

## Вся правда о золе

*А.А. Вишневецкий, канд. техн. наук, Ф.Л. Капустин, д-р техн. наук, профессор*

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

**Введение.** Среди попутных продуктов промышленности одно из первых мест по объему выхода занимают золы и шлаки, образующиеся при сжигании угля, антрацита или горючих сланцев на тепловых электростанциях (ТЭС). Уголь (подобно нефти и газу) представляет собой органическое вещество, подвергшееся медленному разложению под действием биологических и геологических процессов. Основа образования угля – остатки растений, произраставших миллионы лет назад. Первоначально высшие растения образовывали органику болот – торф. Далее сформировавшийся пласт покрывался слоем минеральной породы и вместе с ней постепенно погружался в глубины земной коры. Там под воздействием высоких температур (до 350 °С) и давления происходило превращение: в начале торф становился бурым углем, затем - каменным и, в конечном итоге, антрацитом. Процесс трансформации торфа в антрацит сопровождался изменением содержания их основных элементов: количество углерода увеличивалось от 50 до 98 %, кислорода – снижалось от 25 до 1-2 %, водорода уменьшалось от 6 до 1,5 %. Вместе с тем, не во всех геологических регионах создавались условия для полного превращения торфа в антрацит. В зависимости от глубины погружения пласта процесс мог остановиться на любой стадии. По этой причине существуют буроугольные бассейны (Подмосковный, Канско-Ачинский), каменноугольные (Кузбасский, Экибастузский) или преимущественно антрацитовые (Восточный Донбасс) [1].

Перед подачей в топку уголь, как правило, обогащают по средствам удаления минеральных компонентов с целью снижения зольности и измельчают. Далее он попадает в топку, где температура сгорания колеблется от 1000 до 1600 °С. Органическая составляющая угля сгорает, минеральная (несгорающая) образует твердые остатки: шлак (размером частиц более 0,25 мм) и мелкодисперсную золу-уноса, которая продвигаясь по внутренним коммуникациям ТЭС, задерживается фильтрами (как правило, электрофильтрами) и попадает в золоборники. Далее сухая зола транспортируется в силос для выдачи потребителям с целью её дальнейшего промышленного использования (производство строительных материалов, дорожные работы и др.) либо смешивается с водой и вместе со шлаком в виде пульпы сбрасывается в золоотвал [1, 2].

По данным Всероссийского теплотехнического научно-исследовательского института, при сжигании твердых видов топлива ежегодно образуется 40-50 млн. т золошлаковых материалов (ЗШМ), при этом большая их часть попадает в золоотвалы[3]. К концу 2001 г. в золоотвалах, расположенных на территории России, находилось около 1,2 млрд. т ЗШМ [4]. На многих ТЭС

выброс золы и шлака в год превышает 1 млн. т. Так, в частности, на Рефтинской ГРЭС ежегодно образуется около 5 млн. т. ЗШМ, из них более 4,5 млн. т попадает в золоотвалы.

По самым скромным оценкам, запасов угля в России хватит не менее, чем на 200 лет. Позиция государства на сегодняшний день состоит в том, чтобы увеличить потребление угля в стране, а природный газ продавать другим странам. В этой ситуации количество образующихся на ТЭС ЗШМ в ближайшее время будет повышаться, что будет способствовать загрязнению окружающей природной среды. Для более эффективной утилизации ЗШМ необходимо оценивать свойства полученных золошлаковых продуктов, разрабатывать новые и совершенствовать существующие технологии их переработки, изучать влияние ЗШМ на жизнь и здоровье человека и окружающую среду.

**Песок или зола?** Одним из эффективных направлений использования ЗШМ является производство легких бетонов [5]. Традиционная технология получения автоклавного ячеистого бетона предусматривала использование в качестве кремнеземистого компонента кварцевого песка. В 50-х гг. прошлого столетия предложено использовать в качестве кремнеземистого компонента кислую золу-унос, содержащую повышенное количество  $\text{SiO}_2$  и минимальное количество  $\text{CaO}$  (менее 10 %). Как показали исследования, введение кислой золы в состав ячеистого бетона приводило к снижению плотности, повышению его прочности и морозостойкости [6].

Разработка зольной технологии существенно расширила сырьевую базу для производства ячеистого бетона. В результате появилась возможность получения ячеистобетонных изделий (панели, перемишки, блоки и др.) в регионах, где имелся дефицит на высококремнеземистый кварцевый песок. Наличие дешевой кислой золы-уноса, ограниченность в выборе кварцевых песков, а также технические преимущества, о которых шла речь выше, предопределили активное развитие зольной технологии получения ячеистого бетона в Свердловской области. Производство автоклавного газозолобетона в области началось в 1953 г и продолжается по настоящее время.

Между тем, помимо технико-экономических аспектов развитию зольных технологий ячеистого бетона способствовала необходимость решения экологических проблем, возникающих при функционировании угольных ТЭС. Речь идет о сокращении золоотвалов, которое становилось возможным при массовом распространении зольных технологий.

Как отмечалось выше, на территории России при ТЭС расположено значительное количество отвалов ЗШМ, которые способствуют загрязнению воздушного и водного бассейнов и изменению химико-минерального состава почвы. Пыление золоотвалов загрязняет окружающую среду, отрицательно влияет на здоровье людей, а также на продуктивность сельскохозяйственных угодий. При сильном ветре превышение предельно допустимой концентрации золы в воздухе может иметь место на расстоянии до 4 км от золоотвала. Так например, ежегодно на сель-

скохозйственные площади, расположенные в радиусе 8-10 км от Рязанской ГРЭС, выпадает более 6 тонн золы на 1 км<sup>2</sup> [7].

Главной опасностью для окружающей среды является проникновение стоков из золоотвала в грунт, приводящее к поступлению загрязняющих веществ (тяжелые металлы, радиоактивные элементы и др.) в подземные воды, а с ними – в реки и водоемы и, в конечном итоге, в пищу человека. При выпадении кислых дождей интенсифицируются процессы растворения ЗШМ, в результате чего, еще больший объем опасных для жизни человека веществ проникает в различные водоемы. Исследования показывают значительное повышение заболеваемости у людей, проживающих вблизи угольных ТЭС [2].

На ТЭС разрабатываются и внедряются мероприятия по снижению негативного действия золоотвалов, которые, однако, полностью не исключают загрязнение окружающей среды. Европейский опыт показывает, что для улучшения экологической ситуации следует отбирать золу при сгорании угля в сухом виде и использовать её в дорожном строительстве, производстве строительных материалов и т.д. По данным ассоциации «ЕСОВА», в странах ЕС перерабатывается до 90 % образующейся золы и лишь 10 % сбрасывается в золоотвалы [8]. В нашей стране переработке подвергается не более 10 % всех ЗШМ [4]. Тем временем, развитие зольных технологий производства строительных материалов способствовало бы снижению выбросов золы в золоотвалы, а значит и уменьшению негативных последствий, связанных с этим.

Производство ячеистого золобетона остается одним из эффективных вариантов использования золы. В отличие от производства золобетона, при изготовлении ячеистого бетона на песке проблема золоотвалов не решается. Более того, происходит изъятие песка из земли с нарушением естественного земного покрова и ухудшением экологической обстановки. Технология зольного ячеистого бетона не предусматривает использование природных материалов и по этой причине золобетон, является более экологичным материалом, нежели ячеистый бетон на песке.

**Уникальная зола.** Главным фактором, сдерживающим применение некоторых зол, является их неоднородность, как по химическому составу, так и по дисперсности. Другим недостатком, является несгоревший уголь, оставшийся в золах. Повышенное содержание углерода в них приводит к замедлению твердения зольного бетона (за счет уменьшения скорости гидратации цемента) и может вызвать снижение его морозостойкости [5]. Также, негативным фактором является наличие опасных примесей в составе золы. Перечисленных недостатков лишена зола-уноса Рефтинской ГРЭС, полученная при сжигании Экибастузских каменных углей. Именно эта зола преимущественно использовалась в зольных технологиях, получивших распространение на территории Свердловской области.

По химическому составу зола Рефтинской ГРЭС на 90 % состоит из оксидов кремния и алюминия и является кислой (табл. 1). В сравнении с другими золами она содержит повышен-

ное количество  $\text{SiO}_2$  и минимальное количество щелочей и  $\text{SO}_3$ . Кроме того, рефтинская зола практически не содержит несгоревших частиц (углерода), а ее химический состав близок к среднему составу земной коры.

Таблица 1

Химический состав кислых зол

Месторождения углей	Содержание, мас. %						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}+\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{R}_2\text{O}$	$\Delta m_{\text{прк}}$
Требование ГОСТ 25818	$\geq 45$			$\leq 10$	$\leq 2$	$\leq 3$	$\leq 5$
Подмосковные	45,8	33,8	9,1	4,6	1,8	0,9	3,5
Кузнецкие	54,0	23,5	7,0	9,5	0,6	4,1	1,2
Канско-ачинские	31,0	13,0	17,0	5,0	-	1,0	1,0
Восточно-сибирские	71,4	11,8	4,7	3,4	0,3	-	8,2
Экибастузские*	62,0	30,0	5,0	2,0	0,1	0,7	1,0
Среднее содержание элементов в земной коре	61,2	15,4	6,6	5,7	0,1	5,0	

\* Приведен химический состав золы-уноса Рефтинской ГРЭС

По своему химическому составу рассматриваемая зола является достаточно однородной. Это, прежде всего, связано с тем, что в отличие от многих ТЭС на Рефтинской ГРЭС сжигается только экибастузский уголь. Другой причиной однородности состава рефтинской золы является высокая температура сгорания угля ( $1550-1600^\circ\text{C}$ ), при которой минеральные остатки угля плавятся и усредняются по химическому составу. Также, на постоянство состава золы влияет последовательная очистка отходящих газов, применяющаяся на Рефтинской ГРЭС.

Из-за высокой температуры сгорания Экибастузского угля получаемая зола представлена в основном стеклянными частицами практически идеальной сферической формы [3]. Размер зерен рефтинской золы составляет 30-80 мкм, т.е. сопоставим с размером портландцемента.

Зола-уноса Рефтинской ГРЭС на 60 % состоит из стекловидной фазы, а также кристаллической составляющей. Благодаря высокому содержанию стеклофазы и тонкодисперсному состоянию, зола обладает определенной активностью. Её кристаллическая составляющая включает кварц, полевые шпаты, муллит и другие минералы.

Рефтинская зола обладает пуццолановой активностью, т.е. способностью связывать при обычных температурах гидроксид кальция, образуя нерастворимые соединения. Благодаря этой особенности, появляется возможность использовать её в качестве минеральной добавки в составе цементов, а также в бетонах для связывания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образующегося при гидратации портландцемента[6]. Помимо увеличения прочности и экономии вяжущего, при введении золы

достигается снижение водоотделения и расслаиваемости бетонной смеси, повышение коррозионной стойкости и морозостойкости бетона, улучшение поверхности изделий [9].

Эффект пуццоланизации применяется также и в технологии автоклавного ячеистого бетона, где кислые золы вступают во взаимодействие с СаО извести, образуя гидратные соединения различного состава (в основном гидросиликаты кальция) [5]. При этом, отмечается, что золы за счет преимущественно аморфной структуры обладают более высокой пуццоланической активностью по сравнению с кристаллическим кварцевым песком [9]. Это позволяет добиться лучших физико-механических показателей зольного ячеистого бетона в сравнении с ячеистым бетоном на песке, в частности, более высоких показателей прочности и морозостойкости.

Таким образом, зола-уноса Рефтинской ГРЭС в отличие от других зол не содержит вредных примесей и характеризуется высокой однородностью состава. Рефтинская зола обладает повышенной пуццолановой активностью и может эффективно применяться вместо кварцевого песка при производстве автоклавного ячеистого бетона и других строительных материалов.

**Безопасна ли зола?** Этот вопрос возникает каждый раз, когда сравниваются продукты, изготовленные на золе, с аналогичной продукцией на природном материале (песок, глина и др.). Противники зольных материалов чаще всего на первый план выносят проблему их радиоактивности. Попробуем разобраться являются ли золы и изделия на их основе радиоактивными.

Радиоактивность – это способность химических элементов самопроизвольно излучать  $\alpha$ - и  $\beta$ -частицы и (или)  $\gamma$ -кванты вследствие радиоактивных превращений (радиоактивный распад, деление ядер атомов). Радионуклидом называют радиоактивный атом с данным массовым числом и атомным номером, для которого характерны спонтанные радиоактивные превращения. В настоящее время известны как естественные радионуклиды (ЕРН) (природные, существовавшие в природе изначально), так и искусственные (техногенные). К естественным радионуклидам относят три радиоактивных семейства: **урана–радия**, **тория** и **актиния**. Каждое из семейств образует цепочку радионуклидов, в которой последующий нуклид становится продуктом распада предыдущего (рис. 1). У каждого из них есть родоначальник и конечный продукт распада [2].

Радиоактивность любого изотопа характеризуется числом распадов атомов в секунду. Единица радиоактивности получила название Беккерель. Радиоактивность, отнесенную к массе вещества, называют удельной активностью радионуклида (**A**). Для оценки радиоактивности строительного материала используют удельную эффективную активность ЕРН (**A<sub>эф</sub>**), представляющую собой суммарную удельную активность ЕРН (**A**) с учетом их влияния на организм человека. В соответствии с ГОСТ 30108 **A<sub>эф</sub>** определяется по формуле

$$A_{эф} = A_{Ra} + 1,31A_{Th} + 0,085A_k,$$

где  $A_{Ra}$ ,  $A_{Th}$ ,  $A_k$  – удельная активность радия, тория, калия соответственно, Бк/кг.

Вид излучения	Нуклид	Период полураспада	Вид излучения	Нуклид	Период полураспада
α	Уран-238	4,47 млрд. лет	α	Свинец-214	26,8 минут
β	Торий-234	24,1 сут	β	Висмут-214	19,7 минут
β	Протактиний-234	17 минут	β	Полоний-214	0,000164 секунды
α	Уран-234	245 000 лет	α	Свинец-210	22,3 лет
α	Торий-230	8 000 лет	β	Висмут-210	5,01 сут
α	Радий-226	1 600 лет	β	Полоний-210	138,4 сут
α	Радон-222	3,823 сут	α	Свинец-206	Стабильный
α	Полоний-218	3,05 минут			

Рис. 1. Пример цепочки распада изотопа U-238 (семейство *урана-радия*)

Уголь всегда содержит природные радиоактивные вещества уранового, актиноуранового и ториевого рядов, а также радиоактивный изотоп  $^{40}\text{K}$  [2]. Однако, содержание этих элементов в угле меньше, чем их среднее содержание в земной коре [10]. В работе [1] сообщается, что из указанных радионуклидов калий быстро выводится из организма человека (т.е. не накапливается), поэтому его не считают опасным. Торий способен накапливаться в костях скелета и костном мозге человека и практически не выводится из организма. Период его полувыведения (уменьшение содержания на 50 % после однократного поступления) составляет десятки лет. Уран выводится заметно быстрее. Период его полувыведения составляет 450 суток.

При сгорании угля радионуклиды конденсируются на поверхности золы, вследствие этого зола становится более радиоактивной, чем уголь. Так, например, содержание урана в золе по отношению к углю увеличивается от 2,5 до 6 раз [3]. В некоторых случаях радиоактивность золы может превышать допустимые значения. В частности, при сжигании подмосковных углей образуется зола, характеризующаяся радиоактивностью более 370 Бк/кг (в отдельных пробах до 520 Бк/кг). При этом, отмечается, что не все золы одинаково радиоактивны. Например, при сжигании кузбасских углей радиоактивность получаемой золы не превышает 40 Бк/кг[2].

В работе [1] сообщается, что радиоактивность ЗШМ зависит от используемого на ТЭС топлива, так как угли разных месторождений отличаются по концентрации радионуклидов из-за геологических причин. Связано это с глубиной их залегания (чем глубже величина залегания, тем вероятнее более высокие значения радиоактивности), а также с возможным окислением углей. В природных условиях уголь довольно часто окисляется, и поэтому у него появляется способность к химическим взаимодействиям. Например, если подземные воды содержат уран, то в угле будет происходить его накопление и со временем концентрация урана повысится.

Кроме этого, на радиоактивность золы оказывает влияние степень очистки отходящих газов ТЭС. На угольных ТЭС России средняя эффективность их отчистки не превышает 95 % (в Европе 99 %) [3]. Загрязнение золы радиоактивными элементами повышается с увеличением её дисперсности [2]. Высокодисперсные частицы не улавливаются очистными системами и выбрасы-

ваются в атмосферу. В работе [11] сообщается о том, что наиболее опасные элементы, включая ртуть, концентрируются как раз в той фракции зольных частиц, которая не улавливается электрофильтрами. По этой причине не все опасные элементы из угля попадают в золу.

В табл. 2 приведена информация о радиоактивности зол, полученных при сжигании углей разных месторождений [3,12]. Показано, что зола-уноса Рефтинской ГРЭС, полученная при сжигании экибастузского угля, по сравнению с другими золами характеризуется наименьшими значениями показателей удельной активности ЕРН. Проведенное в работе [13] всестороннее изучение радиоактивности экибастузских зол с использованием радиохимических, калориметрических и  $\gamma$ -спектрометрических методов показали, что данные золы могут использоваться без ограничений при производстве строительных материалов и изделий. К такому же выводу пришли авторы работы [15]. Проведенные ими исследования показали, что рефтинская зола является экологически чистой в радиационном отношении.

Таблица 2

Результаты радиологического исследования углей разных месторождений  
и золы-уноса, получаемой при их сжигании

Месторождения углей	Удельная активность, Бк/кг						Удельная эффективная активность зола, $A_{эф}$ , Бк/кг
	$^{40}\text{K}$		$^{226}\text{Ra}$		$^{232}\text{Th}$		
	уголь	зола	уголь	зола	уголь	зола	
Интинское	152	420	15	39	18	37	123
Райчихинское	137	399	38	89	34	90	240
Нерюнгринское	67	180	38	142	35	160	365
Харанорское	61	404	24	83	19	67	204
Лучегорское	47	334	21	89	10	70	209
Экибастузское	30	141*	19	29	15	40	94

\* Приведены данные для золы-уноса Рефтинской ГРЭС

Необходимо отметить, что радиоактивностью обладают все без исключения строительные материалы, произведенные на основе природных материалов (табл. 3). Наиболее опасен в этом отношении гранит. Высокие показатели по радиоактивности имеет и глиняный кирпич. Это связано со способностью некоторых горных пород, в том числе и глин, накапливать радиоактивные вещества. При этом, в работе [3] отмечается, что радиоактивность, исходящая от строительных материалов, составляет лишь малую долю в сравнении с другими источниками (например, от радона, поступающего из грунта). Даже при увеличенной радиоактивности золы-уноса в несколько раз, относительно существующих норм, она не может оказывать заметного влияния на здоровье человека, так как «разбавляется» другими материалами. В этом случае ра-

диоактивность остается сравнимой с уровнем естественного фона при необходимом проветривании помещения.

Таблица 3

Удельная эффективная активность ЕРН  $A_{эф}$  строительных материалов

Вид строительного материала	Удельная активность $A_{эф}$ , Бк/кг
Известняк, мрамор	40-45
Гипсовый камень	43-55
Кирпич силикатный	40-66
Газозолобетон*	70-90
Портландцемент	80-120
Песок, гравий	183
Кирпич глиняный	150-350
Плитка керамическая	200-360
Гранит	150-420
Глинозем	496

\* Представлены данные газозолобетона ООО «ПСО «Теплит»

**Применение золы.** Одним из эффективных направлений применения золы-уноса является производство ячеистого бетона [5.14]. В Свердловской области строительство зданий и сооружений с применением газозолобетона активно проводится в течение последних 50 лет. Так, с 60-х годов прошлого века заводом железобетонных изделий имени Ленинского комсомола выпускались дома 141 серии, предусматривающие наружные стены в виде панелей из газозолобетона. В результате этого, половина жилищного фонда г. Екатеринбурга построена с использованием автоклавного газозолобетона на основе золы Рефтинской ГРЭС.

Безусловным лидером в производстве автоклавного газозолобетона на сегодняшний день, является производственно-строительное объединение «Теплит». Два завода объединения ежегодно перерабатывают до 250 тыс. т золы, выпуская до 500 тыс. м<sup>3</sup> мелких стеновых блоков (твинблоков).

Другим приоритетным направлением использования зол является добавка в бетоны. Кислая зола, обладающая пуццолановыми свойствами, улучшает удобоукладываемость бетонной смеси и повышает некоторые эксплуатационные свойства бетонов, о чем говорилось выше.

Несколько заводов по производству сухих смесей используют кислую золу-унос Рефтинской ГРЭС для получения строительных смесей (клей, штукатурные составы и др.). Отмечается, что с введением золы повышается прочностные характеристики, морозостойкость, улучшаются пластические свойства смесей. Предприятия по производству керамического кирпича используют ЗШМ в качестве отощающей добавки в составе шихты. При этом используется золошлаковая смесь из золоотвалов ТЭС. Кроме этого, известны технологии применения зол в дорожном строительстве [4], в производстве силикатного кирпича и портландцемента, в качестве самостоятельного медленноотвердеющего вяжущего и др. [6].



В заключение, хотелось бы отметить, что около 70 % всей электроэнергии России вырабатывается при сжигании твердого топлива - углей, горючих сланцев и торфа, в результате чего образуется около 50 млн. тонн в год ЗШМ. Уровень их использования не превышает 4 %. При этом, уже сегодня разработаны и применяются эффективные технологии, позволяющие перерабатывать ЗШМ и выпускать из них качественные и безопасные изделия, снижать экологический ущерб, наносимый природе, как за счет уменьшения вредного воздействия отвалов ЗШМ, так и за счет неиспользования природного сырья. Применение попутных продуктов от сжигания твердого топлива способствует не только экономии материальных ресурсов, но и способствует снижению вредного влияния загрязненной окружающей природной среды на жизнь и здоровье человека.

#### Литература

1. Кизильштейн Л.Я. Уголь и радиоактивность / Л.Я. Кизильштейн // Химия и жизнь, 2006. № 2. С. 24-29.
2. Гордиенко В.А. Введение в экологию / В.А. Гордиенко, К.В. Показеев, М.В. Старкова. 2009г.
3. Зырянов В.В. Зола-уноса – техногенное сырье / В.В. Зырянов, Д.В. Зырянов. М.: ИИЦ «Маска», 2009. 319 с.
4. Путилин Е.И. Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог / Е.И. Путилин, В.С. Цветков. М.: ФГУП «Союздорнии», 2003. с.
5. Иванов И.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций / И.А. Иванов. М.: Стройиздат, 1986. 136 с.
6. Волженский А.В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов / А.В. Волженский и др. М.: Стройиздат, 1984. 255с.
7. «Эколого-гигиенические аспекты оценки дозообразующих факторов облучения населения», размещенное на сайте [www.neznaniya.net](http://www.neznaniya.net).
8. Ж. Вале. Использование зольной пыли в производстве бетона. Сб. докладов межд. конф. По бетонным технологиям. С-Петербург. 2006.
9. Белякова Ж.С. Экологические, материаловедческие и технологические аспекты применения зол ТЭС в бетоне / Ж.С. Белякова, Е.Г. Величко, А.Г. Комар // Строительные материалы, 2001. № 3.
10. Зиелински Р. Радиоактивные элементы в угле и золе: содержание, формы и экологическое значение / Р. Зиелински, Р. Финкелман. 1997. По материалам сайта WWW. pubs.er.usgs.gov.
11. Ondov J.M. Emissions and particle size distributions of minor and trace elements from two western coal fired power plants equipped with coal side electrostatic precipitators.

12. Возженников Г.С. Естественная радиоактивность экибастузских углей и их зольных остатков / Г.С. Возженников, С.А. Игумнов, Ю.В. Бельшев, Е.Г. Возженников // «Изв. ВУЗов. Горный журнал», 1992ю №5. С.1-6.

13. Дубровина Н.И. Оценка естественной радиоактивности сухой золы тепловых станций в связи с использованием её в строительстве / Н.И. Дубровина, Л.И. Пискунов, Р.Г. Туруновская // Тез. докладов науч.-практ. конф. Свердловск, 1987. С. 73-75.

14. Гладких К.В. Изделия из ячеистых бетонов на основе шлаков и зол / К.В. Гладких. М.: Стройиздат, 1976. 255/