

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЗОЛ УГЛЕЙ ТЭЦ БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНО- БУМАЖНОГО КОМБИНАТА (БЦБК)

¹Парадина Л.Ф.,²Павлова Л.А.,²Чупарина Е.В.
*²Пахомова Н.Н.,¹Алешкова О.В.,¹Хахураев О.А.,
¹Сутурин А.Н.*

¹Лимнологический институт СО РАН, 664033 г. Иркутск, ул.
Улан-Баторская, 3

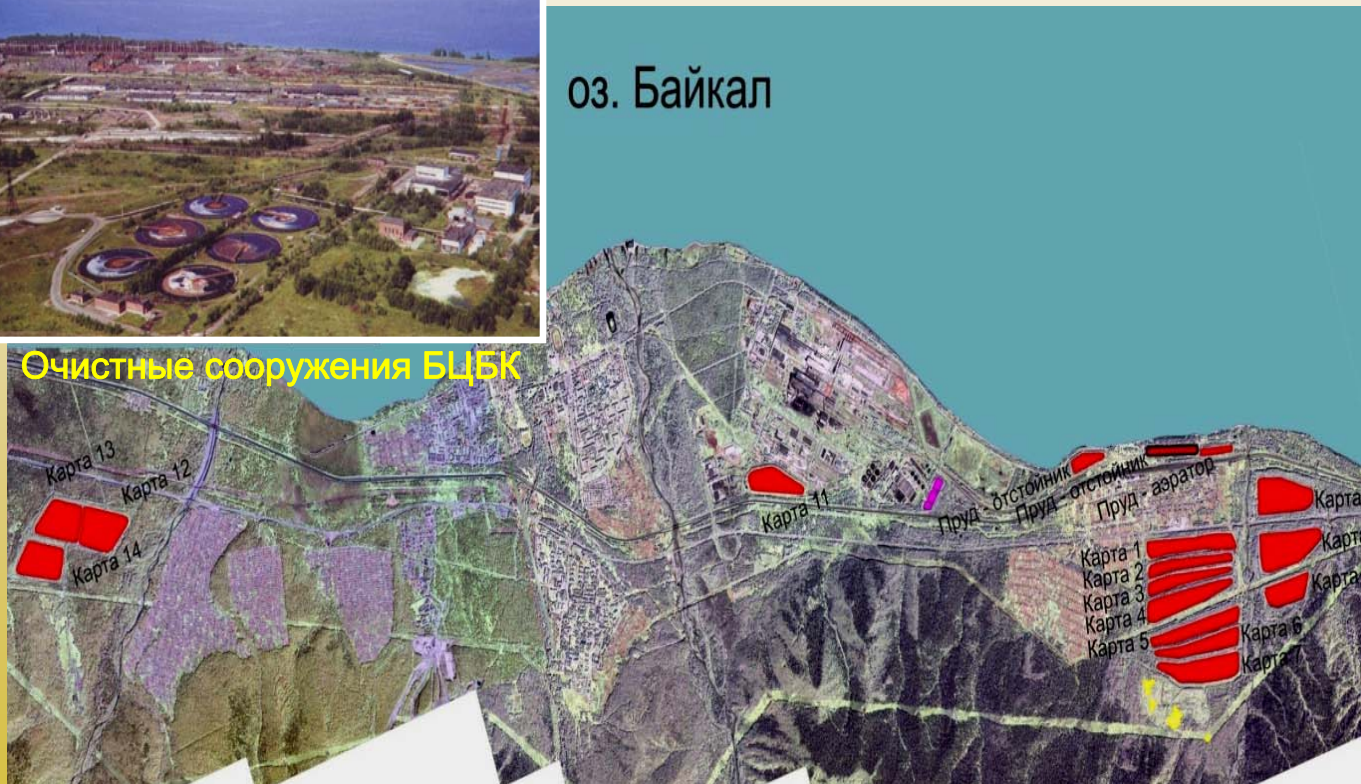
²Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, Фаворского, 1А
paradina@lin.irk.ru

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОМОТХОДАХ БЦБК

За 45 лет деятельности БЦБК накоплено более 6.2 млн. тонн отходов производства. До 1978 года шлам-лигнин складировался в картах 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10 Солзанского полигона. В последующие годы шлам-лигнин на БЦБК высушивали и сжигали в специальных печах. Золу углей ТЭЦ в виде пульпы направляли в золоотстойники 12, 13, 14 Бабхинского полигона. В зимнее время для складирования золы использовалась карта 11. Всего на картах накоплено около 6 млн. м³ шлам-лигнина с влажностью от 60 до 99% и зол углей - 3.2 млн. тонн.



Очистные сооружения БЦБК



оз. Байкал

Промотходы БЦБК на Солзанском и Бабхинском участках, общей площадью 350 га, представляют максимальную экологическую опасность для экосистемы озера Байкал.



Шламонакопители № 1-7 (Фото:В.А. Короткоручко)

Схема расположения карт-отстойников на полигонах промотходов БЦБК.

ЗОЛОШЛАКООТВАЛЫ

№ карты	Площадь, га	Вместимость, т (проектная)	Перечень отходов, размещенных на объекте	Накоплено, т	Год окончания эксплуатации
Карта №11	8.3	990000.0	Зола от сжигания осадка очистки сточных вод Шлам зеленого щелока Зола корьевых котлов Зола от сжигания углей	594000.0	2030
Карта №13	11.8	1650000.0	Зола от сжигания осадка очистки сточных вод Шлам зеленого щелока Зола корьевых котлов Зола от сжигания углей	1633500.0	2003
Карта №12	11.8	1650000.0	Зола от сжигания осадка очистки сточных вод Шлам зеленого щелока Зола корьевых котлов <u>С</u> 1998 г. используется в качестве городского полигона ТБО	До 1998 г. – 742500.0 т	2030
Карта №14	8.3	1100000.0	Зола от сжигания осадка очистки сточных вод Шлам зеленого щелока Зола корьевых котлов Зола от сжигания углей	220000.0	2032

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗОЛ УГЛЕЙ

Так как в зависимости от вида угля, его месторождения, способа сжигания на выходе получается совершенно разная зола, поэтому задача утилизации такого вида отходов требует первоначального исследования химического и минерального состава золошлаковых материалов (ЗШМ), морфологии зольных частиц. Только тогда можно выбрать способ использования ЗШМ, при котором вариации состава золы не критично влияют на свойства конечного продукта, либо технология утилизации предусматривает разделение состава золы на полезные составляющие, используемые по своему назначению.



Золоотстойник возле ТЭЦ

В представленной работе золошлаковые смеси из карт накопителей ТЭЦ БЦБК после предварительной подготовки были изучены с помощью :

- масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС),
- рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА),
- рентгеноспектрального электронно-зондового анализа (РСМА).

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Метод	Прибор	Анализируемые элементы	Калибровочные стандарты	Предел обнаружения
ИСП-МС	“Agilent 7500” (фирма Agilent Technologies)	Be, Na-Al, P, K, Ca, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Nb, Mo, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pb, Th, U	Много- и одно-элементные стандартные р-ры (CLMS, SPEX, USA), (ГСО, Россия)	Na-Al, P, K, Ca (20-150 ppb) Ti, V, Mn (2.0-6.0) Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, Ba, La, Ce, Pb (0.1-1.0) Be, Co, Rb, Y, Cs, Th, U (0.01-0.1)
РФА	S4 Pioneer (Bruker, Германия)	Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, V, Cr, Co Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, As, Ba, Pb	ЗУК-1, ЗУА-1, зола электрофильтров СТА-FFA-1, зола злаковой травосмеси, зола зерна пшеницы	Na, Al, Si – 0,030 – 0,010 %; Mg, P, K, Ca – 0,005; S, Sc, Rb, Ba – 0,002; Ti, V, Mn, Fe, As, Pb, Nb – 0,001; Cr, Co – 0,0005; Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr – 0,0003; Se - 0,0002
РСМА	JXA8200 (JEOL Ltd, Япония), EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония)	F, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn	Синтетические и природные оксиды, минералы	WDS: 0.05-0.1 масс. % EDS: 0.1-0.5 масс. %

ПЕРВИЧНАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА

Для РСА и ИСП-МС пробы исследуемой золы были предварительно высушены до воздушно-сухого состояния при температуре 30-40 °С, методом квартовая отобрана средняя проба, последняя растерта в яшмовой ступке до порошкообразного состояния, а затем доведена до постоянного веса при температуре 105 °С. Для исследования методом РСМА материал золы разделен по крупности частиц на 5 групп: частицы размером больше 3150, 250, 160, 125 мкм и меньше 125 мкм. Максимальное количество материала соответствует размеру частиц $r < 125$ мкм. Крупные частицы (> 3150), в основном, это спеки частиц разного размера, либо не до конца сгоревшие кусочки угля и древесины.

МЕТОДИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ЗОЛЫ УГЛЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МЕТОДОМ ИСП-МС

Зола углей + LiBO_2 (0.1 г + 0.4 г)

**Сплавление
в стеклоуглеродных тиглях
(печь ВЧГ-4/10/0.44, 3 мин, 1050 °C)**

**Растворение плава
(5 мл 5 % HNO_3 , 2 мл конц. HF, 18 ч)**

**Выпаривание до суха
(140-160 °C)**

**Полное растворение проб
(30 мл 5% HNO_3 , 3-4-5 суток)**

**Введение индия (10 ppb). Общее
разбавление 10000 раз.
Кислотность 2 %**

ИСП-МС

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАСЧЕТОВ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСП-МС

Определение концентрации элементов в образцах включало расчет калибровочных графиков на основе серии стандартных растворов с учетом дрейфа прибора по внутреннему стандарту, и затем расчет концентраций элементов в образцах золы, также с поправками на дрейф по внутреннему стандарту и по периодически снимаемому стандартному раствору с учетом интерференции мешающих ионов. **Относительные стандартные отклонения** для всех элементов вблизи предела обнаружения **не превышали 0.20**. **Правильность** полученных результатов **проверяли** с помощью стандартного образца золы бурого угля Азея (**ЗУА-1**, ГСО 7177-95). Результаты ИСП-МС определения состава стандартных образцов ЗУА-1 представлены в таблице. Сравнение измеренных и аттестованных величин показывает, что концентрации всех представленных элементов находятся в пределах доверительного интервала аттестованных значений, что свидетельствует о правильности методики определения.

Результаты определения содержания элементов в СО ЗУА-1 и золе из золошламоотстойников БЦБК (n = 3, P = 0,95), мг/кг

Компонент	Стандартный образец золы ЗУА-1			Зола БЦБК	
	ИСП-МС	РФА	Аттестованное значение	ИСП-МС	РФА
Be	9,58± 0,22		11 ± 2	7,30 ± 0,25	
Sc		23 ± 6	27 ± 5		25 ± 3
V	135,9 ± 3,8	140 ± 4	145 ± 15	198,1 ± 8,5	172 ± 9
Cr		102 ± 10	99 ± 8		187 ± 9
Co	23,51 ± 0,55	26 ± 3	25 ± 4	34,69 ± 1,23	56 ± 9
Ni		65 ± 3	66 ± 10		79 ± 6
Cu		180 ± 12	176 ± 18		182 ± 12
Zn	78,8 ± 1,3	84 ± 14	77 ± 13	74,2 ± 1,9	78 ± 3
Ga	23,96 ± 0,30		(21)	15,60 ± 0,30	
Ge	3,14 ± 0,08		(2,7)	7,94 ± 0,31	
Rb		26 ± 15	22 ± 3		34 ± 6
Sr	395,5 ± 5,1	350 ± 74	403 ± 33	885,0 ± 17,5	760 ± 27
Y	87,38 ± 1,79	92 ± 9	87 ± 17	97,04 ± 3,42	109 ± 9
Zr		320 ± 22	330 ± 20		411 ± 27
Nb	38,58 ± 0,68	36 ± 4	34 ± 6	21,45 ± 0,58	23 ± 4

Результаты определения содержания элементов в СО ЗУА-1 и золе из золошламоотстойников БЦБК (n = 3, P = 0,95), мг/кг

Компонент	Стандартный образец золы ЗУА-1			Зола БЦБК	
	ИСП-МС	РФА	Аттестованное значение	ИСП-МС	РФА
Mo	6,80 ± 0,10		7,4 ± 1,3	6,46 ± 0,15	
Cd	0,37 ± 0,03			0,52 ± 0,07	
Sn	9,77 ± 0,15		11 ± 2	4,09 ± 0,10	
Cs	2,89 ± 0,58		(3,3)	3,97 ± 1,21	
Ba	267 ± 4	278 ± 10	280 ± 40	457 ± 11	440 ± 25
La	66,19 ± 1,17		70 ± 10	94,32 ± 3,01	
Ce	130,56 ± 2,53		138 ± 25	207,31 ± 6,13	
Sm	14,71 ± 0,14		(15)	20,92 ± 0,32	
Eu	1,827 ± 0,030		(2,6)	3,874 ± 0,097	
Yb	9,778 ± 0,123		7,8 ± 1,3	10,839 ± 0,331	
Hf	13,96 ± 0,26		(13)	16,41 ± 0,46	
Pb	34,41 ± 0,47	39 ± 7	35 ± 6	22,05 ± 0,46	15 ± 5
Th	49,032 ± 1,069		(45)	45,023 ± 1,499	
U	16,805 ± 0,242		(15)	14,899 ± 0,327	

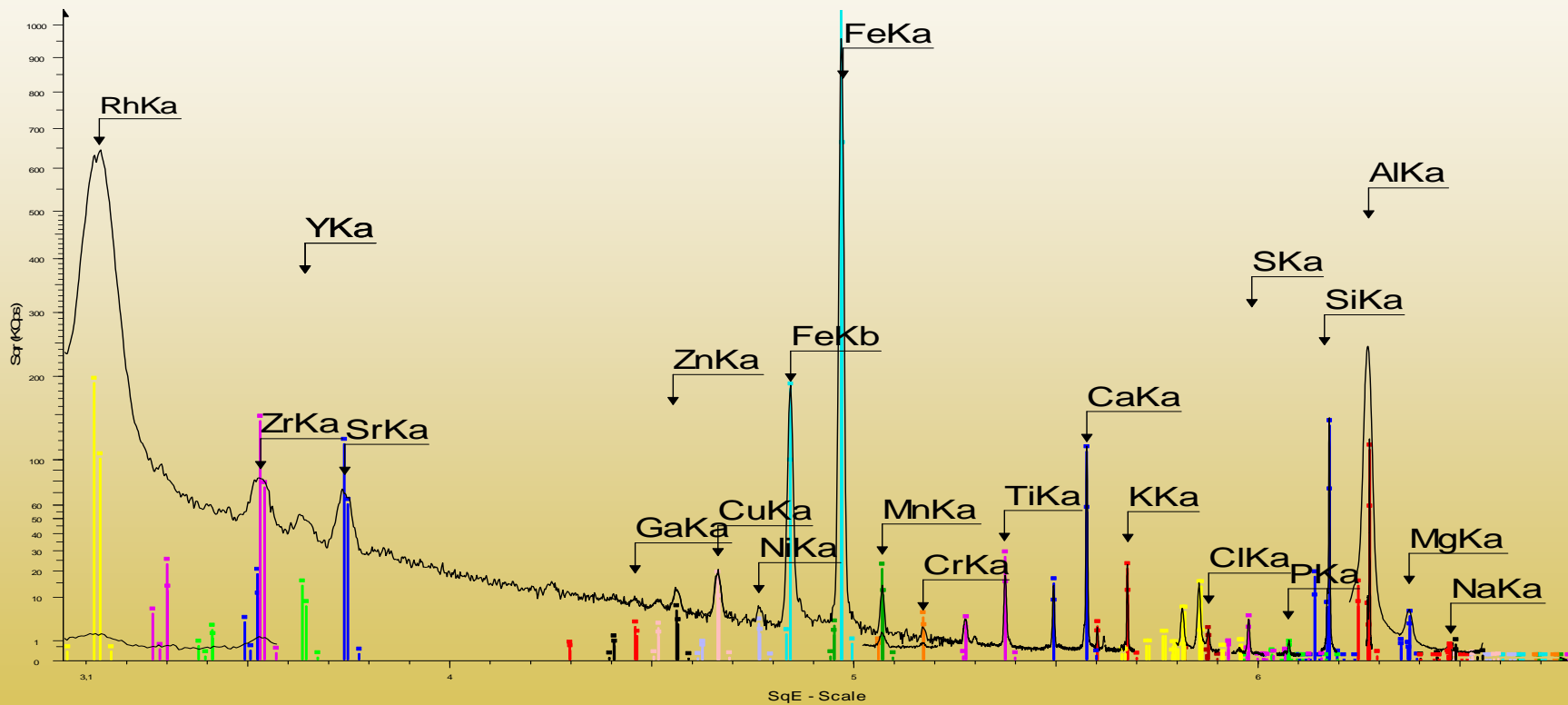
МЕТОД РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Для рентгенофлуоресцентного анализа излучатели готовили в виде прессованных таблеток на подложке из борной кислоты. Для этого, 0,7 г образца золы и 0,3 г синтетического воска (WAX), используемого в качестве связующего вещества, смешивали в яшмовой ступке в течение 3 минут. Далее смесь засыпали в пресс-форму, и прессовали излучатель при усилии 14 тонн. Излучатели стандартных образцов (СО) готовили таким же способом.

Измерения выполняли на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией S4 Pioneer (Bruker, Германия). Измеряли интенсивности $K\alpha$ - линий Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, а также интенсивности $K\beta$ -линии As и $L\alpha$ и $L\beta$ - линий Ba и Pb, соответственно. Рентгеновская трубка с родиевым анодом работала в режимах:

- 30 кВ, 40 мА при определении элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca;
- 40 кВ, 50 мА при измерении Sc, Ti, V, Cr, Co;
- 50 кВ, 40 мА для Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, As, Ba, Pb.

Рентгеновский спектр золы угля БЦБК

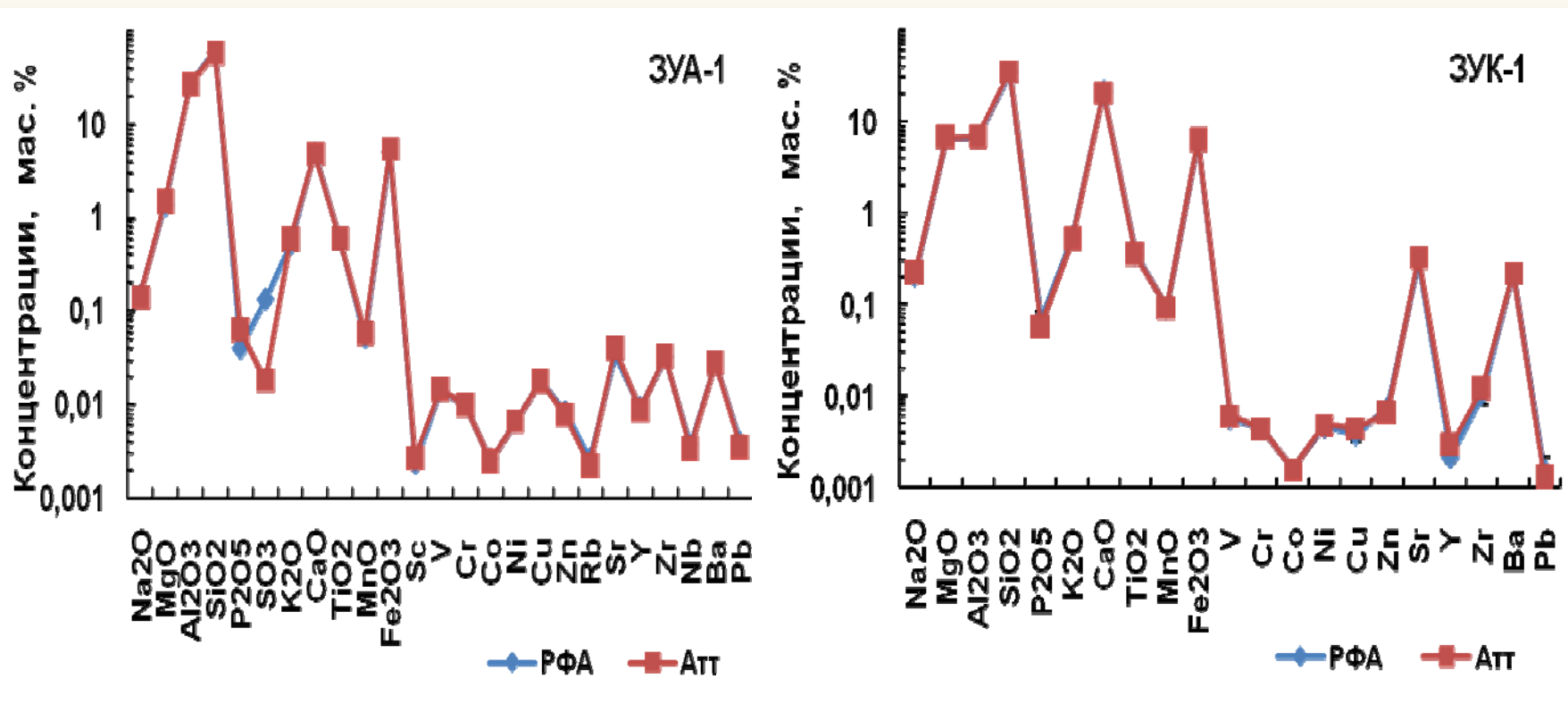


ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАСЧЕТОВ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РФА

Расчет содержания элементов выполняли с помощью программного обеспечения Spectra^{Plus} спектрометра S4 Pioneer. Способом **внешнего стандарта** были оценены концентрации элементов от Na до Cr, а также As и Se. Содержание элементов с более высокими атомными номерами рассчитали, используя **способ стандарта–фона**. При определении Ti, Ba, Zr и Y, имеющих близкие значения длин волн аналитических линий, учитывали **коррекцию частичного перекрытия их пиков**.

Значения пределов обнаружения рассчитывали по 3- σ критерию, принимая во внимание интенсивность фонового сигнала, измеренную рядом с аналитическим пиком. Относительные стандартные отклонения S_r , характеризующие повторяемость определений, не превышают **1 % отн.** для элементов Mg, Al, K, Ca, Ti, Fe, Zn, Sr. Значения S_r составляют **1,3-6 % отн.** при измерении Na, Si, S, Mn, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Rb, Y, Zr, Nb, Ba и **10-20 % отн** – для элементов P, As, Pb, Se.

Оценку правильности определения элементов в золе по указанной методике проводили с помощью стандартных образцов состава золы бурого угля Азея ЗУА-1 (ГСО 7177-95) и золы угля КАТЕКа (ГСО 7125-94).



Как видно, результаты РФА находятся внутри диапазона концентраций СО и, поэтому, не содержат значимых систематических погрешностей.

**Результаты определения методом РСА содержания
элементов в СО ЗУА-1 и золе из золошламоотстойников БЦБК
(n = 3, P = 0,95), масс.%**

Компонент	Стандартный образец золы ЗУА-1		Зола БЦБК
	РФА	Аттестованное значение	РФА
Na ₂ O	0,15 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0,01
MgO	1,38 ± 0,43	1,48 ± 0,08	1,24 ± 0,02
Al ₂ O ₃	27,18 ± 0,08	27,07 ± 0,33	22,41 ± 0,86
SiO ₂	59,46 ± 1,00	58,68 ± 0,26	41,88 ± 0,58
P ₂ O ₅	0,040 ± 0,016	(0,064)	0,158 ± 0,012
SO ₃	0,134 ± 0,036	(0,018)	0,213 ± 0,009
K ₂ O	0,53 ± 0,04	0,59 ± 0,03	0,88 ± 0,02
CaO	4,99 ± 0,52	4,88 ± 0,19	6,67 ± 0,03
TiO ₂	0,601 ± 0,002	0,60 ± 0,02	0,591 ± 0,030
MnO	0,053 ± 0,004	0,059 ± 0,004	0,166 ± 0,020
Fe ₂ O ₃	5,08 ± 0,21	5,48 ± 0,12	14,04 ± 0,39

ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ БЦБК

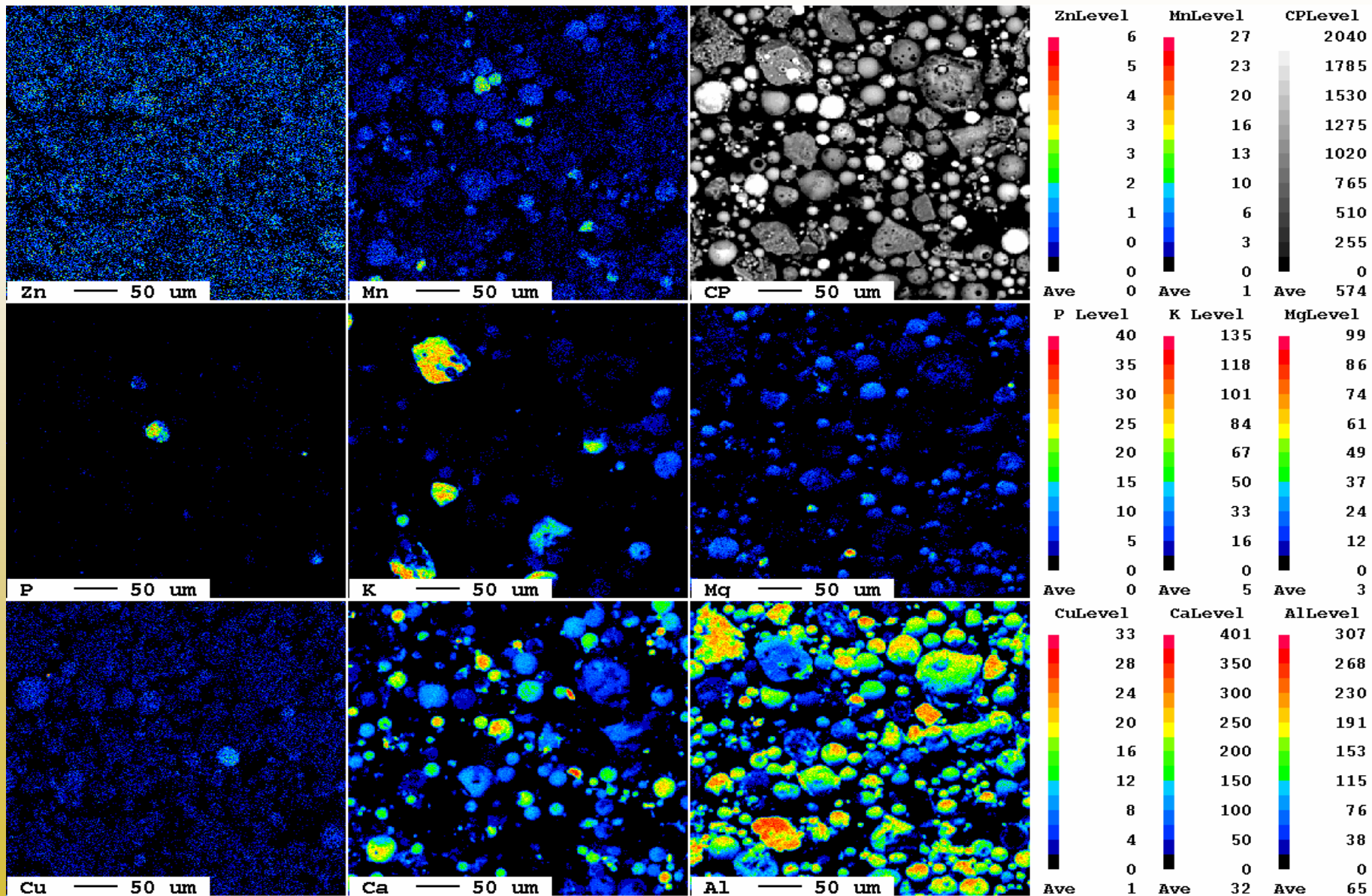
Зола ТЭЦ БЦБК **кремнисто-глиноземистая** тонкозернистая, близка по составу к стандартному образцу золы азейских углей. Кальций-магний модуль золы и **концентрации микроэлементов низкие**, содержание же **железистых фракций высокое**. Отсутствие значимых значений кальция и магния определяет **среду**, создаваемую золой из отстойников, как **слабощелочную или нейтральную**. Золой углей специфичны по ванадию, меди, иттрию, цирконию, барию, стронцию, эти микроэлементы типоморфны для азейских углей. В них **не обнаружено повышенных содержаний свинца, мышьяка, кадмия и других токсичных элементов и тяжелых металлов**. Уран и торий по своим концентрациям соответствуют фоновым значениям для байкальского региона.

МЕТОД РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО АНАЛИЗА

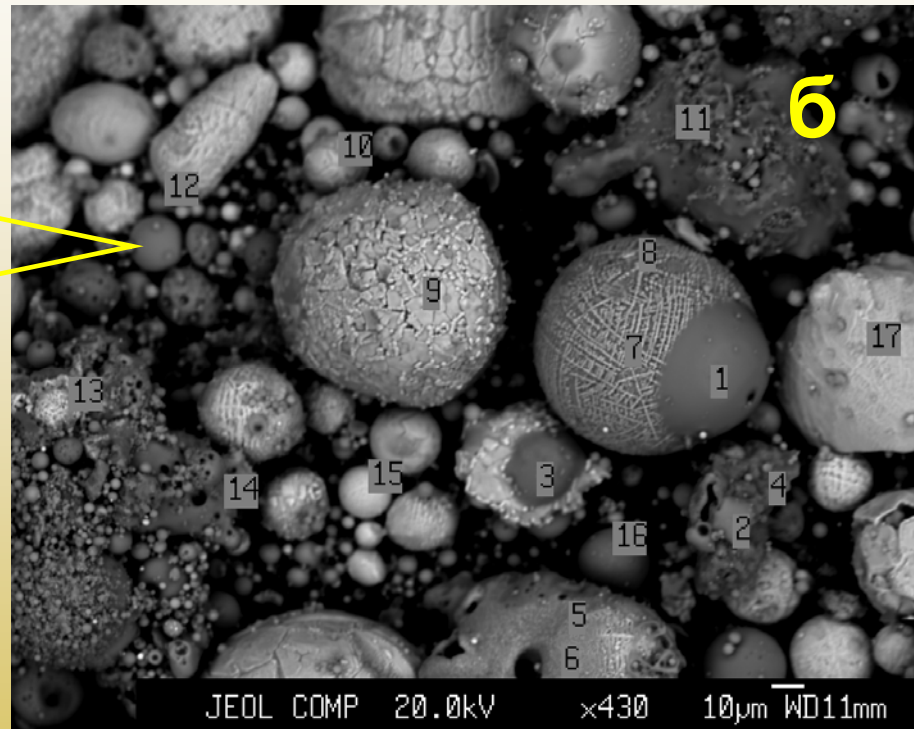
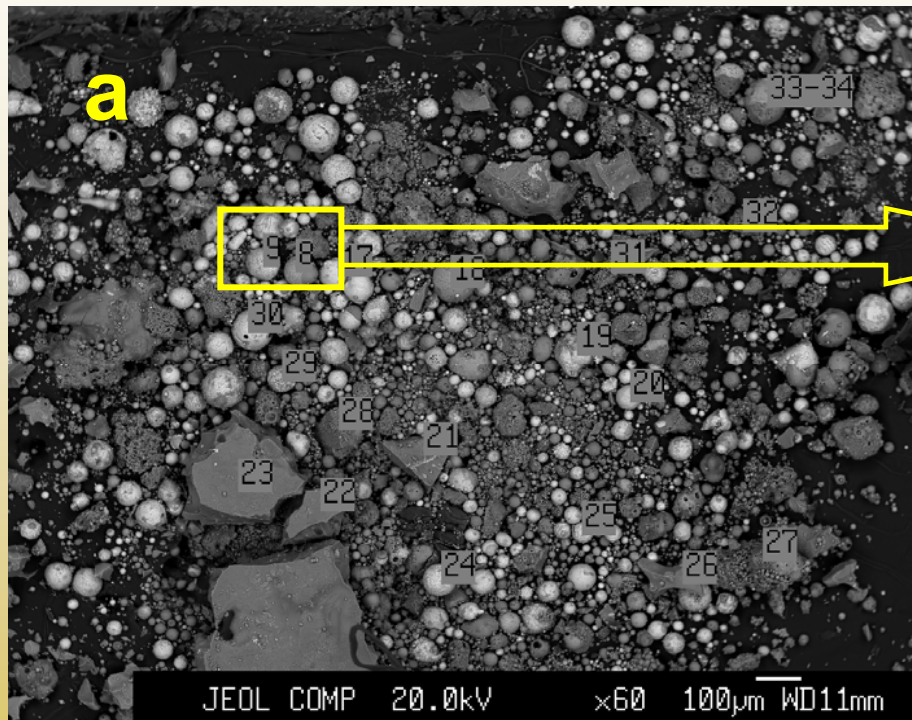
Изучение частиц золы проводили на микроанализаторе **JXA8200 (JEOL Ltd, Япония)**. Частицы наклеивали на углеродную ленту в один слой. На качественном уровне с помощью карт рентгеновского излучения получили распределение **F, Na, Mg, Al, Si, Cl, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe** по заданной площади. Содержание элементов в частицах золы определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра **EX-84055MU**, которым оборудован микроанализатор, а в ряде точек составы проверяли с помощью волновых спектрометров.

На следующих слайдах представлены карты рентгеновского излучения и результаты количественных определений.

Карта распределения рентгеновского излучения мелкой фракции золы ТЭЦ БЦБК



Изображение в обратно рассеянных электронах золы угля
ТЭЦ БЦБК: а – общий вид, б – увеличенный фрагмент.
Цифрами обозначены номера точек, в которых выполнялся
количественный анализ



ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЧАСТИЦ ЗОЛ УГЛЕЙ ТЭЦ БЦБК, масс. %

Оксид	Номер точки на рисунке									
	21*	23*	1**	3**	5**	9**	10**	12**	15**	16**
SiO ₂	41,59	52,88	31,69	52,67	14,74	1,17	2,24	2,25	1,14	20,75
FeO	14,76	4,93	5,36	1,18	54,53	97,00	90,02	71,68	94,72	43,48
Al ₂ O ₃	26,04	26,76	28,17	42,41	13,23	1,04	4,47	3,19	1,50	22,72
CaO	12,25	11,51	28,47	0,83	3,84	н. о.	1,20	13,71	0,88	5,40
SO ₃	0,60	0,53	н. о.	0,48	н. о.	н. о.	<0,15	н. о.	<0,26	0,47
F	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
MgO	0,94	1,12	4,18	0,35	1,74	0,40	0,82	0,31	<0,30	1,56
TiO ₂	<0,13	0,74	1,30	<0,22	0,78	н. о.	<0,28	2,22	н. о.	3,88
K ₂ O	2,16	1,53	н. о.	0,70	0,51	<0,08	н. о.	н. о.	<0,10	0,47
Na ₂ O	0,34	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	1,40	<0,25	н. о.
ZnO	н. о.	н. о.	н. о.	0,53	5,80	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
Cl	<0,10	н. о.	н. о.	<0,12	0,31	<0,12	н. о.	0,34	<0,09	н. о.
CuO	н. о.	н. о.	н. о.	0,41	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
P ₂ O ₅	н. о.	н. о.	0,42	н. о.	н. о.	<0,15	<0,14	1,18	0,47	<0,27
MnO	0,52	н. о.	0,32	<0,11	2,17	н. о.	<0,26	2,35	<0,30	0,99
Cr ₂ O ₃	0,56	н. о.	н. о.	н. о.	2,35	н. о.	0,41	1,56	н. о.	н. о.

ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ БЦБК

Как видно из рис. а, зола - смесь округлых частиц летучей золы и остроугольных частиц шлака. Крупные частицы (>3150 мкм) имеют сложное строение, легко разрушаются при физическом воздействии. В основном, это спеки частиц разного размера, не до конца сгоревшие кусочки угля, сильно разрушенные обломки горных пород, каверны и трещины которых заполнены стеклофазой (рис. б). Содержание различных модификаций коксовых остатков не превышает 4%, причем, количество несгоревших частиц угля в грубодисперсных фракциях золы больше, чем в тонкодисперсных. Частицы размером $r < 125$ мкм, на долю которых приходится около 70% массы золы, в основном, представлены стекловидной алюмосиликатной фазой, имеющей вид частиц шарообразной формы размером 1-100 мкм. В отличие от шлака с равномерным, усредненным составом, соответствующим химическому составу минеральной части азейского угля, в летучей золе формируются частицы, близкие к мономинеральным техногенным образованиям. Кремний, алюминий, марганец, калий, кальций образуют в золе собственные микрофазы. Железо в виде разноразмерных округлых частиц образует магнетитовую минеральную фазу. Алюминий входит в состав аморфизованных соединений с хорошо развитой поверхностью. Для золы характерно значительное содержание частиц с мелкими замкнутыми порами, которые являются результатом вспучивания расплавленной минеральной массы газами, выделяющимися при дегидратации глинистых минералов, диссоциации частиц известняка, гипса и органических веществ. Из кристаллических фаз в золах присутствует α -кварц и муллит, а также гематит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ зол и шлаков из отстойников БЦБК показал, что золошлаковые отходы по химическому составу, морфологии и размеру минеральных фаз отражают особенности технологии сжигания, а также состав минеральной части исходного угля. В золе и шлаке концентрация тяжелых металлов не превышает ПДК.

Одним из значительных по объему использованием ЗШМ на Байкале может стать строительство селезащитных сооружений и рекультивация карт-накопителей шлам-лигнина способом перемешивания с золой БЦБК.

Для рекультивации карт-отстойников на Солзанской площадке предлагается технологически не сложная процедура завоза на карты золы, бульдозерное перемешивание золы и лигнина, сброс высвобождающейся воды в сбросные колодцы, освобожденные для бассейнов карт №3, 6, 7, 8, планировка поверхности карт 1, 2, 4, 5, 9, 10 для рекреационного строительства. Предложенная технология позволяет осушить шлам-лигнин более чем на 50%, избежать выделения в атмосферу сероводорода и утилизировать 2 основных промотхода БЦБК: золу и шлам-лигнин, освободив территорию полигонов для объектов рекреации.

Работа поддержана грантом РФФИ 10-03-01135.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

