержание, %
Оксид алюминия	27,5
Оксид железа	7,0
Оксид магния	1,5
Оксид калия	2,0
Оксид кальция	6,5
Оксид кремния	54,0
Оксид натрия	0,5
Оксид титана	1,0
Прочие	1,0

Результаты атомно-эмиссионного анализа образцов, отобранные с угольного склада, приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Состав углей (мг/кг)

Наименование элемента	Среднее содержание в почвах	Содержание в угле
Алюминий	600	31865
Барий	500	387,5
Бериллий	4	0,9412
Бор	10	72,95
Ванадий	150	78,81
Висмут	0,2	0,0824
Вольфрам	1	0,1256
Иттрий	50	15,46
Кадмий	0,1	0,0312
Кобальт	10	2,801
Литий	30	12,04
Марганец	1500	518,6
Медь	23	3,504
Молибден	0,063	0,5785
Мышьяк	2,0	10,15
Никель	35	12,27
Свинец	32	18,74
Серебро	0,1	0,0142
Скандий	7	32,89
Стронций	350	48,25
Сурьма	0,45	0,15
Таллий	0,1	0,132
Титан	5000	881,3
Хром	70	77,57

Содержание V, Cu, As, Ni, Pb соответствуют предельно-допустимым концентрациям в почвах, остальные элементы соответствуют среднему содержанию соответствующих элементов.

Анализируя данные, приведенные в таблице 1.3 и сравнивая их с почвами (по средним содержаниям), можно отметить три группы элементов:

- первая – элементы (Ag, Bi, Cu, Sr, Ti, W), присутствующие в угле в весьма незначительном количестве (практически отсутствующие);

- вторая – элементы (Co, Ba, V, Mn, Ni, Cd, Cr, Li, Pb, Sb, Ta и Y), содержание которых в углях того же порядка, что и их среднее содержание в почвах;

- третья – элементы (Al, As, B, Mo, Sc) на порядок или более превышающие их содержание в почве на 1-2 порядка, что позволяет отнести их в группу ассоциативных и опасных для окружающей среды элементов, контроль за содержанием которых должен вестись постоянно.

Для изучения микроэлементного состава золошлаков в чаше золоотвала №1 был заложен разрез с отбором проб грунта по литологическим горизонтам. Всего было отобрано три пробы золошлаков с глубины 1, 2, 3 метра. Образцы были подготовлены к анализам и проанализированы в ГНПОПЭ "Казмеханобр". Результаты изучения химического состава лежалых золошлаков приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Результаты изучения химического состава лежалых золошлаков

Наименование химических элементов	Среднее Содержание в почвах	Глубина отбора проб золошлаков, м		
		1.0	2.0	3.0
Барий	0.05	0.07	0.07	0.04
Ванадий	0.015	0.05	0.05	0.05
Галлий	0.003	0.0002	0.0002	0.0002
Германий	0.00014	0.0007	0.0007	0.0007
Иттрий	0.005	0.01	0.01	0.01
Марганец	0.15	0.02	0.01	0.01
Медь	0.0023	0.05	0.02	0.02
Молибден	0.0000063	0.0003	0.0003	0.0003
Никель	0.0035	0.002	0.002	0.002
Олово	-	Н/о	Н/о	Н/о
Свинец	0.0032	0.01	0.01	0.01
Серебро	0.00001	Н/о	Н/о	0.00002
Таллий	0.00001	0.0005	0.0005	0.0005
Титан	0.5	0.7	0.07	0.07
Хром	0.007	0.001	0.005	0.0005
Цирконий	0.03	0.02	0.02	0.02

Среднее содержание элементов: V, Mn, Cu и Ni соответствуют предельно допустимым концентрациям в почвах.

По данным таблицы 1.5, также как и по результатам изучения химического состава сжигаемых на ТЭЦ-2 углей, можно выделить три группы элементов:

- первая группа – Cr и Mn;
- вторая группа - Ba, Ge, Ni, V , Ti, Zr и Ag;
- третья группа - Ta, Cu, Pb, Ga, Mo и Y.

Анализ таблиц 1.4 и 1.5 показывает, что целый ряд элементов, находившихся в угле в пределах нормы, после сжигания угля стали содержаться в продуктах золошлакоудаления в повышенном количестве и перешли в ряд экологически потенциально опасных (такие элементы как медь, свинец, галлий, иттрий).

Анализ приведенных в таблице 1.5 данных показывает, что золошлаки в процессе их хранения в отвале подвергаются физико-химическому выветриванию. В поверхностных горизонтах лежалых золошлаков содержится больше бария, хрома, меди, марганца, титана.

Вместе с тем, многие из потенциально опасных минералов, содержащие ассоциативные элементы (таллий, свинец, галлий, молибден и иттрий), довольно устойчивы к выветриванию.

1.4.2 Влияние выбросов загрязняющих веществ золошлаковых отходов золоотвалов в атмосферу

Производственный мониторинг является элементом производственного экологического контроля, а также программы повышения экологической эффективности. В рамках осуществления производственного мониторинга выполняются мониторинг эмиссий в окружающую среду и мониторинг воздействия [15,16,17.18].

В настоящее время на золоотвале станции продолжаются работы по ведению производственного экологического мониторинга в соответствии с утвержденной «Программой производственного экологического контроля на ТЭЦ-2» на 2018-2021 гг. за состоянием природных сред. Экологический мониторинг на ТЭЦ-2 ведется с 1999 года. В апреле 2021 года я участвовала в составе рабочей группы предприятия на 2 этапе производственного экологического мониторинга.

При регламентированной перевалке золошлаков в золоотвал №1 ТЭЦ-2 выбросов загрязняющих веществ в атмосферу сверх установленного норматива не происходит. В случае нерегламентированного процесса производства возможны выбросы взвешенных веществ (золы угля).

При мониторинге проводились наблюдения за состоянием атмосферного воздуха в районе расположения золоотвала.

В 2015 г. был утвержден проект предельно-допустимых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу на ТЭЦ-2 на период до 2024 года.

Разработаны мероприятия по снижению выбросов загрязняющих веществ.

Работы по снижению выбросов вредных веществ от источников ТЭЦ-2 ведутся в строгом соответствии с согласованным проектом ПДВ (ВСВ). Объем выбросов не превышает величин, разрешенных органами экологии.

В 1999 г. КазНИПИэнергопром была выполнена и согласована с Областным управлением охраны окружающей среды работа «Оценка

воздействия на окружающую среду (ОВОС) комплекса ТЭЦ-2. I этап (завершение)», в которой сделаны основные *выводы:*

– по результатам оценки воздействия на окружающую среду комплекса ТЭЦ-2 установлено, что *под влиянием многолетней деятельности станции современное состояние компонентов окружающей среды не претерпело необратимых изменений* в пределах санитарно защитной зоны (СЗЗ).

В работе установлено наличие влияния золоотвала на все рассмотренные компоненты окружающей природной среды. На границе нормативной СЗЗ влияния на загрязнения воздушной среды и почв не наблюдается; их качество соответствует фоновому показателю. Суммарный уровень воздействия золоотвала на воздух и почвы в границах нормативной СЗЗ можно характеризовать как «допустимый».

Выводы, сделанные в ОВОС золоотвала ТЭЦ-2 подтверждаются результатами проводимого мониторинга.

Анализ проведенных замеров показывает, что фоновые концентрации составляют в долях ПДК

- между золоотвалами № 1 и 2 (т. 5) - по взвешенным – 0,218;

- западная граница СЗЗ (т.6) (500 м от дороги вдоль золоотвала №2) - по взвешенным – 0,198;

- запад на границе СЗЗ ТЭЦ-2 около 500 м от дороги вдоль золоотвала (т. 7) – по взвешенным – 0,213;

- на границе СЗЗ ТЭЦ-2 около 500 м от дороги вдоль золоотвала (т.8) по взвешенным – 0,202.

В период проведения замеров концентраций регламент складирования и хранения золошлаковых отходов осуществлялся в соответствии с ПТЭ, т.е. эксплуатируемый золоотвал был покрыт зеркалом воды и оголенных зольных пляжей не было. Пыления золоотвала зафиксировано не было, т.е. вклад золоотвала ТЭЦ-2 в фоновое загрязнение атмосферы на границе СЗЗ был равен нулю. Загрязнение атмосферы пылью неорганической создавалось от сдувания пыли с проселочных дорог.

1.4.3.Влияние золошлаковых отходов золоотвалов ТЭЦ-2 на подземные и поверхностные воды

Производственный экологический контроль состояния подземных и поверхностных вод проводился согласно утвержденной в установленном порядке Программы экологического мониторинга.

II этап мониторинга подземных вод на участке комплекса ТЭЦ–2 проводился 29 апреля 2021 г. как на границе санитарно–защитной зоны, так и в рабочей зоне:

– в зоне влияния промплощадки - по скважинам №№ 13,14,15;

– в зоне влияния старого золоотвала № 1 - по скважинам №№ 4,8,10,12,16,215,24,25;

– в районе нового золоотвала № 2 - по скважинам №№ 20,17,18,19,21,22,23.

В скважинах мониторинговой сети перед отбором проб воды проводились замеры уровня и температуры (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Данные замеров температуры и уровней воды в скважинах наблюдательной сети на участке золоотвала ТЭЦ–2

Точки мониторинговой сети	Уровень воды в скважинах от поверхности земли, м	Температура воды в скважинах, °С
Золоотвал № 1		
Скв.12	2,55	10,9
Скв.10	19,5	10,4
Скв.8	11,2	11,1
Скв.4	3,25	11,0
Скв.16	10,11	10,1
Скв.215	25,5	12,0
Скв.25	1,40	10,4
Скв.24	18,25	10,0
Скв.15	18,70	10,7
Скв13	20,15	10,2
Скв.14	2,44	11,4
Золоотвал № 2		
Скв.20	8,12	10,9
Скв.19	13,1	10,3
Скв.18	17,88	10,8
Скв.17	17,50	11,3
Скв.23	19,15	11,4
Скв.22	17,54	11,2
Скв.21	23,0	11,5

Отобранные пробы воды были проанализированы на содержание в них марганца и нефтепродуктов, а также был выполнен полный химический анализ проб.

В результате лабораторных анализов были сделаны следующие *выводы:*

– на территории прилегающей к золоотвалам и промплощадке грунтовые воды по составу в основном сульфатные гидрокарбонатные кальциево-магниевые, пресные (минерализация в среднем 0,2-0,7 г/дм);

– в фоновых наблюдательных скважинах № 12 и 13, находящихся хотя и в санитарно-защитной зоне, но на входе потока подземных вод, превышения концентраций загрязняющих веществ не отмечено, содержание основных загрязняющих компонентов – марганца и фтора – составляет

максимально: в скважине № 12 – 0,07 мг/дм^3 и 1,3 мг/дм^3 соответственно; в скважине № 13 – 0,06 мг/дм^3 и 1,23 мг/дм^3 соответственно;

– в скважинах, расположенных в рабочей зоне (внутри санитарно-защитной зоны), наблюдается наличие таких загрязняющих веществ, как фтор, бром, сульфаты, марганец;

– максимальные значения фтора отмечаются в скважинах № 4 и 8, расположенных около золоотвала № 1, которые составляют 3,12 – 2,55 мг/дм^3 соответственно (при ПДК 1,5 мг/дм^3);

– повышенные концентрации зафиксированы в скважине №№ 25, также расположенных внутри СЗЗ (максимальные концентрации фтора – в скважине № 25 – 2,24 мг/дм^3). В некоторых из этих скважин отмечено наличие другого загрязняющего компонента – марганца – в концентрациях, превышающих ПДК (скв. № 22 – 0,13мг/дм^3).

В рабочей зоне нового золоотвала № 2 весной 2015 г. в грунтовых водах превышение ПДК отмечено только по марганцу в скважинах №№ 22, 17. Однако эти концентрации не превышают значений загрязняющих веществ в этих скважинах, зафиксированных до начала эксплуатации золоотвала при первоначальном опробовании мониторинговых скважин.

На границе санитарно–защитной зоны, где расположены скважины № 17, 23, 20, 15, геохимическая обстановка следующая:

Содержание фтора составляет: в скважине № 17 – 1,12 мг/дм3, в скважине № 23 – 1,2 мг/дм^3, в скважине № 15 – 0,86 мг/дм^3, в скважине № 20 – 0,89 мг/дм^3, т.е. превышения ПДК по фтору в скважинах на границе СЗЗ не отмечено.

Содержание марганца несколько превышает ПДК или находится в пределах допустимых значений.

Необходимо отметить, что наличия другого загрязняющего вещества – нефтепродуктов – в концентрациях, превышающих ПДК (0,1 мг/дм^3) не зафиксировано ни в одной скважине.

Сравнительная таблица результатов хим. анализов проб воды со значениями ПДК по точкам наблюдательной сети ТЭЦ–2 приведена в таблице 1.7.

Влияние золоотвалов на поверхностные воды изучалось по 2 гидрологическим створам №№ 2, 3, расположенным на р. Кокузек внутри санитарно-защитной зоны, на запад от промплощадки и по створу № 1 – фоновому.

Два гидрологических створа (№ 5 и № 4) расположены между золоотвалом № 1 и новым золоотвалом № 2 около Кокузекского водохранилища. В точке № 6 отбиралась проба золопульпы из отстойного пруда.

Проведенное весной 2021 г. опробование поверхностных вод показало, что в р. Кокузек вода в створе № 1 по-прежнему имеет гидрокарбонатный состав с минерализацией 0,1-0,3 мг/дм, изменяясь на гидрокарбонатно-сульфатный в створе № 3 с минерализацией 0,2–0,4 мг/дм. Загрязнение поверхностных вод фтором и марганцем не зафиксировано ни в одной точке наблюдения.

Химический анализ пробы золопульпы показал наличие таких загрязняющих компонентов, как марганец (2,01 мг/дм^3), фтор (3,11 мг/дм^3).

Таблица 1.7 – Сравнительная таблица результатов хим. анализов проб воды со значениями ПДК по точкам наблюдательной сети ТЭЦ-2, (мг/дм^3)

Точки мониторинговой сети	**Mn 0,1**	**F 1,5**
1	2	3
Скв.215	0,03	1,12
Скв.13	0,06	1,23
Скв.14	0,04	1,06
Скв.10	0,03	1,11
Скв.25	0,05	2,24
Скв.12	0,07	1,3
Скв.24	0,11	1,15
Скв.21	0,11	1,34
Скв.22	0,13	1,16
Скв.23	0,01	1,2
Скв.17	0,11	0,12
Скв.18	0,08	1,23
Скв.19	0,05	1,10
Скв.20	0,1	0,89
Скв.16	0,09	1,3
Скв.4	0,15	3,12
Скв.8	0,07	2,55
Скв.15	0,13	0,86
Створ 1	0,05	1,55
Створ 2	0,01	1,17
Створ 3	0,02	1,06
Створ 4	0,01	1,32
Створ 5	0,01	1,59
Створ 6 – золопульпа	2,01	3,11

1.4.4 Влияние золошлаковых отходов золоотвалов на почву

Район ТЭЦ-2 в почвенном отношении расположен в подзоне светло-каштановых почв. Почвообразующими породами у этих почв являются лессы и лессовидные суглинки. На этих почвах в естественных условиях произрастает типчаково-полынная и полынно-изеневая растительность с участием ковыля, эбелека, мятлика луковичного.

Общее проективное покрытие светло-каштановых почв растительностью составляет 70÷80%. Однако, светло-каштановые почвы в большинстве случаев распаханы: целинные участки встречаются преимущественно по склонам холмов, реже на водоразделах и по обочинам дорог.

Светло-каштановые почвы имеют полноразвитый профиль и карбонаты с поверхности (вскипают от раствора соляной кислоты с поверхности).

По механическому составу светло-каштановые почвы относятся к средним суглинкам, то есть в них содержится 30÷45 % частиц физической глины. Сумма водопрочных агрегатов у них невелика (46÷47%), причем основная их часть падает на микроагрегаты (фракции 1÷0,25 мм).

Светло-каштановые почвы района золоотвалов ТЭЦ-2 содержат 2,7 ÷3,0% общего гумуса (преимущественно в слое 0÷30 см), который по профилю распределяется весьма равномерно. Гидролизуемого азота в этих почвах содержится до 36,5 мг/кг, причем общего азота обнаруживается 0.126%.

Рассматриваемые почвы отличаются довольно высокой карбонатностью (содержание CO_2 с поверхности составляет около 2,0%), отсутствием солонцеватости (содержание поглощенного натрия ничтожно) и небольшим содержанием водно-растворимых солей (сухой остаток составляет всего 0,08÷0,09%).

Растительный покров луговых почв представлен луговым разнотравьем, где преобладают ажрек и пальчатка, луговой ячмень, вейник и пырей.

Результаты спектрального анализа почв площадки ТЭЦ - 2 приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 - Результаты спектрального анализа почв площадки ТЭЦ - 2, % .

Наименование элементов	Среднее Фоновое	Содержание в почвах по точкам отбора		
		Проба 1	Проба 2	Проба 3
Барий	0.05	0.02	0.02	0.04
Ванадий	0.015	0.05	0.05	0.05
Галлий	0.003	0.0002	0.0002	0.0002
Германий	-	Н/о	Н/о	Н/о
Иттрий	0.005	0.01	0.01	0.01
Марганец	О.15	0.03	0.03	0.03
Медь	0.0023	0.003	0.003	0.003
Молибден	0.0000063	0.0003	0.0003	0.0003
Никель	0.0035	0.002	0.002	0.002
Свинец	0.0035	0.0005	0.0005	0.0005
Серебро	0.00001	0.00003	0.00002	0.00002
Скандий	0.0007	0.001	Н/о	Н/о
Таллий	0.00001	< 0.0005	<0.0005	<0.0005
Титан	0.5	0.1	0.1	0.1
Хром	0.007	0.003	0.003	0.005
Цинк	0.0110	0.005	0.005	0.005
Цирконий	0.03	0.01	0.01	0.01

Среднее содержание элементов: Mn, Cu, Ni, Pb и Zn соответствуют предельно допустимым концентрациям в почвах.

Не обнаружены: сурьма, бериллий, кобальт, теллур, золото, вольфрам, висмут, литий, лантан, кадмий, мышьяк.

Фильтрация воды из золоотвала способствует подъему уровня грунтовых вод и повышенной, тем самым, степени увлажнения гумусового горизонта и ризосферы растений, что повышает продуктивность растительного покрова на территориях, прилегающих к золоотвалу.

Немалую опасность для почв территорий, прилегающих к золоотвалу, представляют золошлаковые отложения, дефилирующие в результате ветровой эрозии поверхности золоотвала за его пределы. Этот процесс усугубляется нарушением графика складирования пульпы ГЗУ в золоотвалы, когда допускается образование обширных сухих пляжей.

Анализ характера потенциального загрязнения почв в районе размещения золоотвала ТЭЦ-2 показывает, что буферная способность почв еще достаточно высока и позволяет почвенно-поглощающему комплексу препятствовать опасному увеличению содержания загрязняющих веществ.

Этот вывод подтверждают результаты анализа проб почвы, отобранных на границе санитарно-защитной зоны накопителей.

Результаты оценки влияния комплекса ТЭЦ-2 на окружающую среду позволили сделать вывод о возможности дальнейшей эксплуатации ТЭЦ-2 на ближайшую перспективу, при условии выполнения мероприятий по утвержденному проекту ПДВ, а также разработки и осуществления мероприятий по рациональному использованию минерально-сырьевых ресурсов (топливо, вода). Результаты проводимого мониторинга подтверждают это.

Экибастузские угли обладают достаточно низкой радиоактивностью. Данные радиологических исследований золошлаковых отходов экибастузских углей проведены лабораторией ГУ “Республиканская санитарно-эпидемиологическая станция РК” для Алматинской ТЭЦ-2, которые представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Данные радиологических исследований золошлаковых отходов экибастузских углей

Показатель	Допустимые уровни	Действительное значение уровня
Удельная эффективная активность (средняя из пяти измерений)	До 370 Бк/кг (1-ый класс)	63-71 Бк/кг

В соответствии с полученными данными золошлаковые отходы по радионуклидному составу не превышают уровней, установленных п. 175 СанПиН 3.01.030.03 «Санитарно- гигиенические требования по обеспечению

радиационной безопасности» и соответствуют I-му классу радиационной безопасности. Материал может применяться в любом виде строительства и использоваться в хозяйственной деятельности без ограничений.

Фоновая суммарная β -активность для почв составляет 1500-3500 Бк/кг, то есть удельная активность золошлаков экибастузских углей ниже фоновой.

Экологический контроль за состоянием почво-грунтов проводился по 5 точкам мониторинговой сети на участке золоотвала (рисунок 1.8), расположенным как на границе санитарно-защитных зон, так и внутри их.

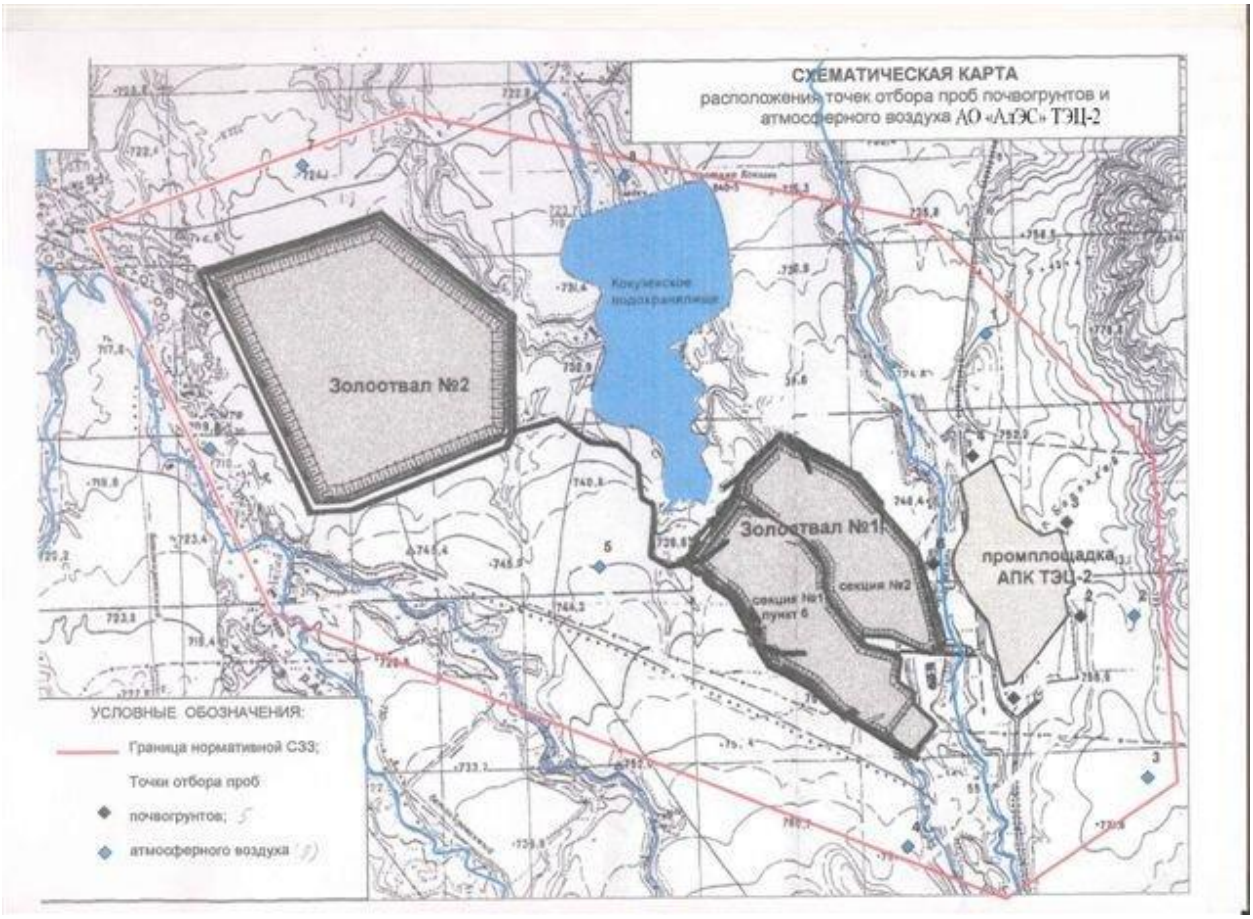


Рисунок 1.8 – Схематическая карта расположения точек отбора проб почвогрунтов из золоотвала №1 и промплощадки ТЭЦ-2

Сравнительные таблицы результатов химических анализов проб почво-грунтов по точкам мониторинговой сети на участке золоотвала и промплощадки ТЭЦ-2 представлены в таблицах 1.10 и 1.11.

Таблица 1.10 – Сравнительная таблица результатов химических анализов проб почво-грунтов по точкам мониторинговой сети на участке золоотвала ТЭЦ-2

Номера точек отбора	Отдельные компоненты				
	Pb ПДК-30,0	Cd ПДК-2,0	F ПДК-10,0	NO3 ПДК-130,0	Нефтепродукты (не норм)
Точка 1	5,3	0,05	4,8	2,00	11,9
Точка 2	5,3	0,09	5,7	1,85	12,4
Точка 3	4,8	0,08	6,4	1,90	11,8
Точка 4	5,5	0,09	4,3	2,00	14,5
Точка 5	14,8	0,12	5,1	1,85	16,0

Таблица 1.11 – Сравнительная таблица результатов химических анализов проб почво-грунтов по точкам мониторинговой сети на участке промплощадки ТЭЦ-2

Номера точек отбора	Отдельные компоненты					
	Mn ПДК-1500	Be (не норм.)	Hg ПДК – 2,1	Br (не норм.)	F ПДК-10,0	Нефтепродукты (не норм)
Точка 1	38,5	2,2501	0,0078	н/о	4,0	12,3
Точка 2	30,4	2,1541	0,0084	н/о	6,1	11,5
Точка 3	25,0	2,2431	0,0070	н/о	6,3	12,1
Точка 4	28,7	3,1298	0,0089	н/о	5,3	8,1
Точка 5	42,5	2,2620	0,0096	н/о	8,9	13.4

Выводы:

Данные геохимического опробования грунтов в районе промплощадки ТЭЦ показывают, что в результате работы станции загрязнения их вредными компонентами не происходит.

В исследованных грунтах содержание практически всех определяемых химических элементов весьма низко, не превышает предельно допустимых концентраций, не оказывает негативного влияния на генезис почвенного покрова.

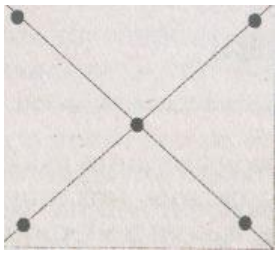
2 Исследования и изучение свойств и состава золошлаковых отходов и золы уноса ТЭЦ-2

2.1 Отбор проб и подготовка их к исследованиям

20 апреля 2021 года участвовала в составе рабочей группы химической лаборатории ТЭЦ-2 согласно программе II этапа производственного мониторинга, в ходе которого также были отобраны пробы золошлакового отхода из золоотвала №1, и пробы золы уноса из электрофильтра для изучения их состава и свойств. Были отобраны 5 проб из золоотвала весом в 5 кг и 5 проб золы уноса весом в 5 кг.

Для проверки качества золы уноса из электрофильтра отобрали пять точечных проб массой 1 кг методом конверта (четыре пробы по углам и одна с середины) (рис. 2.1) из которых методом «квартования» получили объединенную пробу (рис.2.2). Такую же операцию проделали с отбором проб золошлакового отхода из золоотвала №1 [19,20].

Точечные пробы пронумеровали и зарегистрировали в журнале с указанием объекта, номера пробы, участка и места взятия пробы и дату отбора.



• - точки отбора индивидуальных образцов

Рисунок 2.1 – Взятие образцов золы уноса методом конверта

Рисунок 2.2 – Метод квартования

Точечные пробы герметично упаковали в непромокаемые пакеты, составили акт отбора с указанием следующих данных: наименование теплоэлектростанции; наименование месторождения и вид сжигаемого угля; точки отбора проб; масса проб; дата отбора проб; наименование и адрес организации, проводившей отбор проб.

Отобранные пробы золошлакового отхода высушили на воздухе при температуре 18-20 °С и далее размололи до кусков, проходящих через сито с ячейкой 3х3 мм, и из них методом квартования отобрали пробы массой 200 г для последующих анализов, и после усреднения методом квартования навеска весом 5 г была растерта в агатовой ступке и спрессована в таблетку.

Объединенная проба золы уноса также была подготовлена к анализу.

2.2 Рентгенофазовый анализ проб на дифрактометре ДРОН-4

Исследование проб золошлакового отхода и золы уноса ТЭЦ-2 проводилось в Научно-исследовательском институте проблем горения в лаборатории СВС-новых материалов г. Алматы рентгенофазовым анализом (рис. 2.3, 2.4, 2.5) [21].

Рисунок 2.3 – Просмотр пробы золы в микроскопе

Рисунок 2.4 – Рентгеновский дифрактометр ДРОН-4

Рисунок 2.5 – Расшифровка дифрактограммы

Рентгенофазовым методом анализа определяют минералогический (фазовый) качественный и количественный состав, т.е. выявляют из каких соединений и кристаллов состоит материал.

В основе метода рентгенофазового анализа лежит явление дифракции рентгеновских лучей, т.е. рассеяние их кристаллами. Рассеянные вторичные волны интерферируют между собой.

Длина волны λ, межплоскостное расстояние *d* и угол дифракции θ связаны между собой уравнением Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d\theta.$$

При известной длине волны, которая определяется анодом трубки, каждому значению *d* соответствует определенный угол θ. Измеряя этот угол, можно вычислить по формуле межплоскостное расстояние. По известным значениям межплоскостных расстояний и соответствующим им интенсивностям, которые приведены в справочниках или картотеке *ASTM*, можно определить фазовый состав вещества.

Исследования проб золошлаковых материалов ТЭЦ-2 проводились на дифрактометре ДРОН-4 по методу порошковых дифрактограмм с рентгеновской трубкой БСВ-27 в цифровом виде с применением медного излучения. Режимы съемки образцов следующие: напряжение на рентгеновской трубке 35 kV, ток трубки 20 mA, шаг движения гониометра 0.05^{o} 2θ, время замера интенсивности в точке - 1.5 сек. Во время съемки образец вращался в собственной плоскости со скоростью 60 об/мин.

Предварительная обработка рентгенограмм для определения углового положения и интенсивностей рефлексов проводилась программой Fpeak и EVA. При проведении фазового анализа использовалась программа EVA и PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2.

2.3 Исследование пробы золошлакового отхода ТЭЦ-2

Исследуемые золошлаковые материалы представляют собой мелкодисперсную смесь преимущественно серого цвета (рис. 2.6 и 2.7) [22].

Рисунок 2.6 – Золошлаковые отходы

Рисунок 2.7 – Зола уноса

Химический состав (рис. 2.1) сильно зависит от минерального состава сжигаемых углей и может сильно отличаться на разных электростанциях.

Таблица 2.1 – Усредненный химический состав пробы золошлакового отхода

Элемент	Золошлаковые отходы, %		Зола уноса с электрофильтра %	
SiO_2	55,7	56,25	50,4	50,74
CaO	6,8	6,84	13,96	13,57
Al_2O_3	21,83	21,84	20,52	20,6
MgO	1,95	1,65	1,55	1,67
MnO	0,09	0,1	0,1	0,09
Fe_2O_3	7,44	7,4	8,55	8,53
FeO	6,69	6,66	7,69	7,68
K_2O	3,53	3,44	1,35	1,31
TiO_2	1,11	1,28	0,97	0,81
SO_3	0,72	0,68	0,87	0,82
BaO	0,44	-	0,5	0,59
P_2O_5	0,38	0,4	1,08	1,1

В составе золы с электрофильтра присутствует в два раза больше оксида кальция. Это свидетельствует о наличии свободного оксида кальция в составе золы, который при удалении по пульпопроводу на золоотвал переходит в карбонат кальция в результате реакции с углекислым газом, растворенным в воде.

Наличие карбоната кальция подтверждается данными рентгенофазового анализа, данные представлены на рис. 2.8.

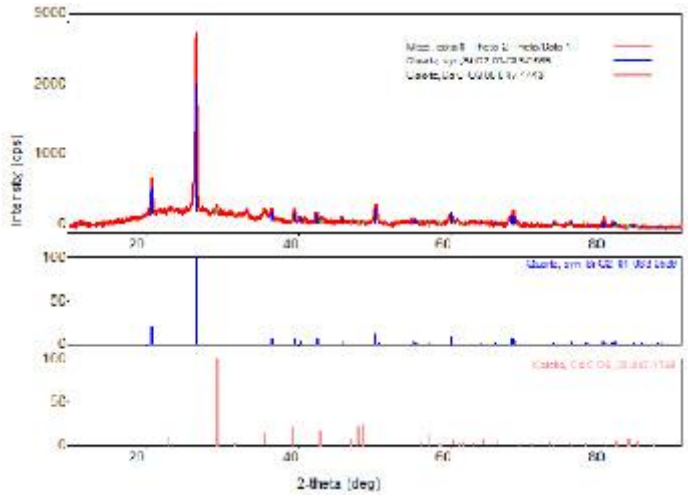


Рисунок 2.8 – Рентгенофазовый анализ образца золошлаковых отходов

Одним из основных показателей сырьевых материалов является их гранулометрический состав. Чем больше содержание микродисперсных частиц, тем выше пластичность материала. Следовательно, сырье будет обладать высокой связанностью, что положительно скажется на прочностных характеристиках готовых изделий, также гранулометрический состав важен для определения адсорбционных способностей материала.

Результаты распределения частиц по размерам представлены на рисунке 2.9.

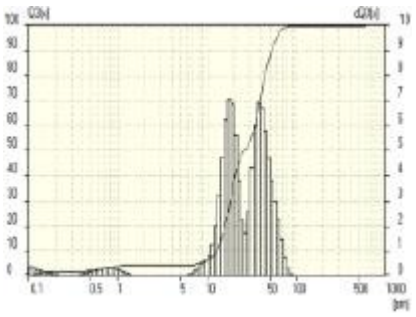


Рисунок 2.9 – Распределение частиц золошлаковых отходов по размерам

Анализ гранулометрического состава показал, 60 % частиц составляет размер от 10 до 70 мкм. Размер и морфология частиц золошлаков представлены на рисунке 2.10.

На фотографии видно, что частицы золошлакового материала представляют собой шарики и агрегаты компактной формы, размер частиц которых составляет от 10 до 100 мкм. Из приведенных данных можно сделать вывод, что данный материал является очень тонкодисперсным.

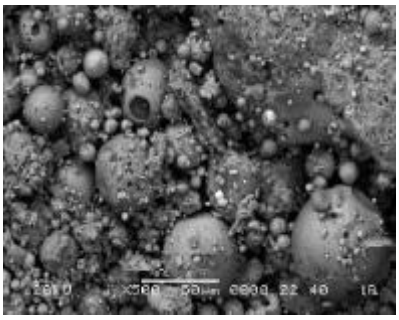


Рисунок 2.10 – Микрофотография частиц золошлакового отхода

С целью изучения физико-химических процессов, протекающих в золошлаковых отходах при их нагревании, проводился дифференциально-термический анализ (ДТА).

На кривой ДТА (рис. 2.11) наблюдается широкий эндотермический эффект в области 180°С, связанный с удалением физически связанной влаги, дегидратацией гидроксидов и гидроксосолей.

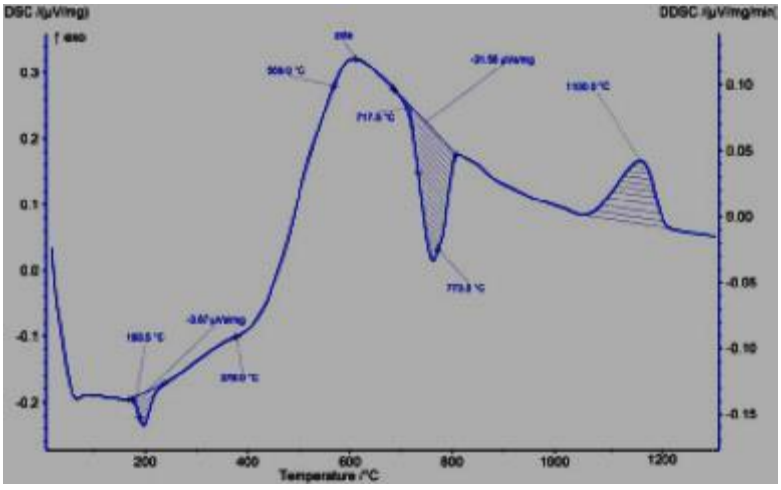


Рисунок 2.11 – Кривая ДТА золошлакового отхода

В указанном температурном интервале отщепляется основная часть физически и химически связанной воды, остальная часть удаляется в широком температурном интервале вплоть до 750ºС, что свидетельствует о наличии в составе ЗШО прочно связанных ОН-групп.

Небольшой экзотермический эффект при 378ºС характеризует начало горения остатков органического вещества в ЗШМ. Экзотермический эффект при 569ºС подтверждает присутствие кварца, в этом температурном интервале (530-580ºС по литературным источникам) наблюдается полиморфное превращение кварца, которое относится к фазовым превращениям второго рода.

Следующий эндотермический эффект при 773ºС связан с диссоциацией магниевых составляющих доломита. Экзотермический эффект при 1150ºС связан с образованием муллита. Муллит образуется из свободных оксидов

$$3Al_2O_3 + 2SiO_2 = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$$

Муллит является наиболее термодинамически устойчивой формой соединения, в которой ионы алюминия частично находятся в четвертичной, частично в шестерной координации.

Анализируя проведенные исследования, можно сделать вывод, *что в при нагревании золошлакового материала в окислительной среде до температур 1000 - 1200ºС в основном образуются муллит и α-кварц, это также подтверждается данными рентгенофазового анализа.*

С целью более детального изучения физико-химических процессов, происходящих при обжиге золошлаковых материалов проводилась их многопозиционная термообработка в диапазоне температур 950-1100ºС с интервалом 50ºС. С увеличением температуры обработки до 1100ºС наблюдается повышение плотности образующегося спёка (табл. 2.2).

Таблица 2.2 – Влияние температуры спекания на прочность материала

Температура термообработки, ºС	Прочность, МПа
950	2
1000	2
1050	7
1100	15

Исследование продуктов термообработки осадков с помощью рентгенофазового анализа, приведенного на рисунках 2.12 и 2.13 позволило установить, что при температуре 950 ºС образуется альбит и октагидрат пероксида натрия, который является наиболее устойчивым кристаллогидратом перекиси натрия.

При температуре 1100 ºС наблюдается образование муллита, более прочного, чем альбит. Об образовании муллита также свидетельствуют данные дифференциально-термического анализа, описанного выше.

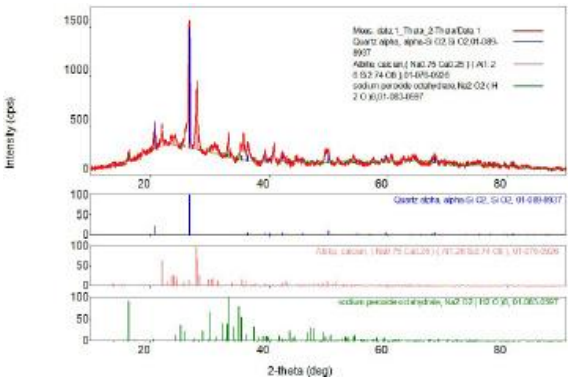


Рисунок 2.12 – Рентгенофазовый анализ образца, обожженного при 950ºС

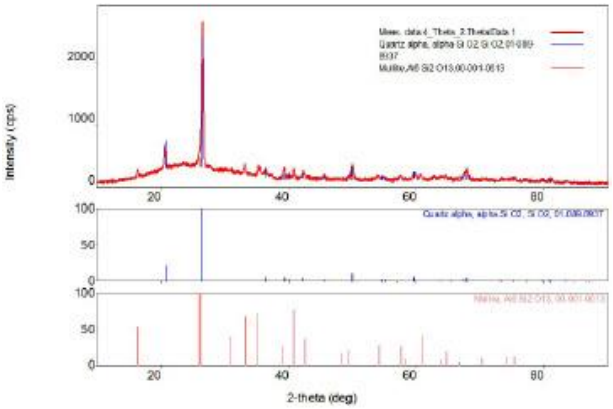


Рисунок 2.13 – Рентгенофазовый анализ образца, обожженного при 1100ºС

Для определения возможности дальнейшего использования золошлаковых отходов были определены основные классификационные признаки: модуль кислотности – 4.7 и основности – 0,16, силикатный модуль – 1,9 и коэффициент качества – 0,54.

Полученные данные свидетельствуют, что золошлаковые отходы относятся к кислому типу зол, отличающиеся не стабильным химическим составом, малым количеством свободного оксида кальция и большим содержанием оксида кремния. Такие золы не обладают вяжущими свойствами, но при добавлении к ним интенсификаторов твердения становятся вяжущими.

2.4 Изучение и исследование пробы золы уноса ТЭЦ-2

Была получена дифрактограмма золы уноса (рисунок 2.14), которая показала, что в составе золы уноса присутствуют четыре фазы:

– основная – рентгеноаморфная;
– кварц и муллит содержатся в равном количестве;
– и в небольшом количество присутствует магнетит.

Одним из основных показателей сырьевых материалов является их гранулометрический состав. Чем больше содержание микродисперсных частиц, тем выше пластичность материала. Следовательно, сырье будет обладать высокой связанностью, что положительно скажется на прочностных характеристиках готовых изделий, также гранулометрический состав важен для определения адсорбционных способностей материала.

Исследования гранулометрического состава золы уноса фракции - 0, 5 мм показали, что ее основу составляет фракция 100-200 мкм (таблица 2.3).

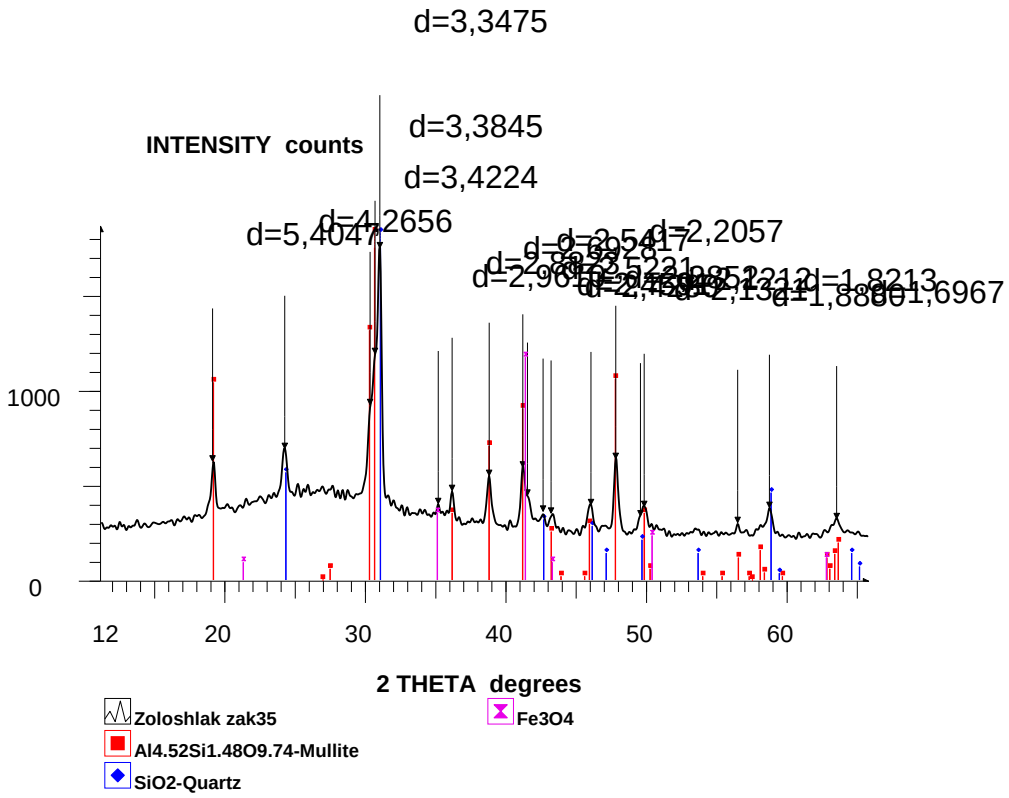


Рисунок 2.14 – Дифрактограмма образца золы-уноса ТЭЦ-2 г. Алматы

Исследования изменения гранулометрического состава после различных режимов термообработки при температурах 500 и 1000 ºС в течение часа показали практически неизменность гранулометрического состава, что констатирует высокую термическую стойкость ее частиц.

Таблица 2.3 – Гранулометрический состав золы-уноса фракции - 0,5 мм после различной термообработки

Состояние золы-уноса	Остаток на сите, %				
	Номер сита, мм				
	0,5	0,2	0,1	0,05	- 0,05
Исходный материал	5	50	40	3	2
После термообработки при 500 ºС	6	48	29	10	7
После термообработки при 1000 ºС	7	46	22	15	10

Данная фракция состоит в основном из полых сферических частиц стеклообразной рентгеноаморфной фазы (рисунок 2.15). Исследование теплоизоляционных свойств золы-уноса фракции 0,5 мм методом парафинирования показали ее высокие теплоизоляционные свойства, равные 0,15 Вт/м·К, связанные с присутствием этих полых керамических сфер, придающих материалу высокие теплоизоляционные свойства.

а б

Рисунок 2.15 – Фотографии частиц микросфер в зола уносе при увеличениях Х 2 (а) и Х 50 (б)

Проведены исследования систем, для которых в качестве теплоизоляционного наполнителя цементных систем использовался газобетон фракции – 0,5мм и зола уноса. Для сравнения свойств растворов был взят традиционный теплоизоляционный наполнитель – перлитовый песок фракции -0,5 мм производства ТОО «Union Perlite» г. Капчагай, выпускаемый по ГОСТ 10832-2009.

В таблице 2.4 приведены сравнительные характеристики теплоизоляционных наполнителей – фракционированного газобетона, золы уноса и перлита марки М200 с насыпной плотностью до 200 кг/м^3.

Таблица 2.4 - Сравнительные характеристики теплоизоляционных наполнителей

Характеристики	Значения характеристик теплоизоляционного наполнителя		
	Фракциониро-ванный газобетон Фракция-0,5 мм	Зола уноса Фракция -0,5мм	Перлитовый песок вспученный
Насыпная плотность г/см^3	0,40	0,68	0,18
Истинная плотность г/см^3	2,5	2,0	0,2
Пористость, %	84	66	98
Влажность,%	0,5	0,5	0,5
Теплопроводность Вт/мК	0,18	0,15	0,064
Водопоглощение,%	160	90	125

Измеренная активность радионуклидов показала следующие результаты: ^{40}К – 526 Бк/кг, ^{232}Th – 72 Бк/кг, ^{226}Ra – 37 Бк/кг.

Расчет удельной активности проводился согласно формуле:

$$A_{эфф} = A_{Ra} + 1{,}31A_{Th} + 0{,}085A_K,$$

где A_{Ra}, A_{Th}, A_K – удельные активности радия, тория, калия соответственно, Бк/кг.

Рассчитанная величина активности золошлаковых отходов равна 175 Бк/кг, что не превышает требований строительных норм и относит

золошлаковые отходы к первому классу строительных материалов, может применяться во всех видах строительства.

Выводы. Проведены комплексные исследования золошлаковых материалов: золошлакового отхода и золы уноса, которые требуют переработки для снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Установлены физико-химические закономерности поведения отходов при их термической обработке.

Химический анализ показал, что основными компонентами золошлаковых отходов являются оксиды кремния и алюминия, содержание которых составляет 56,25 % и 21,84 % соответственно.

Анализ гранулометрического состава показал, что 60 % частиц составляет размер от 10 до 70 мкм, что указывает на высокую пластичность материала и термическую стойкость ее частиц.

Рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ показали образование муллита при температуре выше 1100ºС.

Таким образом, все проведенные исследования показали возможность использования золошлаковых материалов в качестве вторичного сырья с целью снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

3 Аналитический обзор по методам утилизации золошлаковых отходов

3.1 Обращение с золошлаками в международной практике

Для обработки экономически эффективных организационно-технических решений был изучен зарубежный опыт развитых стран по проблеме использования зол ТЭС [23].

Принципиальная идеологическая разница: в развитых странах золошлаки называют побочным продуктом ТЭС и электростанции осуществляют предпродажную подготовку продукта, доводя ее характеристики до требований официальных строительных нормативных документов.

В Казахстане золошлаки официально называют отходами, и электростанции предлагают потребителям именно отходы, а не технологически доработанный продукт с соответствием его характеристик требованиям строительных нормативных документов.

В 1990 г. европейскими производителями электроэнергии была основана Европейская Ассоциация продуктов сжигания угля (ECOBA), чтобы гарантировать выгодное и высококачественное использование продуктов сжигания угля (ПСУ). Согласно ее уставу, цели ассоциации заключаются в том, чтобы:

а) поощрять развитие технологий использования всех попутных продуктов угольных электростанций в соответствии с требованиями, предъявляемыми к промышленности и окружающей среде;

б) продвигать взаимные интересы ее членов, интернационально и особенно в пределах структуры европейских организаций, которые имеют научную, техническую, экологическую и законную природу;

в) устанавливать и развивать необходимые законодательные регулирующие меры для признания, принятия и содействия использованию всех попутных продуктов угольных электростанций, представляющих собой ценные восстанавливаемые ресурсы.

Ассоциация включает в себя 18 полноправных членов от 11 европейских стран и тесно сотрудничает со смежными ассоциациями на других континентах: Американская Ассоциация угольной золы (ACAA), Канадские отрасли промышленности, перерабатывающие угольную золу (CIRCA), Центр утилизации угля в Японии (CCUJ) и Национальное правление угольной золы Израиля (NCAB) — присоединенные члены ECOBA. Помимо этого, ECOBA был членом-основателем Международного Совета ПСУ, форума для международного обмена информацией по ПСУ через Интернет.

Члены ECOBA рассматривают угольную золу, произведенную на угольных электростанциях, как ценное сырье и строительный материал,

которые могут использоваться совместимым с окружающей средой способом. Задача ECOBA – распространять это положение, особенно по отношению к законодательным и стандартизирующим институтам, а также сообщать выгоды экономические и по отношению к окружающей среде от использования ПСУ. Поэтому ECOBA образовала рабочие комитеты по «Связи и маркетингу» ПСУ, по «Вопросам окружающей среды» и по «Стандартизации».

Количество ПСУ, произведенных на европейских (15 странах ЕС) электростанциях, в целом составляет 55 млн. тонн. Почти 69% общего их количества получено в виде золы-уноса.

Большая часть произведенных ПСУ используется в строительной индустрии, в гражданском строительстве и как строительные материалы в горной подземной промышленности (55,6%) или для восстановления открытых разрезов, открытых выработок и карьеров (33,1%). В 1999 г. только 2,1 % ПСУ было временно складировано для будущего использования и 9,2% — размещено в отвалах.

Норма использования ПСУ различна для каждой из европейских стран в связи с различными граничными условиями климата, налогов, правовой ситуации и т.д.

Зола уноса, которую получают электростатическим или механическим осаждением частиц подобно частицам из дымового газа, представляет самую большую часть производства ПСУ. Общее производство золы-уноса на электростанциях, работающих на каменном и буром углях, в Европейском Союзе составило 37,1 млн. тонн в 1999 г.

В Европе (15 странах ЕС) около 12,7 млн. тонн золы уноса используется в производстве цемента и бетона для различных целей (рисунок 3.1) [24].

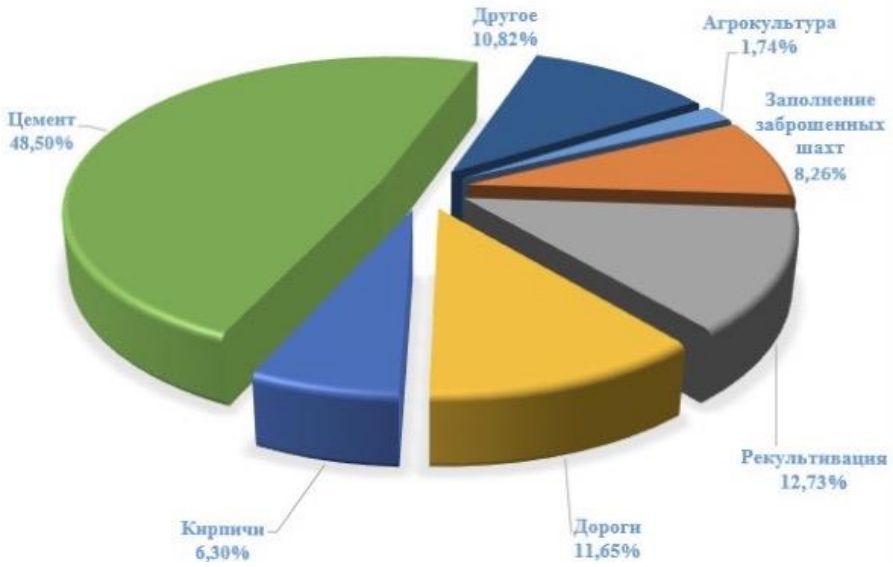


Рисунок 3.1 – Диаграмма утилизации золы уноса в 15 странах ЕС

Промышленность ЕС очень активна в развитии новых и высококачественных областей использования ПСУ. В Западной Европе и Японии при ТЭС практически ликвидированы золоотвалы. Сухая зола поступает в силосы, построенные рядом с главными корпусами ТЭС.

Например, в Германии на многих электростанциях емкость силосов составляет 40-60 тыс. т, и обязательно строятся небольшие силосы с суточной и двухсуточной емкостью, из которых отбираются пробы для лабораторного анализа золы, и в которых она технологическими методами перемешивания и объемного дозирования по фракционному составу доводится до соответствия нормативным требованиям, после чего зола перегружается в силосы-хранилища.

В Германии функционирует наибольшая на Европейском континенте фирма по использованию зол ТЭС – Bau Mineral (BM) – дочерняя фирма энергосистемы. Эта компания – связующее звено между ТЭС и строительной индустрией. Продукция BM отвечает стандартам и инструкциям DIN.

Основа гарантии качества – непрерывный контроль продукции в собственных прекрасно оборудованных лабораториях тестирования стройматериалов. Из 4,3 млн. т летучей золы 3,5 млн. т соответствуют Европейскому стандарту летучей золы для материалов из летучей золы. Топочный песок и граншлаки утилизировались полностью.

Граншлаки (гранулированный шлак) – заменитель песка при пескоструйной очистке. Главное требование – однородность свойств золы. Области использования: добавки в бетон, раствор, цемент, силикатные изделия, производство кирпича, подземное и дорожное строительство. Основное направление – замена цемента.

В Германии нет ТЭС без силосов для золы. При ТЭС нет никаких отвалов золы. Побочные продукты ТЭС экспортируются в соседние страны. Для летучей золы обязательно наличие сертификата, если она идет в строительство и индустрию строительства. В Германии 3,1 млн. т цемента заменяется золой. Зола утилизируется экологически чистым методом. Экономятся ресурсы, энергия, необходимая для производства цемента; сокращаются выбросы CO_2 на 3,1 млн. т (при производстве 1 т цемента происходят выбросы 1 т CO_2), что существенно в свете требований Киотского протокола по снижению выбросов CO_2. Окупаются расходы на силосы, транспорт, заработную плату.

Электростанция (ТЭС) – производитель продуктов, а не отходов. Однородность – главное для золы. В США строители законодательно обязаны применять золу ТЭС в бетонах и растворах. Нарушители поддаются экономическим санкциям со стороны государства. Часто ТЭС доплачивает потребителю за отбор золы.

В Китае золошлаки ТЭС отпускаются потребителям бесплатно. В Польше применяются мощные экономические рычаги, стимулирующие использования золошлаков [25].

3.2 Обращение с золошлаками в Казахстане

В Республике Казахстан производство электрической энергии осуществляется на 14 мощных ТЭС, где сжигается в основном экибастузские угли. Угли экибастузского бассейна, запасы которого составляет более 11 млрд. тонн, содержат до 50 % и более золы, только при работе двух Экибастузских ГРЭС ежегодно выбрасывается более 15 млн. тонн золы, а при вводе в эксплуатацию Балхашской ТЭС будет выбрасываться более 2 млн. тонн.

В золоотвалах в результате гидрохимических процессов могут возникать вторичные минералы, например, кальцит, портлантдит, гидроксиды железа и др. Зола и шлаки представляют собой сложную систему, свойства которой зависят от вида топлива и режима его сжигания, конструкции котла и многих других факторов. Это определяет необходимость проведения комплексных исследований состава и свойств минеральной части различных углей, сжигаемых на электростанциях Казахстана, так как основной причиной недостаточного использования золошлаков в народном хозяйстве является неудовлетворительное состояние изученности золы и шлака как сырья.

Общеизвестно, что использование золошлаковых отходов ТЭС на 80% приближает технологию ТЭС к безотходной, однако процент переработки ЗШО на казахстанских ТЭС не превышает нескольких процентов от общей массы накапливаемых ЗШО.

Использование золошлаков от сжигания углей экибастузского месторождения показывает, что они не являются сырьем для одной отрасли. Их нужно использовать в сочетании нескольких отраслей, в т.ч. металлургии, химической отрасли и т.д.

Поэтому, основная задача в развитии электро- и теплоэнергетики Казахстана, как и во всем мире, заключается в обеспечении в процессе выработки электрической и тепловой энергии высокой экономичности, надежности, полной экологической безопасности, т.е. минимальных затрат топливно-энергетических ресурсов, при оптимальных энергосберегающих технологиях.

Обращение с ЗШО ТЭС в Казахстане регулируется рядом нормативных документов [7, 19].

3.2.1 Сдерживающие факторы использования ЗШО на казахстанских ТЭС

Основная проблема переработки ЗШО обусловлена высоким содержанием кремния и связанной с ним сложной структурой минеральной части, в основном представленной алюмосиликатами.

Использование золы ТЭС в строительстве и других отраслях сдерживается целым рядом негативных факторов:

1) Энергетики не переделывают ЗШО в стабилизированный продукт, соответствующий строительным СНиПам, ГОСТам, а традиционно предлагают рынку ЗШО с очень нестабильными физико-химическими характеристиками.

2) На ТЭС отсутствуют силосы на двух – трехсуточную емкость для усреднения в них физико-химических характеристик золы и накопительные силосы для хранения и отгрузки золы.

3) У потребителей нет устройств для принятия и хранения золошлаков.

4) Неразвитость инфраструктуры страны и, как следствие, большие транспортные расходы на перевоз ЗШО.

5) Отсутствие обязательных государственных технико-экономических законодательных документов и стимулов на применение золы предприятиями строительства и строительных материалов, сельского хозяйства и других отраслей. В Казахстане отсутствует нормативно-правовая база по использованию золошлаков энергетических углей.

6) Отсутствие в стране комплексной программы использования золошлаков ТЭС.

7) Сезонный разрыв между пиком производства золошлаков и спросом на них. Основной объем материалов (свыше половины) создается электростанциями зимой, в период отопительного сезона и максимума нагрузки. Основной же спрос на эти материалы в строительстве наблюдается летом.

8) Зола от сжигания экибастузских углей высокодисперсна, высокоомна.

9) Из-за недостатка связывающих компонентов в золе не образуется твердая корка на золоотвалах и они пылят на ветру, вторично загрязняя окружающую среду уже уловленной золой.

10) В то же время минеральная часть топлива содержит такие ценные компоненты как алюминий, железо и другие металлы, а также редкоземельные, редкие и рассеянные элементы на добычу которых, доставку и измельчение в металлургической промышленности, затрачивается много средств.

3.3 Теоретические основы классических способов переработки ЗШО

До сегодняшнего дня, мировой практике накопился опыт по способам переработки ЗШО. При этом выделились несколько классических способов переработки ЗШО, теория и практика которых получила всеобщее признание.

3.3.1 Кислотно-щелочные технологии комплексной переработки золошлаков

Сернокислотный способ с получением сульфата алюминия (коагулянта), глинозема и вяжущих материалов был предложен и разработан для переработки энергошлака золы низкотемпературного сжигания углей [26]:

- сжигание офлюсованного известняком угля с получением гранулированного энергошлака
- сернокислотное выщелачивание измельченного энергошлака и разделение суспензии с промывкой шлама;
- переработка продукционных растворов на сульфат алюминия и глинозема;
- регенерация серной кислоты.

Азотнокислотный способ - получение энергошлаков с щелочной концовкой для получения металлургического глинозема.

Гранулированный энергошлак измельчают и подвергают выщелачиванию 35-40% азотной кислотой при температуре 90°С и продолжительности 60 мин. При этом извлечение глинозема в раствор составляет 90-95%. При фильтрации используется хлорвиниловая ткань ПЦ, обладающая достаточной химической стойкостью, механической прочностью, что позволяет использовать ее при температуре 80-90°С.

Выход кремнеземистого шлама может быть использован для производства вяжущих материалов, портландцемента, тарного стекла и адсорбента для нефтепродуктов.

Раствор нитратов подвергается упарке при 135-145°С и разложение его проводят в трубчатой печи 750-850°С. Далее производится регенерация кислоты. Алюминатные спеки выщелачиваются содо-щелочными растворами с получением алюминатных растворов, г/дм^3: 120-150 Al_2O_3; 115,6-128,4 Na_2O; 0,03 Fe_2O_3; 0,1 SiO_2, которые затем перерабатываются на глинозем по известной технологии.

Солянокислотный способ переработки золы на глинозем и попутные продукты. Выщелачивание золы проводится при температуре 100-105°С, продолжительности 2,5 ч, концентрации соляной кислоты 20%, расходе ее 105% от стехиометрического количества. Далее проводится фильтрация солянокислотных пульп. Затем осуществляется промывка горячей водой (70-80°С). Упарка растворов происходит при t = 110°С. Проводится термическое разложение хлоридов. Далее идет операция промывки чернового глинозема. Отмытый черновой глинозем перерабатывается по упрощенной схеме Байера. После фильтрации и промывки получается *сиштоф* – богатый кремниевой кислотой отход, получающийся при извлечении глинозема из глины. Сиштоф относится к искусственным кислым гидравлическим добавкам, поступающий на производство строительных материалов (добавка в портландцементы, производства стекла и т.п.).

В ходе переделов получают, также, красный шлам, содержащий до 63% железа, 0,26-0,65% ванадия, 4,8-5,8% титана, которые поступают на производство чугуна, ванадиевых шлаков или производство титана. Рентабельность данной технологии составляет 19-21%, срок окупаемости около 5 лет.

3.3.2 Щелочной способ переработки саморассыпающихся шлаков

Энерготехнический комплекс переработки саморассыпающихся шлаков щелочным способом включает следующие основные переделы:

– сжигание флюсованного известняком или отвальным шламом металлургического завода ЗШО в циклонных топках с жидким шлакоудалением;

– дошихтовка извести в жидкий энергошлак и плавка шихты в обогреваемом накопителе.

Совмещение циклонной топки с электропечью – накопителем позволит значительно уменьшить энергозатраты на выплавку саморассыпающихся алюмокальциевых шлаков и ферросилиция за счет использования тепла жидкого шлака. После охлаждения и рассыпания материал проходит стадию грохочения. Фракция 1-3 мм состоит из ферросилиция. Алюмо-кальциевые шлаки, размер которых меньше 1-3 мм, направляются на содовое выщелачивание с последующим разделения алюминатного раствора и шлама. Алюминатный раствор перерабатывается на глинозем по известной технологии, а шлам с малым содержанием в нем оксидов железа (менее 0,1 %) и натрия (менее 1 %) и большим содержанием CaO (57-64 %) и SiO_2 (24-30 %) является качественным сырьем для производства белых и цветных цементов.

3.4 Технологии переработки ЗШО для получения строительных материалов и других ценных промпродуктов

3.4.1 Получение цемента и сухих строительных смесей

Золошлаковые отходы активно применяют для производства цемента и сухих строительных смесей. При производстве этих продуктов большое значение имеет *сиштоф.* Ввиду малого содержания окислов железа (менее 0,5…0,7 %), сиштоф является заменителем кварцевого песка, а также других кремнийсодержащих продуктов в производстве *белого цемента* и других строительных материалов, а наличие в нем 4…6 % гипса позволяет интенсифицировать сами процессы получения цемента.

Кроме того, оксид кремния, содержание которого в сиштофе составляет 75…85 %, представлен, в основном в виде аморфного кремнезема, с высокой химической активностью, что позволяет улучшить качество цемента и

вяжущих. Минимальное количество железистых и других окрашивающих соединений в сиштофе дает возможность получать на его основе белый цемент, потребность в котором очень велика [27].

Золу сухого отбора и золошлаки ТЭС также можно использовать для получения таких сухих золошлакопродуктов высокой потребительской стоимости как:

– сухие безклинкерные вяжущие;

– мелкодисперсный песок на основе рассеяния золы из форкамер;

– мелко-, средне- и крупнозернистый песок на основе измельченного шлака;

– многофракционный щебень на основе измельченного шлака;

– сухие строительные смеси для растворов различного назначения (штукатурные, шпаклевочные, клеевые, гидрофобные, наливные и др.) на основе 1- 4 продуктов;

– сухие бетонные смеси различного назначения на основе 1- 5 продуктов.

Как основа для производства перечисленных продуктов, может быть предложен *модульный завод сухих строительных смесей*. Особенностью модульного завода является возможность устанавливать вблизи или на площадках ТЭС батарею из модульных заводов и неограниченно наращивать их производительность [28].

3.4.2 Производство сульфата алюминия

Сульфат алюминия, полученный из золы, является хорошим коагулянтом для очистки промышленных сточных вод. Эта продукция востребована и ее можно производить. Вопрос только в отпускной цене.

Оптимальными условиями осуществления технологии получения сульфата алюминия на основе золы низкотемпературного сжигания являются следующие:

- сжигание угля (температурный режим 800…900°С);
- измельчение (тонина помола - 0,4 мм (не менее 90 %);
- сернокислотное вскрытие (температура 95…105°С, продолжительность 1,5…2 ч, концентрация серной кислоты 16…20 %);
- разделение жидкой и твердой фаз (фильтроткань артикул Л-136, разрежение 400…450 мм рт. ст., нутч-фильтр 0,37…0,42 $м^3/м^2ч$);
- двухстадийная промывка шлама;
- гидролитическое разложение (температура 230°С, время 2 ч.);
- термическое разложение (температура 760…800°С).

Полученный продукционный сульфат алюминия после грануляции и фасовки в полиэтиленовые мешки отправляется потребителям. Выполненная технико-экономическая оценка показывает целесообразность производства сульфата алюминия на основе золы низкотемпературного сжигания [29].

Сульфат алюминия, полученный из золы, является хорошим коагулянтом для очистки промышленных сточных вод.

3.4.3 Производство силикатного кирпича, керамических и плавленых материалов на основе зол и шлаков ТЭС

Золы и шлаки ТЭС являются эффективным сырьем для изготовления силикатного кирпича, зольной керамики, минеральной ваты, стекла. Применение топливных зол и шлаков в производстве рассматриваемых материалов обеспечивается совокупностью их свойств: химическим взаимодействием с известью, дисперсностью, спекаемостью, теплотворной способностью, способностью давать силикатный расплав. В зависимости от целевого назначения золошлакового сырья и применяемых технологий ведущее значение приобретают те или иные из указанных свойства [30].

Силикатный кирпич

На долю силикатного кирпича приходится значительная часть всего объема стеновых материалов. В производстве этого материала золы и шлаки ТЭС используются как компонент вяжущего или заполнителя. В первом случае расход золы достигает 500 кг на 1 тыс. шт. кирпича, во втором - 1,5-3,5 тонн.

При введении угольной золы расход извести снижается на 10-50%.

Зола в известково-зольном вяжущем является не только активной кремнеземистой добавкой, но также способствует пластификации смеси и повышению в 1,3-1,5 раза прочности сырца, что особенно важно для обеспечения нормальной работы автоматов-укладчиков.

Эффективность введения золы повышается с ростом удельной поверхности известково-зольного вяжущего. При этом, в зольном компоненте силикатного кирпича должно содержаться не более 3-5% несгоревшего топлива и не менее 10% оплавленных частиц.

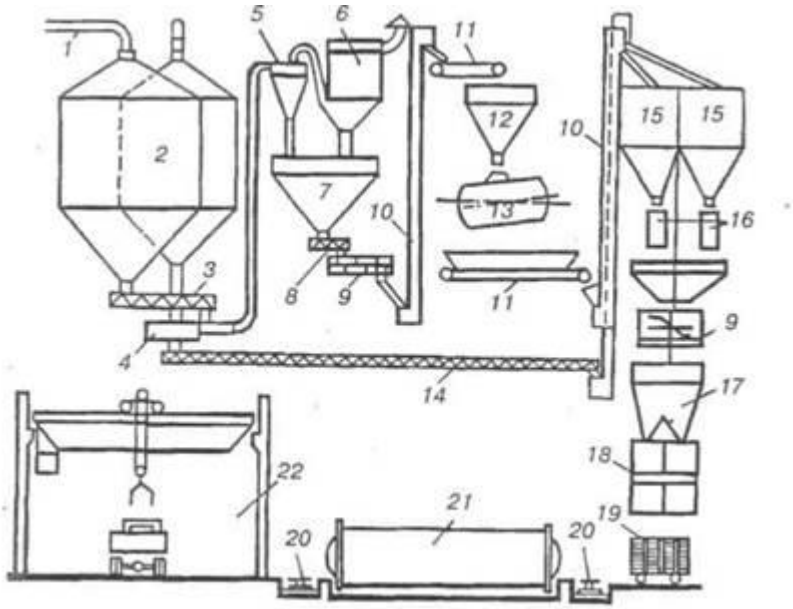
Известково-кремнеземистое вяжущее в производстве силикатного кирпича получают совместным помолом комовой негашеной извести с золой и кварцевым песком. Прочность сырца и готового кирпича можно повысить частичной заменой кварцевого песка ЗШО, в результате чего улучшается гранулометрический состав смеси. При замене в силикатных смесях 20-30% кварцевого песка золой прочность сырца повышается на 30-40%, запаренных образцов – на 60-80%. Эффективна также частичная замена кварцевого песка. Оптимальное содержание золы и шлака в силикатной смеси зависит от зернового состава и способа формования, возрастая с модулем крупности и циклом прессования.

На прессах двухстороннего действия с увеличенным циклом и повышенным давлением при прессовании можно формовать силикатные массы с содержанием золы до 50%, а шлака – до 35%. Суммарное

содержание активных CaO и MgO в силикатной массе должно составлять 6-8%, влажность – 6-10%.

Высококальциевые и кислые золы, содержащие значительное количество свободного оксида кальция, должны предварительно гаситься паром под давлением. Золы, не содержащие свободный оксид кальция, в гашении не нуждаются, но при смешивании с известью должны подвергаться обычному силосованию.

Получаемый материал по водо- и морозостойкости превосходит обычный силикатный кирпич, имеет меньшие значения водопоглощения и водопроницаемости, лучший товарный вид. Применение силикатного кирпича позволяет уменьшить толщину наружных стен на 20, а массу – на 40% и существенно сократить расход тепла на отопление зданий [31]. Технологическая схема производства силикатного кирпича с добавкой зол и шлаков тепловых электростанций отображена на рисунке 3.2.



1 – пневмоконвейер; 2 – силосный состав; 3 – шнек; 4 – пневмонасос; 5 – циклон; 6 – рукавный фильтр; 7 – расходный бункер; 8 – винтовой питатель; 9 – смеситель; 10 – элеваторы; 11 – конвейер; 12 – бункер-мерник; 13 – реактор; 14 – шнек; 15 – бункер для цемента и золы; 16 – дозатор; 17 – бункер пресса,; 18 – пресс; 19 – запарочная тележка; 20 – передаточная тележка; 21 – автоклав; 22 – состав готовой продукции

Рисунок 3.2 – Схема производства силикатного кирпича с добавкой зол и шлаков тепловых электростанций

3.4.4 Керамические и плавленые изделия

Золошлаковые отходы ТЭС могут служить в качестве *отощающих или топливосодержащих добавок* в производстве *керамических изделий* на основе глинистых пород, а также основного сырья для изготовления зольной

керамики. Широко применяют топливные шлаки и золы как добавки при производстве стеновых керамических изделий.

Для изготовления полнотелого и пустотелого кирпича и керамических камней прежде всего рекомендуется использовать легкоплавкие золы с температурой размягчения до 1200 °С. Золы и шлаки, содержащие до 10% топлива, применяются как отощающие добавки, а 10% и более – как топливосодержащие. В последнем случае можно существенно сократить или исключить введение в шихту технологического топлива. В золах, используемых как добавки при производстве стеновых керамических изделий, а шлаковых включений размером более 3 - 5 мм. Недопустимы включения размером более 1 мм в виде плотных каменистых зерен.

Желательно, чтобы колебания содержания топлива в золе были минимальны и не превышали ± 4% от средних принятых величин. Оптимальное содержание золы в шихте зависит от ее теплотворной способности и пластичности применяемого глинистого сырья. В среднепластичные глины ориентировочно вводят золу по объему 30-40%, умеренно пластичные – 20-30, малопластичные – 10-20%.

Эффективность золошлаковых добавок зависит от их дисперсности и зернового состава. Введение мелкозернистых фракций золы увеличивает выход трещиноватого сырца. В этом случае для снижения брака при сушке дополнительно вводят отощитель крупностью 0,2- 0,3 мм.

Расход технологического топлива при введении зол и шлаков снижается на 20-70%, цикл сушки кирпича-сырца сокращается более чем на 20%.

Разработан ряд технологических способов получения зольной керамики, где ЗШО ТЭС являются уже не добавочным материалом, а основным сырьевым компонентом. Так, при обычном оборудовании кирпичных заводов может быть изготовлен зольный кирпич из массы, включающей золу, шлак и натриевое жидкое стекло в количестве 3% по объему. Последнее выполняет роль пластификатора, обеспечивая получение изделий с минимальной влажностью, что исключает необходимость сушки сырца.

Зольную керамику выпускают также в виде прессованных изделий из массы, включающей 60-80% золы-уноса, 10-20% глины и другие добавки. Изделия поступают на сушку и обжиг.

Установлено, что на основе зол с высоким содержанием суммы оксидов алюминия и кремния (75-95%), можно получить керамические стеновые материалы, характеризующиеся достаточно высоким пределом прочности при сжатии (10-60 МПа); предел прочности при сжатии керамического материала на основе зол с низким содержанием суммы названных оксидов (30-50%) составляет лишь 2-6 МПа.

Низкое содержание оксидов $A1_2O_3$ и SiO_2 в золе осложняет процесс обжига из-за незначительного интервала спекания и пониженной вязкости расплава и приводит к неравномерному обжигу изделий. Оплавление и

вспучивание локальных участков в верхней части изделий, недожог в нижней части определяют непригодность зол и шлаков в качестве основного керамического сырья.

Установлено, что золы, содержащие до 4,5% CaO, могут быть использованы в качестве исходного сырья без предварительного измельчения на технологической линии с вальцами тонкого помола, которые позволяют измельчать карбонатные включения. Золы с более высоким содержанием CaO необходимо предварительно измельчать до размеров карбонатных включений, не превышающих 1 нм. Золы, содержащие

Введение в небольшом количестве (до 20%) добавок высоко- и среднедисперсных глин позволяет зологлиняную смесь отнести к смесям, пригодным для производства полно- и пустотелого кирпича. По результатам выполненных исследований предложены рациональные режимы обжига золокерамических изделий: максимальная температура – 1080-1150 °С, средняя скорость нагрева – 50-60 °С/ч, продолжительность выдержки 3-4 ч. Обжиг рекомендуется вести в первой половине зоны обжига печи (800-1000 °С) в сильно окислительной газовой среде, во второй (1000-1100 °С) - в восстановительной [32].

3.4.5 Получение зольного кирпича

Зольный кирпич, полнотелый и щелевой, с различной пустотностью и золокерамические камни имеют предел прочности при сжатии 10-60 МПа, при изгибе 2,5-10 Мпа, при сравнительно низкой средней плотности – 1080-1600 кг/м^3, теплопроводности – 0,398-0,438 Вт/(м·°С) и высокой морозостойкости – 25-120 циклов.

Зольная керамика может служить не только *стеновым материалом*, обладающим стабильной прочностью и высокой морозостойкостью. Она характеризуется высокой кислотостойкостью и низкой истираемостью, что позволяет изготавливать из нее тротуарные и дорожные плиты, а также другие изделия, обладающие высокой химической и термической стойкостью. При производстве зольной керамики, в зависимости от содержания в золе углерода, золы в шихте и условий обжига, расход топлива может быть сокращен в 1,5-4 раза.

Технология изготовления традиционных стеновых материалов, с использованием золошлакового сырья, получаемых методом полусухого формования с последующим обжигом, автоклавированием или пропариванием, связана с высоким расходом энергоносителей.

Перспективным направлением решения проблемы энергосбережения при производстве стеновых материалов представляется разработка технологий с использованием высоких давлений прессования (гиперпрессование). При этой технологии используется давление прессования до 30 МПа и выше.

Высокое прессующее давление увеличивает сырцовую прочность, значительно ускоряет процесс формирования структуры искусственного камня, оказывает влияние на кинетику физико-химических процессов, происходящих при отвердевании в цементном камне и бетоне; при этом улучшаются физико-механические и гидрофизические характеристики бетона, в результате снижения количества макропор за счет отжатия воздуха снижается расход вяжущего, уменьшаются энергетические затраты вследствие исключения тепловой обработки, предоставляется возможность использования некондиционных продуктов.

Себестоимость изделий на основе золошлаковых отходов и цемента, получаемых гиперпрессованием, снижается на 20-25% по сравнению с себестоимостью традиционных стеновых материалов.

3.4.6 Плавленые материалы

Плавленые материалы получают из расплавов топливных зол и шлаков так же, как из расплавов металлургических шлаков. Наиболее целесообразно применение топливных шлаков жидкого удаления. Без изменения состава этих шлаков можно получить шлаковую пемзу мелкопористой стекловидной структуры с насыпной плотностью 600-800 кг/м^3, плотные литые изделия прочностью до 400 МПа, обладающие повышенной стойкостью в агрессивных средах при повышенных температурах.

Из большинства разновидностей зол ТЭС как сухого, так и гидроудаления можно получать минеральную вату с плотностью 80-200 кг/м^3, с широким диапазоном содержания SiO_2 и $A1_2O_3$ (40-75%).

Разработана технология производства высокотемпературостойкой минеральной ваты из золы ТЭС методом плавки в электродуговой печи. Такая вата может применяться для изоляции поверхностей с температурой до 900°С или при использовании керамической связки для изоляции поверхностей с температурой до 1150°С. По своим характеристикам золовата подобна высокотемпературной каолиновой вате, но ее себестоимость в 2 раза меньше.

Возможно получение *стекол типа марблит* с содержанием в шихте 60-70% по массе отходов ТЭС. Стекла на основе зол и шлаков ТЭС имеют ряд преимуществ: сравнительно низкий коэффициент линейного термического расширения (54-65·10^{-7} град$^{-1}$); повышенную прочность (80-100 МПа) и водоустойчивость.

Кристаллизационные и вязкостные свойства таких стекол обеспечивают получение из них архитектурно-строительных изделий и облицовочных плиток.

В последние годы все более важное значение приобретает изготовление на основе топливных зол и шлаков эффективных стеклокристаллических материалов – золоситаллов и шлакоситаллов.

3.4.7 Шлакоситаллы

Шлакоситаллы получают из огненно-жидких шлаков, в которые вводят добавки, корректирующие их химический состав, и катализаторы кристаллизации (модификаторы TiO_2, CaF_2, P_2O_5 и др.). Шлакоситаллы при плотности 2500...2650 кг/м^3 имеют высокую прочность (при сжатии до 650 МПа, при изгибе до 120 МПа), низкое водопоглощение (близко к нулю).

Особенно ценные качества шлакоситаллов – высокая химическая и термическая стойкость, морозостойкость и малая истираемость.

Шлакоситалл выпускают в виде плоских и волнистых листов. Плоскими листами облицовывают цоколи и стены зданий; из них устраивают покрытия полов зданий с интенсивным движением (магазины, станции метро и т. п.). Волнистые листы целесообразно применять для кровель химических предприятий. Шлакоситаллы можно использовать для футеровки строительных конструкций и аппаратов, подверженных химической агрессии и абразивному износу (облицовка гидротехнических сооружений, полы и аппараты химических производств), а также труб и других изделий.

Возможно получение также пористого шлакоситалла (пеношлакоситалла) плотностью 300...600 кг/м^3 и прочностью при сжатии 6... 14 МПа. Весьма возможно совместное использование плотного листового шлакоситалла с пеношлакоситаллом в стеновых и других конструкциях,

3.5 Сбор и реализация микросферы

Микросферы энергетических зол – это полые стеклокристаллические алюмосиликатные микросферы размером в среднем от 20-50 мкм до 400-500 мкм, которые образуются в составе летучей золы при высокотемпературном факельном сжигании угля.

Алюмосиликатные полые микросферы представляют собой дисперсный материал, сложенный полыми микросферами размером от 10 до 500 мкм. Насыпная плотность материала 350–500 кг/м^3, удельная – 500–600 кг/м^3.

Основными компонентами фазово-минерального состава микросфер является алюмосиликатная стеклофаза, муллит, кварц. В виде примеси присутствует гематит, полевой шпат, магнетит, гидрослюда, оксид кальция.

Преобладающими компонентами их химического состава являются кремний, алюминий, железо. Возможны микропримеси различных компонентов в количествах ниже порога токсичности или промышленной значимости.

Содержание Ni, Co, V, Cr, Cu, Zn не более 0,05% для каждого из них. Благодаря правильной сферической форме и низкой плотности, микросферы обладают свойствами прекрасного наполнителя в самых разнообразных изделиях (изделий из пластмасс, гипса, керамики, облегченных цементов и других строительных материалов). Изделия с добавлением микросферы

обладают повышенной износостойкостью, легкостью и высокими изоляционными свойствами. Кроме всего, использование микросферы в качестве наполнителей значительно снижает себестоимость продукции.

Перспективными направлениями промышленного использования алюмосиликатных микросфер являются производство сферопластиков, дорожно-разметочных термопластиков, тампонажных и буровых растворов, теплоизоляционных радиопрозрачных и облегченных строительных керамик, теплоизоляционных безобжиговых материалов и жаростойких бетонов [24].

За рубежом микросферы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. В нашей стране использование полых микросфер крайне ограничено, и они вместе с золой сбрасываются в золоотвалы.

Для ТЭЦ микросферы являются «вредным материалом», забивающим трубы оборотного водоснабжения. Из-за этого приходится каждые 3–4 года полностью производить замену труб или проводить сложные и дорогостоящие работы по их очистке.

3.6 Комплексная переработка золы от сжигания угля с получением высококачественных промпродуктов

Предлагаемый способ позволяет извлекать глинозем и кремнезем из сложного труднообогатимого сырья, в том числе из золы, получаемой при сжигании углей.

Химический состав золы от сжигания углей, применяемой на ТЭЦ -2, приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав золы

Наименование	Среднее содержание, %							
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Зола Экибастузского каменного угля	56,7	23,1	1,3	4,8	2,0	1,5	1,3	1,25

Комбинированная технология комплексной переработки золы от сжигания угля включает следующие основные технологические операции (рисунок 3.3):

– спекание золы с натрийсодержащим плавом;

– кислотная обработка спека с переводом кислоторастворимых соединений Fe, Al, Ca, Mg, примесей редких металлов в хлоридный раствор и получением сиштофа (нерастворимого в кислоте);

– переработка сиштофа по щелочной схеме Na_2SiO_3 и последующим выделением аморфного SiO_2 методом карбонизации;

– водно-кислотная промывка SiO_2 от примесей Al_2O_3, CaO, MgO с получением высококачественного аморфного SiO_2 с развернутой поверхностью более 650 $м^2/г$ вещества (БЭТ);

– переработка хлоридного раствора с регенерацией NaCl методом мембранного электролиза и получения оксидов Fe, Al, Ca, Mg методом термоконверсии с одновременной регенерацией HCl;

– переработка осадка термоконверсии по методу Байера с получением железного концентрата и осадка $Al(OH)_3$, полученного в результате декомпозиции алюминатного раствора $NaAlO_2$;

– промывка и кальцинация гидрата с получением товарной Al_2O_3 необходимой чистоты и размера.

Предложенная технология позволяет перерабатывать в товарную продукцию 98 % исходного сырья (золы) и имеет замкнутый цикл, без вредных выбросов в окружающую среду.

В результате переработки получаются следующие товарные продукты:

– аморфный кремнезем («белая сажа») с более высокой развернутой поверхностью по сравнению с имеющимися аналогами, производимыми на территории стран СНГ, который является сырьем для «солнечного кремния». Извлечение SiO2 - 99,5%;

– товарный глинозем. Извлечение Al_2O_3 - 98,6%;

– железный концентрат с содержанием Fe выше 65%. Извлечение Fe_2O_3 - 98,8%.

Степень утилизации в целом составляет 99,4%.

3.7 Комплексная гидрохимическая переработка ЗШО

Применение этого способа позволяет производить более полную комплексную утилизацию продуктов переработки. Технологическая схема переработки приведена на рисунке 3.3.

ЗШО являются высококремнистым алюмосиликатным сырьем, высокое содержание в ней оксида кремния определяет необходимость проведения предварительного химического обогащения, основанного на свойстве сырья разлагаться под действием щелочи с образованием силикатного раствора и обедненного по кремнию концентрата.

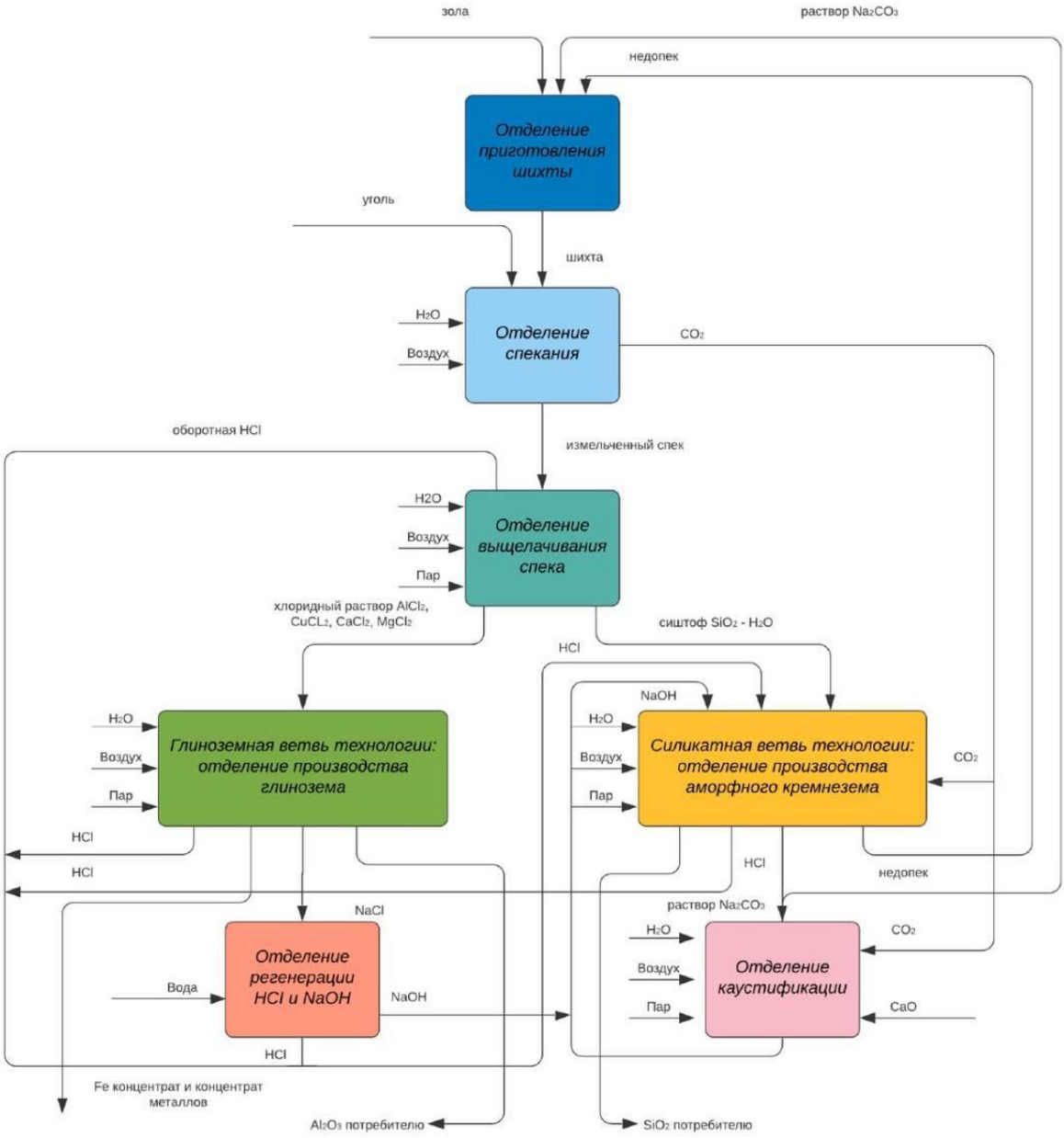


Рисунок 3.3 – Технологическая схема комплексной переработки золы от сжигания угля

При обработке золы в раствор в первую очередь переходит избыточный кремнезем, а глинозем, в виде гидроалюмосиликата натрия, остается в остатке. Получаемый при обогащении силикатный раствор может быть использован для получения конечной продукции – аморфного кремнезема, жидкого стекла и волластонита (рисунок 3.4).

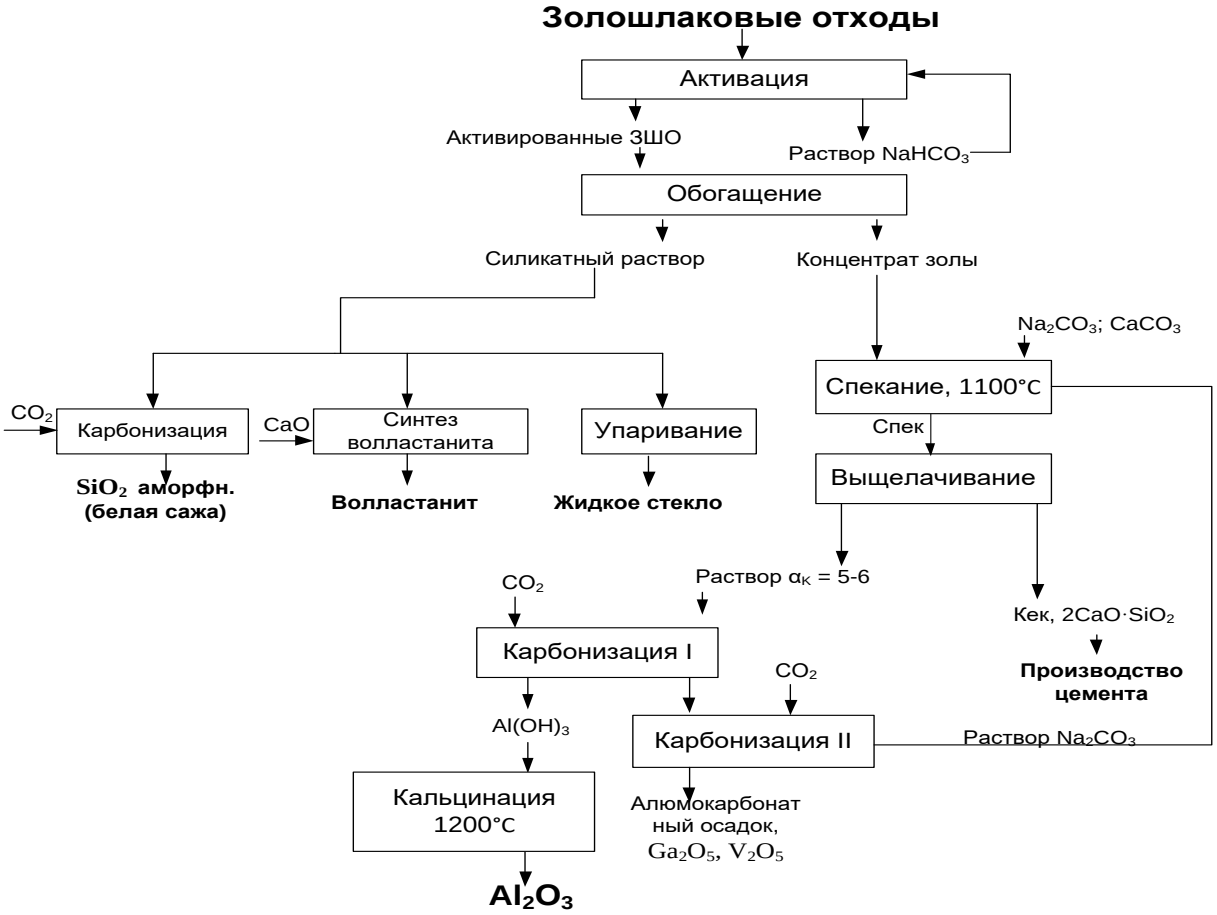


Рисунок 3.4 – Технологическая схема гидрохимической переработки ЗШО ТЭС

В результате последующей переработки концентрата ЗШО методом спекания с содой и известняком при температуре 1150 - 1170°С в течение 60 мин получается спек следующего состава, масс %: Na_2O 35,1; Al_2O_3 18,5; SiO_2 12,9; CaO 25,2; Fe_2O_3 8,3.

Выщелачивание спека щелочно-алюминатным раствором при температуре 70°С и перемешивании в течении 20 мин. получается кек выщелачивания спека, масс %: CaO 50,2; SiO_2 22,73; Na_2O 3,3; Al_2O_3 3,82; Fe_2O_3 16,5. Кек выщелачивания спека может быть использован для производства цемента.

Щелочно-алюминатный раствор с αK=5 подвергается конверсии методом двухстадийной карбонизации газом содержащий CO_2 с получением гидроксида алюминия и оборотного содового раствора (таблица 3.2).

Этот осадок может быть использован для селективного получения металлического галлия и пентаоксида ванадия. Данный способ, по сравнению со способом, изложенным в предыдущем параграфе, позволяет получить дополнительно оксиды галлия и ванадия, а также волластонит и жидкое стекло.

Таблица 3.2 – Конверсия щелочно-алюминатного раствора

Процесс	Температура, ºС	Время обработки	Полученный продукт	Содержание
Карбонизация I стадия	90-95	5-7 час	Na_2Oку	4-10 г/дм^3
Осаждение			Гидроксид алюминия	90 %
Кальцинация	1200	30 мин	металлургический глинозем	
Карбонизация II стадия	70	5-6 часов	Бикарбонатная щелочь	15-20 г/дм^3
			Алюмокарбонатный осадок:	
			Al_2O_3	30,0 масс. %
			Ga_2O_5	0,04 масс. %
			V_2O_5	1,1 масс. %

Все рассмотренные выше способы переработки ЗШО позволяют получать продукты, перечень которых сведен в таблице 3.3 [33].

Таблица 3.3 – Перечень промышленных продуктов получаемых из ЗШО (с обозначением ограничений по использованию)

Наименование исходного сырья	Получаемый продукт	Накладываемые ограничения на сырье
Сиштоф (продукт передела золы)	белый и цветной цемент	требуется большое содержание CaO (57-64 %)
Сухая зола	сухие безклинкерные вяжущие мелкодисперсный песок средне- и крупнозернистый песок многофракционный щебень сухие строительные смеси сухие бетонные смеси Сульфат алюминия	
	Силикатный кирпич	должно содержаться не более 3-5% несгоревшего топлива, и не менее 10% оплавленных частиц Суммарное содержание активных CaO и MgO в силикатной массе должно составлять 6-8%, влажность - 6-10%.
	Силикатный кирпич	должно содержаться не более

		3-5% несгоревшего топлива, и не менее 10% оплавленных частиц Суммарное содержание активных CaO и MgO в силикатной массе должно составлять 6-8%, влажность - 6-10%.
	Керамические и плавленые изделия	количество $S0_3$ не должно превышать 2% от общей массы. Шлаковые включения не должны быть размером более 3 мм
	Керамические стеновые материалы	суммы оксидов алюминия и кремния в золе должна быть не менее (75-95%)
	Зольный кирпич	
Сухая зола и мокрый шлак	Плавленые материалы: Минеральная вата, стекла типа «марблит»	
	аморфный кремнезем железный концентрат товарный глинозем оксиды галлия и ванадия жидкое стекло, волластонит	
	Шлакоситаллы	
ЗШО	Минеральные удобрения	
Микросфера	наполнители, сферопластики, термопластики и др.	

4 Анализ технологий переработки ЗШО и их привязка к особенностям ТЭЦ-2 АО «АлЭС»

Выше были рассмотрены основные способы переработки ЗШО.

Каждый из них имеет свои характерные особенности. Но для выбора наиболее подходящих для ТЭЦ-2 АО «АлЭС» технологий необходимо учитывать реалии, имеющиеся на электростанции.

4.1 Информация по золошлаковым отходам ТЭЦ-2 АО "АлЭС"

Для размещения и хранения золошлаковых отходов образованных в процессе сжигания твердого топлива на ТЭЦ-2 АО "АлЭС" имеются специально оборудованные полигоны – золоотвалы: №1 и №2.

Подача пульпы на золоотвал №1 производится багерными насосными №1,2,3. Система складирования золошлаковых отходов – комбинированная оборотная с двухсекционным гидравлическим золоотвалом №1 и золоотвалом сухого складирования №2.

Комбинированная система предусматривает гидрозолошлакоудаление в одну из двух секций золоотвала №1 и вывоз автотранспортом из другой секции обезвоженных золошлаков для сухого складирования на золоотвале №2.

Золоотвал ТЭЦ-2 работает с 2004 года, его общая площадь – 361 га. Золоотвал делится на две секции – гидрозолоотвал № 1 общей площадью 161 га и золоотвал № 2 сухого складирования общей площадью 200 га.

Золоотвал № 1 овражного типа находится на расстоянии 1 км от ТЭЦ-2, и он также делится на две секции – одна временно законсервирована, а вторая в эксплуатации (рисунок 4.1).

Рисунок 4.1 – Золоотвал №1 ТЭЦ-2

В ходе своей деятельности предприятие вырабатывает большое количество золошлаковых отходов.

В таблицах 4.1 и 4.2 приведены характеристики ЗШО и золы уноса от сжигания Экибастузских углей на ТЭЦ-2.

Таблица 4.1 − Пределы среднего содержания основных компонентов золошлаковых отходов

Компонент	Среднее содержание, %		Компонент	Среднее содержание, %	
	От -до	Среднее		От -до	Среднее
SiO_2	51-60	54.5	CaO	3.0-7.3	4.3
TiO_2	0.5-0.9	0.75	Na_20	0.2-0.6	0.34
$A1_2Oз$	16-22	19.4	K_20	0.7-2.2	1.54
$Fe_2Oз$	5-8	6.6	SO_3	0.9-0.2	0.14
MnO	0.1-0.3	0.14	P_2O_5	0.1-0.4	0.24
MgO	1.1-2.1	1.64	п.п.п.	5.8-18.8	10.6

Таблица 4.2 – Химический состав (макрокомпоненты) золы-уноса ТЭЦ-2

Наименование сырья	Среднее содержание, %							
	SiO_2	$A1_2Oз$	$Fe_2Oз$	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	Na_20
Экибастузский уголь	57,52	25,83	5,76	0,98	0,51	1,15	0,16	0,50

4.2 Расчет допустимой и сверхнормативной массы размещения золошлаковых отходов на ТЭЦ-2

В расчетах допустимой массы размещения отходов производства (далее ОП) ТЭЦ-2 (золошлакового материала) приняты следующие исходные данные:

- годовая допустимая масса образования ОП - 1 067 815 т;
- масса использованных ОП из золоотвала - 0 т;
-общая масса накопленных отходов в 2015 г. - **1 067 815**т;
- год начала складирования ОП секция № 1 гидрозолоотвала №1 - 2013 г.;
- год нормирования - 2015 г.

Кроме вышеперечисленных данных, в расчетах допустимых и сверхнормативных масс ОП использованы показатели состояния компонентов окружающей среды, полученные в результате проведения ОВОС и мониторинга подземных вод, почв и воздуха.

Расчет допустимой и сверхнормативной массы размещения золошлаковых отходов

Расчет допустимой и сверхнормативной массы размещения золошлаковых отходов выполнен исходя из проектной производительности ТЭЦ-2. В соответствии с РНД 03.1.03.01-96 расчет складывается из выполнения следующих операций:

- определяем массу отходов, направляемых на складирование:

$$М_{обр} = Мзл.+Мшл = \quad 1088496 \text{ т}$$

- определяем допустимую массу отходов $М_{норм}$, допускаемую к размещению на золоотвале:

$$М_{норм} = \frac{1}{3} \cdot М_{обр} \cdot (К_в + К_п + К_а) = \frac{1}{3} \cdot 1088496 \cdot (1 + 1 + 1) = 1088496 \text{ т}$$

Коэффициенты $К_{в,}$ $К_в$ и $К_п$ определены расчетным путем по материалам проводимого мониторинга подземных и поверхностных вод и почв и приведены в приложениях 2, 3 и 4[14]. Коэффициент, учитывающий влияние на загрязнение атмосферного воздуха в пределах санитарного разрыва золоотвала, принят равным единице по результатам расчетов.

Для расчета сверхнормативной массы складирования ОП находим фактическую массу накопленных отходов ($М_{нак.ф}$) и коэффициент учета среднегодовой накопленной массы ОП ($К_{хр}$) по формулам:

$$М_{нак.ф} = М_{нак} - М_{исп.о}$$

$$К_{хр} = \frac{М_{нак.ф} \cdot 0,1}{(Т_к - Т_п) + М_{пр}} = \frac{2040000 \cdot 0,1}{1 \text{ год } 3 \text{ квартала} \cdot 954564 + 1067815} = 1+0,074=1,074,$$

где $М_{пр}$ равно 954 564 т (до конца 2014г)

$М_{пр}$ равно 1 067 815 т (с 2015 г)

$М_{нак.ф}$ – полное количество ОП, доставляемых в золоотвал за все время его существования, на начало года нормирования,

$М_{исп.}$ – количество отходов, которое было использовано (изъято) из золоотвала за все время эксплуатации накопителя,

$Т_к$ – год нормирования складируемых отходов – 2015 год,

$Т_п$ – год начала складирования ОП в накопитель – 2013 год 2квартал

Определяем сверхнормативную массу складирования ОП ($М_{сверх}$) по формуле:

$$М_{сверх} = (М_{обр} - М_{норм}) \cdot К_{хр} = (1088496 - 1088496) \cdot 1,074 = 0$$

Сверхнормативное образование ЗШО на 2015г составит 0 тонн

Основные результаты расчетов приведены в таблицах 4.3 и 4.4.

Таблица 4.3 – Результаты расчетов лимитов на складирование отходов производства (золошлакового отхода) ТЭЦ-2

$М_{обр}$, т	$М_{норм}$,т	$М_{нак.ф}$,т	$К_{хр}$	$М_{сверх}$,т
1 088 496	1 088 496	2040000	1,074	0

Таким образом, при проектной производительности ТЭЦ–2, допускаемое к размещению в золоотвале количество золошлаков на 2015 год составит – 1 088 496 т (таблица 4.4).

Наличие сверхнормативного количества ОП может быть обусловлено превышением нормативов по состоянию почвы и воды в пределах санитарного разрыва, а также слабой деятельностью ТЭЦ-2 в области использования лежалых золошлаков.

Плотность золошлаковых отходов, заскладированных в золоотвал принимается усредненной по предельным состояниям – 0,79 т/м^3.

Годовой объем образования золошлакового материала округлен до целого знака по причине разбега (вилки) в промежуточных показателях и большого абсолютного значения конечного результата, что составляет при округлении не более 0,5%.

Анализируя выше перечисленные материалы можно сделать следующие выводы:

1) На ТЭЦ-2 переработка ЗШО на сегодняшний день практически отсутствует;
2) В Программе переработки отходов на объекте о переработке отходов ничего не говорится;
3) Имеет место сбор и отгрузка ЗШО технологически не обработанных ЗШО сторонним предприятиям на дальнейшую переработку в количестве 100 тыс. тонн в год, что составляет, примерно около 2,5% от общего образования ЗШО;
4) Отсутствуют накопительные силосы для хранения и отгрузки золы уноса на объекте. Это значит, что на объекте не переделывают ЗШО в стабилизированный продукт, соответствующий строительным СНиПам, ГОСТам, а предлагают рынку ЗШО с нестабильными физико-химическими характеристиками, что сужает круг возможных потребителей ЗШО;
5) Ввиду отсутствия накопительных силосов, сухая зола-уноса, переводится в мокрую фракцию и отправляется на отвалы, что снижает ее потребительские свойства;
6) Золошлаковые отходы из золоотвалов обладают повышенной влажностью и не классифицированы по химическому и гранулометрическому составам.

Таблица 4.4 – Расчет допустимого объема отходов системы золошлакоудаления ТЭЦ-2 на 2015 год

№ п.п	Показатель	Обознач.	Ед	Обоснование	Величина	Примечание
1	2	3	4	5	6	7
1. 1	Максимально возможный годовой расход твердого топлива	Вт	тнт		2 310 000	
2.	Среднегодовая зольность на рабочую массу	Ар	%	Данные ТЭЦ-2	42%	Договор на поставку топлива, проект ПДВ.
3.	Содержание горючих веществ в шлаке	Гш	%	Гшл=100-Ашл	2	Данные ТЭЦ-2
4.	Доля золы топлива в шлаке	Аш	%	Аш+пр.=100-а ун	5	
5.	Годовой выход шлаков	Мшл	Т	$^{ВхАр\ хАш}/_{(100-Гш)\ х100}$	49 500	
6.	Степень очистки золоуловителей	Кпд зу	%	Данные ТЭЦ-2	99.2	Данные ТЭЦ-2
7.	Содержание горючих в уносе	Гз	%	- « -	10-12	Данные ТЭЦ-2
8.	Доля уноса золы	$а_т$		Нормативный расчет котлоагрегатов	0,95	
9.	Общий годовой выход золы	Мз общ	Т	$^{ВтхАр\ хат}/_{100-Гз}$	1 047 375	
10.	*Годовой улов золы*	Мзл	Т	Мз.общ х кпд зу	1 038 996	
11.	Годовой объем образования золошлакового материала	Мобр	Т	Мзл.+Мшл	1 088 496	
12	Годовой объем размещения золошлакового материала	$М_{норм}$	Т	$М_{норм} = 1/3 \cdot М_{обр} \cdot (К_в + К_п + К_а) \cdot К_р$	1 088 496	

4.3 Рекомендуемые к внедрению на ТЭЦ-2 АО "АлЭС" технологии по переработке золошлаковых отходов

Выше, в главе 3, были рассмотрены технологии переработки ЗШО для получения строительных материалов и других ценных промышленных продуктов. В табл. 3.3 приводятся сведения о материалах, которые можно получить из ЗШО, а также требования, накладываемые на качество ЗШО. Анализируя и сопоставляя данные из табл. 3.3 и 4.1, 4.2 можно сделать следующие выводы:

1) Из ЗШО, образующихся на ТЭЦ-2 АО "АлЭС" (в дальнейшем по тексту «сырьё»), можно производить большую группу ценных промышленных продуктов, как из сухой золы, так и из золошлаков;

2) Производство следующих видов промышленных продуктов не является перспективным вследствие свойств предлагаемого к переработке сырья:

- белый и цветной цемент (низкое содержание CaO);
- силикатный кирпич (низкое содержание CaO и MgO).

3) ЗШО, образующиеся на ТЭЦ-2 АО "АлЭС", можно перерабатывать практически всеми известными способами переработки ЗШО.

Анализ и оценка экономической эффективности проектируемых технологий для переработки крупнотоннажных отходов являются одним из важных условий их внедрения.

Исходя из многообразия известных способов переработки техногенного сырья, очевидно, что решающим фактором вовлечения их в разработку должна стать их экономическая целесообразность. Необходим выбор тех технологий, которые позволят создавать конкурентоспособную продукцию из ЗШО.

На сегодняшний день, для четкого определения наиболее экономически выгодного варианта переработки ЗШО отсутствуют критерии эффективности переработки отходов в виде заданных граничных условий, что не позволяет оценить уровень абсолютной результативности утилизации и делать выводы об эколого-экономической целесообразности практической реализации соответствующих технологий.

Тем не менее, авторами предлагается опереться именно на экономические выкладки по работе, посвященной технико-экономическим показателям по переработке ЗШО.

В табл. 4.5 приводятся данные по основным технико-экономическим показателям переработки золы кузнецких углей, практически по всем, рассмотренным в данной работе технологиям переработки ЗШО [34], из которой видно, что наибольшую экономическую эффективность имеет производство глинозема и жидкого стекла, возможно, в следствие дороговизны их отпускной цены за тонну.

Интерес представляет отпускная цена продуктов за тонну: наиболее дорогим продуктом является глинозем – 33 доллара за тонну, далее следует ферросплавы – 27 долларов за тонну, за ними идет производство стекла – 18 долларов за тонну, далее следует производство сульфата алюминия – 12 долларов за тонну, в конце списка идут строительные материалы.

Что касается срока окупаемости проектов, то здесь очевидно, что нет случаев быстрой окупаемости средств от производства строительных материалов.

Исходя из вышесказанного, суммируя все показатели по каждому виду технологии, можно сделать достаточно уверенные выводы по экономической привлекательности технологий по переработке ЗШО:

- наиболее прибыльными являются технологии по извлечению глинозема;
- хорошие экономические показатели имеют технологии по извлечению ферросплавов и производству стекла;
- производство строительных материалов из ЗШО является также привлекательным видом бизнеса, по сравнению с другими технологиями.

Таблица 4.5 – Основные технико-экономические показатели по переработке угольной золы

Наименование производств	Цена дол./т	Себестоимость, дол./т	Кап. вложения, млн. дол.	Экономический эффект, млн. дол.	Срок окупаемости, лет
Производство спецвидов глинозема	33	16	20	4	5
Производство сульфата алюминия	12	7	1	0,25	4
Производство ферросплавов	27	16	5	1	5
Производство жидкого стекла	11	8	6	2	3
Производство белого цемента	5	4	3	0.65	4,6
Производство вяжущих материалов	3	2	3	0,6	5
Производство стекла	18	15	5	1	5

Данные выводы касаются только экономических аспектов проблемы. Однако, следует отметить, что до настоящего времени экологическая и экономическая эффективность утилизации отходов оцениваются раздельно,

поэтому многие проекты из-за отсутствия достоверных оценок их реальной результативности остаются нереализованными.

Приведение конкретных технико-экономических показателей по каждому виду технологий в данной работе не представляется возможным, ввиду того, что ТЭО разрабатывается под каждый конкретный проект.

Таким образом, наиболее приемлемой и актуальной технологией в данное время для ТЭЦ-2 являются *технология получения силикатного кирпича, керамических и плавленых материалов на основе зол и шлаков ТЭС*. Это еще объясняется их востребованностью в строительном буме в городах-миллионниках в возведении жилищных комплексов.

Использование зол и золошлаковых отходов (ЗШО) ТЭЦ во многих странах мира превышает 40–60 % от их выхода. В Казахстане объем перерабатываемых золошлаковых материалов не превышает 10 %. Причины такого положения дел в РК – многочисленны. Одна из главных заключается в широком распространении ТЭЦ малой и средней мощности с системой улавливания золы в скрубберах (мокрые циклоны), после которых можно отбирать из систем гидрозолоудаления (ГЗУ) либо золошлаковую пульпу с коэффициентом разбавления водой до 100, либо золошлаковую смесь из отвала с влажностью более 40 %.

Другая основная причина заключается в большом содержании недогоревшего угля (механический недожог или потери при прокаливании) в таких ЗШО, доля которого достигает 30 % от общей массы, в среднем составляя 15–20 %. Применение такого рода сырья проблематично из-за высокого содержания органики.

Если рассматривать данную проблематику с экономической точки зрения, то ТЭЦ несут огромные издержки по удалению, хранению данного вида отходов, а также «экологическим» выплатам и т. п.

В золоотвале ТЭЦ-2 находятся отходы с потерями при прокаливании (ППП) от 3,8 до 26,9 % со среднегодовым количеством мехнедожога в 19,5 % по отчёту ТЭЦ-2 за 2019 г. (таблица 4.6).

Аналогичная картина наблюдается и количество шлаковой составляющей в этих отходах не превышает 5 % и это не влияет на содержание ППП в материале.

Оценка влияния мехнедожога на характеристики минерального сырья производилась по свойствам полученного силикатного кирпича. Зольная составляющая разбавлялась молотым шлаком ТЭЦ-2 для получения кислого компонента с разным содержанием ППП. Использование ЗШО с содержанием ококсованного угля уже в 5 % приводит к падению прочности в 2 раза в сравнении с сырьем без ППП, а при 25 % – в 10 раз (рис. 4.2).

Таблица 4.6 – Химический состав использованных зол и золошлаков ТЭЦ-2

Наименование материала	Потери при прокаливании (ППП)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Сумма
ЗШО ТЭЦ-2 проба 1	3.83	43.15	12.86	32.10	5.55	2.31	0.09	99.89
ЗШО ТЭЦ-2 проба 2	26.87	44.43	18.38	1.81	4.64	1.29	0.57	96.87
ЗШО ТЭЦ-2 проба 2 после прокаливания	-	54.38	26.28	6.87	5.16	1.36	0.57	95.16
ЗШО ТЭЦ-2 проба 3	25.12	46.28	18.97	1.18	2.97	0.73	0.41	95.63
ЗШО ТЭЦ-2 проба 3 после прокаливания	-	58.07	26.89	6.71	4.25	0.27	0.16	96.35
КУЗ ТЭЦ-2	8.32	56.10	21.16	6.06	4.38	0.90	0.98	97.90
Шлак ТЭЦ-2	0.30	62.12	23.21	9.28	3.53	1.06	0.30	99.80

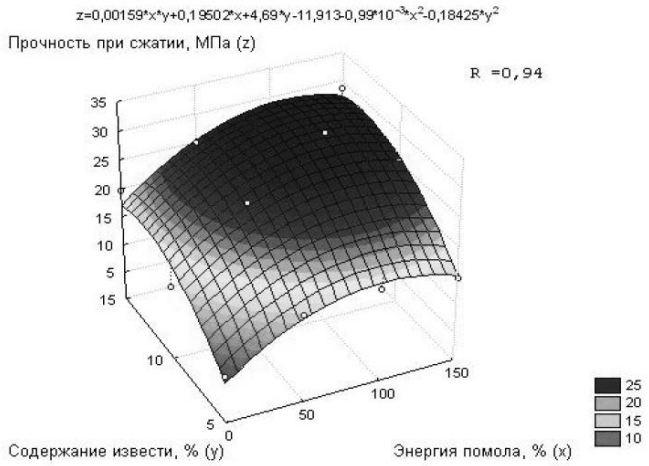


Рисунок 4.2 – Зависимость прочности составов из прокаленной пробы ЗШО с начальным содержанием ППП=26,87 % от энергии помола сырья и содержания извести (за 100% приняты затраты энергии на помол смеси клинкера и гипса до тонкости выпускаемым заводом цемента)

Как видно из рис. 4.2, прокаливание и помол благоприятно влияют на прочностные характеристики полученного материала. Также были проведены испытания на морозостойкость полученного материала. Из рис. 4.3 и 4.4 видно, что уже при 50 % затрат энергии на помол прочность составов повышается практически в 2 раза. При этом даже после 35 циклов морозостойкости не отмечается снижения прочности.

Таким образом, было принято решение о дожигании ЗШО при температуре котла кипящего слоя в 800 °С до полного выгорания ококсованного угля, а также помола полученного минерального сырья после обжига [35].

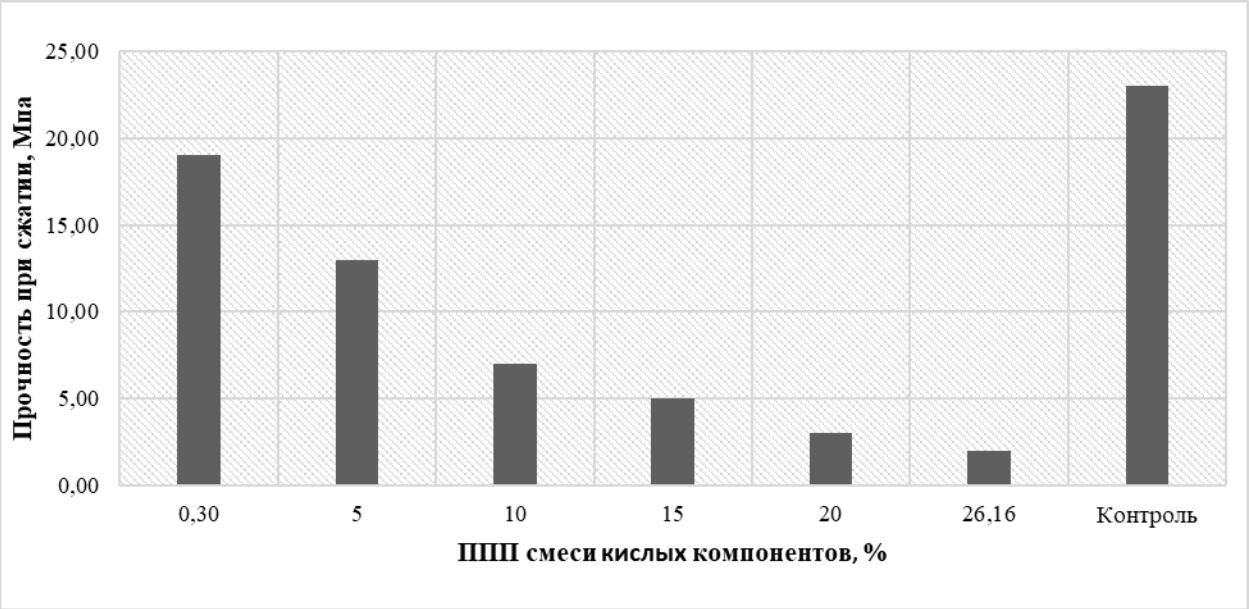


Рисунок 4.3 – Зависимость прочности при сжатии составов от ППП кислого компонента

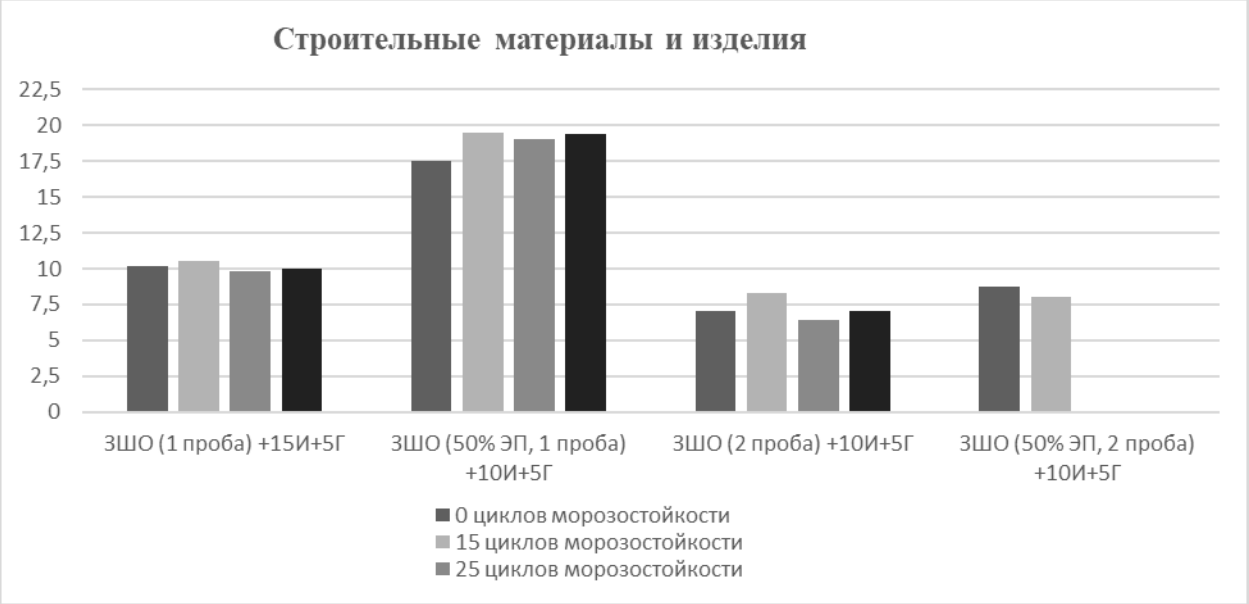


Рисунок 4.4 – Зависимость прочности составов с разными содержанием извести и энергией помола (ЭП) циклов морозостойкости

Для того, чтобы передел прокаливания не был затратным, был рассмотрен вариант дожигания золошлаков ТЭЦ в котлах кипящего слоя с получением дополнительной тепловой энергии, которую можно вернуть на ТЭЦ, либо использовать в технологии получения строительных материалов.

Для устойчивой работы котла необходима калорийность отхода в пределах 1,5–1,8 ккал/кг (6,3–7,5 кДж/кг) и формирование его в виде гранул до 5–7 мм в диаметре. Часто в ЗШО содержание ППП достаточно для устойчивой работы котла.

В случае низкого содержания мехнедожога в отходе, в схеме предусматривается дополнительное введение молотого угля в пределах 10–15 %. Особенность работы котла кипящего слоя заключается в том, что в нем температура горения не превышает 800 °С и топливо выгорает до содержания не более 0,5 %.

Для работы кипящего слоя необходимо гранулировать ЗШО. Сами по себе отходы плохо поддаются грануляции из-за отсутствия связующего компонента, и во время прокаливания гранулы будут разрушаться. Нами исследовался ряд связок для грануляции ЗШО.

Лучшие результаты были получены с применением извести. Рекомендуемое количество составляет порядка 9 %. При этом такое же количество извести необходимо для получения силикатного кирпича с хорошими физико-механическими характеристиками. Также для грануляции возможно применение глины и жидкого стекла [36]. Полученный прокаленный гранулят имеет приятный бежевый цвет.

Таким образом, была предложена технологическая схема переработки золошлаковых отходов ТЭЦ в качественное минеральное сырьё (рис. 4.5), а на рисунке 3.2 – Схема производства силикатного кирпича с добавкой зол, шлаков тепловых электростанций и извести.

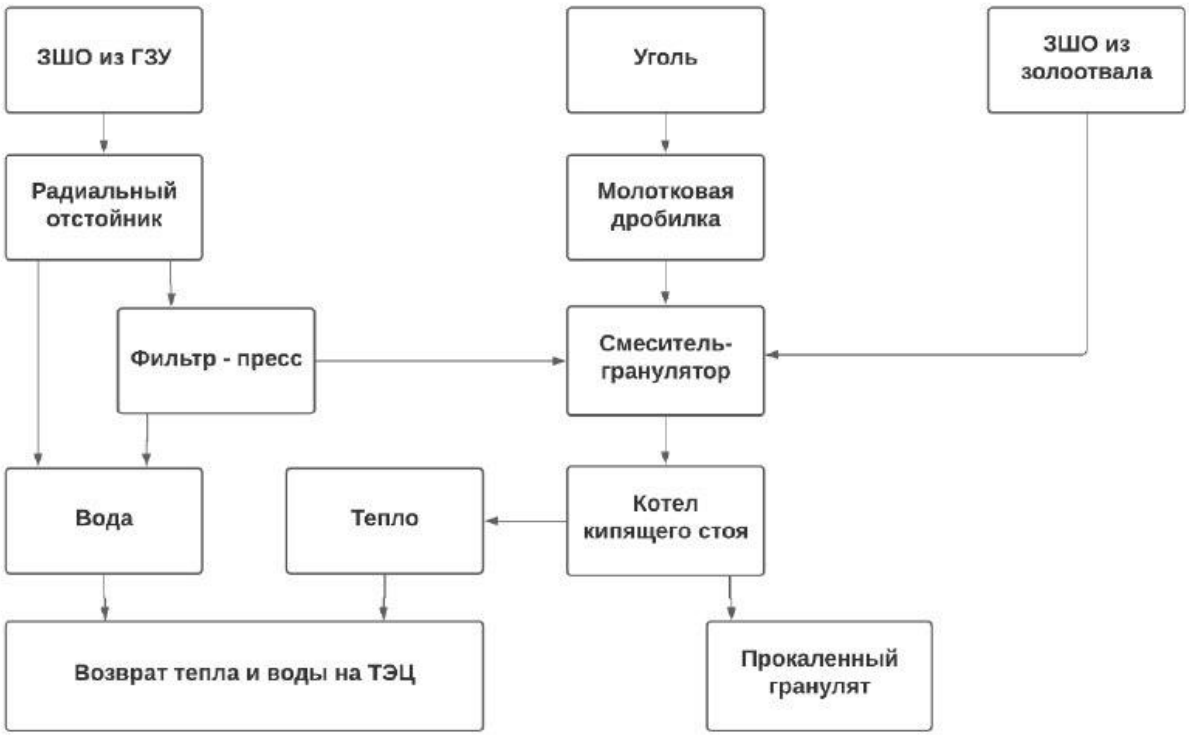


Рисунок 4.5 – Технологическая схема переработки золошлаковых отходов ТЭЦ в качественное минеральное сырьё

Выводы:

1) ТЭЦ-2 АО «АлЭС» имеет значительные объемы накопленных золошлаковых отходов, которые представляют собой существенные дополнительные ресурсы предприятия;
2) Переработка ЗШО на предприятии на сегодняшний день практически отсутствует;
3) Предприятие может извлекать существенную прибыль с продаж продуктов переработки ЗШО в будущем, при расторопном и рачительном подходе к имеющимся ресурсам и возможностям;
4) Для создания реального процесса освоения ЗШО предприятию, для начала, *рекомендуется* инициировать процесс создания вокруг электростанции пояса из малых и средних предприятий по переработке ЗШО, обеспечив для их функционирования соответствующую инфраструктуру;
5) Практически все известные технологии переработки ЗШО (за исключением немногих, перечисленных в Главе 3) пригодны для внедрения на ТЭЦ-2 АО «АлЭс»;
6) Предприятию рекомендуется поддерживать все виды переработки ЗШО, которыми заинтересуются предприятия-партнеры;

Наиболее перспективным направлением по переработке ЗШО для предприятия авторы считают следующие технологии: гидрохимическая переработка ЗШО и гидрометаллургическая переработка золы, т.к. это позволит предприятию, помимо электроэнергии, масштабно производить глинозем, железо, аморфный кремний, галлий и ванадий и другие редкоземельные металлы.

Но на данный метод более актуален, перспективен и эффективен метод переработки золошлаковых отходов ТЭЦ из ГЗУ и золоотвалов с дальнейшим использованием их в качестве сырья для производства стройматериалов.

7)Предложена технологическая схема по переработке золошлаковых отходов ТЭЦ из ГЗУ и золоотвалов с их обезвоживанием и дожиганием мехнедожега в котлах кипящего слоя, а также их эффективным дальнейшим использованием в качестве сырья для производства стройматериалов.

Это позволит получить стеновой материал с высокими строительно-техническими характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель магистерской диссертации – провести анализ воздействия золошлаковых отходов (ЗШО) на окружающую среду и разработать технологию их переработки на примере производственной деятельности Алматинской электрической станции ТЭЦ-2 (ТЭЦ-2 АО "АлЭС").

Для достижения заданной цели было выполнено следующее:

– изучен компонентный состав и свойства золошлаковых отходов тепловых электрических станций (ТЭС), а также отходов ТЭЦ-2 АО "АлЭС" и возможности их использования;

– показано влияние золошлаковых отходов на окружающую среду, а также ЗШО ТЭЦ-2 на окружающую среду г. Алматы в ходе II этапа экологического мониторинга на предприятии;

– проведен аналитический обзор по методам утилизации ЗШО, существующие в мировой и отечественной практике;

– выполнен раздел по изучению и исследованию свойств и состава ЗШО и золы уноса, произведены отбор проб золошлаковых отходов из золоотвала №1 и золы уноса из электрофильтра, их подготовка к лабораторным исследованиям на электронном микроскопе и рентгенофазовом анализе для получения данных о золошлаковых отходах и приобретения навыков проведения мониторинговых исследований; было установлено, что золошлаковые отходы относятся к кислому типу зол, которые отличаются не стабильным химическим составом, малым количеством свободного оксида кальция и большим содержанием оксида кремния. Такие золы не обладают самостоятельными вяжущими свойствами, но при добавлении интенсификаторов твердения становятся вяжущими. Анализ гранулометрического состава показал, что 60 % частиц составляет размер от 10 до 70 мкм, это говорит о высокой пластичности материала. Исследования изменения гранулометрического состава после различных режимов термообработки при температурах 500 и 1000 ^{o}C в течение часа показали практически неизменность гранулометрического состава, что констатирует высокую термическую стойкость ее частиц.

Все проведенные исследования показали возможность использования золошлаковых материалов в качестве вторичного сырья с целью снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

– произведен расчет допустимой и сверхнормативной массы размещения золошлаковых отходов в золоотвале №1 ТЭЦ-2;

– определен оптимальный метод утилизации ЗШО, в т.ч. для ТЭЦ-2;

– предложена и разработана технология по внедрению способа переработки и использования золошлаковых отходов для ТЭЦ-2 АО "АлЭС", включающая обезвоживание ЗШО и ГЗУ, их смешение с ЗШО из золоотвала в смесителе грануляторе с добавлением извести и их дожигание в котлах

кипящего слоя. Полученный прокаленный гранулят является сырьем для производства стеновых стройматериалов.

– рассмотрены, изучены материалы по производственной деятельности ТЭЦ-2 АО "АлЭС", и сделаны выводы и предложения по переработке накопленных золошлаковых отходов.

Реализация технологии по внедрению способа переработки и использования золошлаковых отходов для ТЭЦ-2 даст кардинальный положительный экологический эффект.

Также для улучшения экологической обстановки необходимы дополнительные природоохранные мероприятия, направленные на оптимизацию пылеулавливания и повышение эффективности сжигания твердого топлива в печах кипящего слоя или перевода в дальнейшем ТЭЦ-2 на природный газ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Состав и свойства золы и шлаков ТЭС: справочное пособие / Под ред. Мелентьева В.А. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 185 с.

2 Батлук В.А. Основы экологии и охрана окружающей среды: учебное пособие. – Львов: Афиша, 2001другой

3 Борбат В.Ф., Михайлов Ю.Л., Адеева Л.Н., Голованова О.А. Гидрощелочное извлечение галлия из золы уноса экибастузских углей // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2000. - Т. 43. - № 1. - С. 102–105.

4 Федоров С.А. Экология энергетики. / С.А. Федоров. — Дубна: Междунар. ун-т. природы, общества и человека, 2003. — 127 с.

5 Пугач Л.И. Энергетика и экология: Учебник. НГТУ, 2003

6 Состав и свойства золы и шлаков ТЭС: справочное пособие / Под ред. Мелентьева В.А. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 185 с.

7 ОДМ 218.2.031-2013 - Методические рекомендации по применению золы-уноса и золошлаковых смесей от сжигания угля на тепловых электростанциях в дорожном строительстве

8 Пантелеев В.Г., Мелентьев В.А., Добкин Э.Л., Агеев Г.С., Кириллов В.Н., Ларина Э.А., Матюшин В.М., Большакова Ю.С., Гольдина Т.М., Сергеева Т.Е. Золошлаковые материалы и золоотвалы. М.: Энергия, 1978.

9 Мальчик А.Г., Литовкин С.В. Изучение золошлаковых отходов для их использования в качестве вторичных ресурсов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 9-1. – С. 23-27;

10 Кизильштейн Л.Я. Компоненты зол и шлаков ТЭС. / Л.Я. Кизильштейн, Н.В. Дубов, А.Л. Шпицглуз. — М.: Энерго-атомиздат, 1995. — 176 с.

11 Материалы V Международной конференции "Золошлаки ТЭС - удаление, транспорт, переработка, складирование" Комплексная переработка золошлаков экибастузских углей на глинозем, соли алюминия, ферросилиций и цемент",2014г., Нуркеев С.С., Матаева Д..

12 Черенцова А. А., Олесик С. М. Оценка золошлаковых отходов как источник загрязнения окружающей среды и как источник вторичного сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2013. — № 3. — С. 230—243.

13 Технико-экономическое обоснование «Модернизация Алматинской ТЭЦ-2 с минимизацией воздействия на окружающую среду для департамента ТЭЦ-2 АО «АлЭС». Этап 2. Том 1. Пояснительная записка. Предварительная оценка воздействия на окружающую среду (ПредОВОС). Книга 4. Алматы, АО «Институт «КазНИПИЭнергопром», 2020 г.

14 Проект нормативов образования и размещения золошлаковых отходов на золотвал № 1 гидравлического складирования на 2015 - 2024 г.г. АО «АлЭс» ТЭЦ-2. Алматы, ТОО «ЭКОСЕРВИС-С», 2015

15 Экологический кодекс Республики Казахстан. от 2 января 2021 года № 400-VI

16 Отчет о выполнении работы "Мониторинг природных сред промплощадки и золоотвала АО “АлЭС” ТЭЦ-2", ТОО « Экосервис С », 2017-2018 г.г..

17 Производственный экологический контроль ТЭЦ-2, I-ый и II-ой этапы, ТОО “ЭКОСЕРВИС-С”, 2014 год.

18 Отчет о выполнении работы "Производственный экологический контроль АО “АлЭС” ТЭЦ-2, I-ый и II-ой этапы “, ТОО « Экосервис С », 2020 г.

19 СТ РК 2458-2014. Продукты термохимической переработки углей. Отходы золошлаковые. Общие технические требования.

20 РД 34.09.603-88 Методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями.

21 Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания.- Иркутск 2005 г.

22 Мальчик А.Г., Литовкин С.В. Изучение золошлаковых отходов для их использования в качестве вторичных ресурсов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 9-1. – С. 23-27.

23 Комплексное использование золошлаковых отходов ЭС АО «ЕЭК». Технико-экономический отчет. Павлодар, 2016 г.

24 Анализ технологий и методов утилизации твёрдых продуктов десульфуризации и частиц золы. – Украинский финансово-промышленный концерн "УФПК". Электронный ресурс – Режим доступа: http://www.ufpk.com.ua/files/p3/analiz.htmlhttp://www.ecoba.com/evjm,media/downloads/CPI_report_english_0406_en.pdf

25Анализ технологий и методов утилизации твёрдых продуктов десульфуризации и частиц золы. – Украинский финансово-промышленный концерн "УФПК" [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.ufpk.com.ua/files/p3/analiz.html.

26 Романов Л.Г., Нуркеев С.С. Кислотная переработка экибастузских золошлаков. Алма-Ата. Наука: 1986. - 213с.

27Саломатов В.В. Природоохранные технологии на тепловых и атомных электростанциях: монография / В.В. Саломатов. – Новосибирск: изд-во НГТУ, – 2006. – 853 с.

28Анализ технологий и методов утилизации твёрдых продуктов десульфуризации и частиц золы. – Украинский финансово-промышленный концерн "УФПК" http://www.ufpk.com.ua/files/p3/analiz.html

29Кожахан А.К., Ш.М. Умбетова Научно-технологический анализ вторичной переработки техногенных отходов энергетики и горно-химических предприятий //Молодой ученый. – 2009.-№12(12).- С. 54-57.

30Мусина У.Ш., Нуркеев С.С., Курбанова Л.С., Жаркимбаева Г.Б. Физико-химические исследования золы от сжигания экибастузских углей как сырья для получения строительных материалов». 2-я Международ-ная

практическая конференция, посвященная 15-летию независимости РК, 2006, С. 116-118.

31Силикатный кирпич, керамические и плавленые материалы на основе зол и шлаков ТЭС. – Сайт «Строительные товары»:

http://www.vserinki.ru/stroika/?Obshaya__harakteristika_othodov:Silikatnyi__kirpich%2C_keramicheskie_i_plavlenye_materialy_na_osnove_zol_i_shlakov_TES.

32 Омарова С.А. и др. Безотходная переработка зол ТЭС от сжигания Экибастузских углей с получением соединений кремния, алюминия и строительных материалов// Материалы Международной научно-практической конференции «Переработка промышленных отходов, как залог экологической безопасности», Павлодар, 2 ноября 2016 г. - Павлодар: Полиграфический центр ПГУ «Кереку», 2016. с.

33 Путилин Е. И. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС / Е. И. Путилин, В. С. Цветков. М.: В. С. Цветков. М.: НИИ Союздор, 2003. — 60 с.

34Саломатов В.В. Золошлаковые отходы ТЭЦ на кузнецких углях и пути их масштабной утилизации// ЭКО-бюллетень ИнЭкА № 5 (130), сентябрь-октябрь 2008 года.

http://ineca.ru/?dr=bulletin/arhiv/0130&pg=012

35 Гильмияров Д.И., Михайленко А.А., Овчаренко Г.И. Новая технология переработки кислых золошлаковых отходов ТЭЦ в силикатный кирпич // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство 42 и архитектура». – 2014, том 14, № 1. – С. 42–45.

36 Фок Н.А. Исследование различных видов связок на процесс грануляции золошлаков / Н.А. Фок, Д.И. Гильмияров, А.А. Михайленко // Ползуновский вестник. – 2012. – № 1/2. – С. 109–113.