

Очистка и переработка отходов

УДК 662.613:539.16

Радіаційно-хімічна оцінка золошлакових відходів як сировини для виробництва будівельних матеріалів

Уханьова М.І.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Исследованы элементный, минералогический и радионуклидный составы золошлаковых отходов тепловых электростанций. Изучены особенности морфологии поверхности зольных и шлаковых частиц. Определено, что преобладающей пространственной формой являются конгломераты сплавленных агрегатов. Установлено высокое содержание соединений типа стеклофазы. Показано присутствие алюминатов и силикатов кальция, которые обладают гидравлической активностью. Определена эффективная удельная радиоактивность золошлаков. Показано, что золошлаки относятся к первому классу радиационной опасности.

Ключевые слова: зола, шлак, радионуклід, мінерал, гидравлическая активность.

Досліджено елементний, мінералогічний та радіонуклідний склад золошлакових відходів теплових електростанцій. Вивчено особливості морфології поверхні зольних та шлакових частинок. Виявлено, що переважною просторовою формою є конгломерати сплавлених агрегатів. Встановлено високий вміст сполук типу склофазы. Показано наявність алюмінатів та силікатів кальцію, що володіють гідравлічною активністю. Визначено ефективну питому радіоактивність золошлаків. Показано, що золошлаки відносяться до першого класу радіаційної небезпеки.

Ключові слова: зола, шлак, радіонуклід, мінерал, гідравлічна активність.

Теплові електростанції (ТЕС), розташовані по всій території України, є багатотоннажним джерелом золошлакових відходів. У відвалах ТЕС України накопичено 358,8 млн т золошлаків на площі 3170 га. Середньорічний вихід шлаків досяг 14 млн т та у зв'язку з погіршенням якості палива має тенденцію до зростання. Відвали займають значні площі, негативно впливають на навколишнє середовище. Разом з тим хімічний та мінералогічний склад зольних та шлакових відходів такий, що їх правильніше вважати збагаченою сировиною для галузі будівельних матеріалів. Зокрема, зольні відходи можуть застосовуватися як активні добавки до

цементів, дрібного заповнювача в бетонах, для виготовлення крупних пористих заповнювачів. Утилізація зол та шлаків приводить до зменшення забруднення навколишнього середовища, вона доцільна технічно й економічно [1, 2].

Зробити висновок про вірогідне застосування зол та шлаків у тій або іншій якості можна після попереднього визначення їх елементного, хімічного, мінералогічного та гранулометричного складу [3]. Важливе значення має встановлення класу радіаційної небезпеки золошлакових відходів. Це пов'язано з тим, що паливні золи та шлаки, як і відходи багатьох інших виробництв, є компонентами технологічно зміне-

ного радіаційного фону. Неконтрольоване застосування їх у виробництві будівельних матеріалів може призвести до підвищення інтенсивності гамма-випромінювання, доз зовнішнього та внутрішнього опромінення [4].

У роботі [4], присвяченій вивченню радіоактивності будівельних матеріалів, наводяться середні ефективні питомі активності для представницьких проб шлаків та зол різного походження, а також питомі активності окремих радіонуклідів. Дані про радіоактивні властивості гранулометричних фракцій шлаків практично відсутні. Необхідно дослідити кореляцію радіоактивності окремих шлакових фракцій та їх хімічного складу, оскільки непостійність складу золошлакових відходів створює певні труднощі при їх вторинному використанні. Так, по площі золовідвалу простежується виражена неоднорідність за дисперсністю частинок, їх хімічним складом та вмістом коксу [5]. Саме тому при використанні зол гідровидалення як активної добавки до цементу доцільний розгляд питання про виділення фракцій з найкращими гідравлічними властивостями. Аналогічний підхід може застосовуватися й до шлакових відходів.

Мета роботи — виявлення фракції золошлакових відходів ТЕС, що забезпечує їх ефективне застосування як компоненту легких бетонів.

Нами були досліджені золошлакові відходи Слав'янської ТЕС (Донецька обл.), Зміївської ГРЕС та Есхарівської ГРЕС-2 (Харківська обл.). Представницькі проби відбиралися відповідно до правил, викладених у рекомендаціях [6]. Розсіювання золошлакових проб на гранулометричні фракції проводилося за допомогою набору сит. Для золошлакової проби Слав'янської ТЕС виділені такі фракції, мм: III — 10–20; II — 5–10; I < 5. Оскільки гранулометричний склад зол змінюється у широких межах, а максимальний розмір зольних частинок обмежений 0,2 мм [5], то всі зольні частинки перейшли у найдрібнішу фракцію (I), дві інші фракції вміщують шлакові частинки.

Методами дослідження золошлаків були хімічний, петрографічний, електронно-зондовий мікроаналіз, рентгенофазовий та гамма-спектрометричний аналіз. Рентгенівський мікроаналіз золошлакових відходів Слав'янської ТЕС надав уявлення про елементний склад окремих фракцій I–III (табл.1). До фракції I входить вуглець на відміну від крупніших фракцій шлаку, що не мають органічної компоненти. Далі за убаванням входять кремній, алюміній, залізо. Оскільки більшість елементів присутні у вигляді оксидів, то вміст кисню найбільший.

Таблиця 1. Результати рентгенівського мікроаналізу фракцій золошлакових відходів Слав'янської ТЕС

Елемент, % (мас.)	< 5 мм (I)	5–10 мм (II)	10–20 мм (III)
C	28,92	0,00	0,00
O	48,86	63,87	56,75
Na	0,43	0,96	0,79
Mg	0,45	1,27	0,94
Al	4,72	8,80	12,19
OSi	9,46	17,70	19,96
S	0,27	0,10	0,35
K	1,18	1,37	2,26
Ca	1,40	2,10	1,34
Ti	0,28	0,23	0,48
Fe	3,92	3,59	4,94

Морфологічні особливості поверхні шлакових та зольних частинок вивчено за допомогою метода електронно-зондового мікроаналізу (EPMA) на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV із системою рентгенівського мікроаналізу INCA. Збільшення поверхні зразків знаходилося у межах 200–3000.

Превалуючою просторовою формою є конгломерати сплавлених між собою по контактах агрегатів (рис.1,а). Початковим матеріалом для утворення конгломератів є мікрочастинки пали-

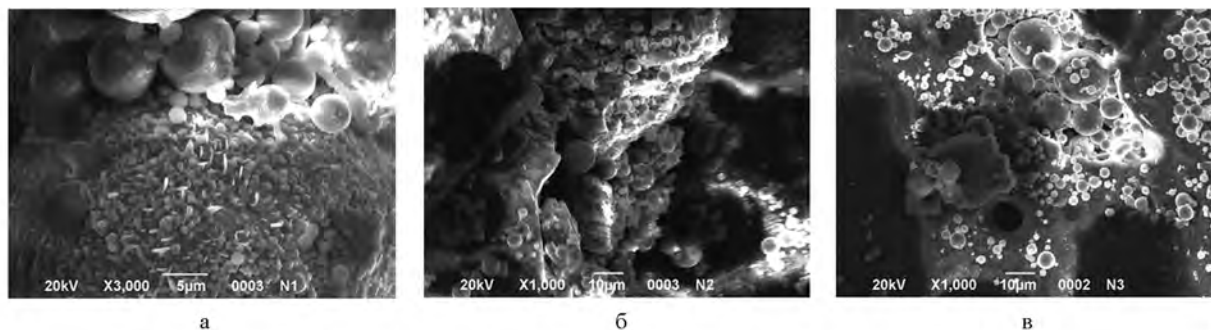


Рис.1. Мікрофотографії поверхні частинок золошлаку Слав'янської ТЕС фракцій I (а, $\times 3000$), II (б, $\times 1000$); III (в, $\times 1000$).

Таблиця 2. Результати елементного аналізу золашлаку Зміївської ГРЕС, % (мас.)

Елемент	Зола	Шлак	Зола винесення	Елемент	Зола	Шлак	Зола винесення
Al	12,7	12,7	12,5	Ti	0,91	0,76	0,86
Si	19,8	23,4	18,7	Ca	1,5	2,0	1,44
Mg	0,66	0,88	0,64	S	0,58	–	0,58
K	5,6	4,2	4,8	Sn	5,3	1,6	3,4
Fe	10,4	9,1	15,0	Na	1,1	1,3	1,2

Примітка. С, О – все інше.

ва, що містять мінеральні та органічні складові. Полідисперсні органо-мінеральні агрегати містять частинки золи сферодальної форми різної величини, перемішані з вуглецевими включеннями. Агрегати утворюються внаслідок сплавлення зерен золи з поверхнею вуглецевих частинок при високій температурі. Проте коксовий залишок різного ступеня метаморфізму є стабільним у процесі окислення. Наявність органо-мінеральних агрегатів у даній фракції погіршує якість золи з погляду її використання в бетонах [5].

Фракція II включає мінеральні агреговані частинки. Мікроелементний аналіз показав повну відсутність органічних компонентів. У порівнянні з фракцією I вміст кремнію зріс у 1,87 рази, алюмінію – у 1,86 рази, вміст заліза майже не змінився.

Превалуюча просторова форма – гроноподібні агрегати, що спеклися, з напівоплавленою зовнішньою оболонкою, котрі утворилися в результаті незавершеного процесу зовнішнього оплавлення. На рис.1,б добре видна склоподібна фаза, на поверхні її у порожнинах якої знаходяться спечені зольні сфероліти. Склоподібні частинки мають щільну будову, без пір, що зумовлено режимом охолодження.

Результати рентгенівського мікроаналізу фракції III свідчать про відсутність у ній органічної складової. Після кисню найбільший ваговий відсоток мають кремній, алюміній, залізо, калій. У порівнянні з фракцією II вміст кремнію зріс у 1,13 рази, алюмінію – у 1,39, заліза – у 1,38, калію – у 1,65. K₂O є небажаним компонентом у золах, якщо розглядати їх з позицій застосування у будівельних матеріалах.

Просторова структура шлакових частинок представлена осклованими агрегатами, заповненими всередині спеченими кульками золи різного розміру (рис.1,в). Агрегати мають довільну форму з нерівною оплавленою поверхнею, що має безліч тріщин та розривів. Найчастіше подібні агрегати зустрічаються у низькодисперсних фракціях золи, що й спостерігається у даному випадку. Таким чином, агрегати фракцій

II та III є золашлаковими утвореннями, що спеклися, з широким варіюванням розміру зольних частинок.

Порівняння результатів елементного аналізу з аналогічними результатами для зол та шлаків Зміївської ГРЕС (табл.2) показує, що для золи цієї ГРЕС вміст алюмінію в 2,7 рази вищий, ніж для фракції I Слав'янської ТЕС, що має всі зольні частинки (див. табл.1). Перевищення вмісту кремнію також складає 2,1 рази; заліза – 2,65; натрію – 2,56; калію – 4,75; титану – 3,25; сірки – 2,1. За вмістом кальцію та магнію золи цих станцій наближені одна до одної. Зола Зміївської ГРЕС додатково містить олово. З перерахованих елементів шкідливий вплив при використанні золи як компоненту бетону здійснюють калій, натрій, магній та сірка.

Таким чином, за вмістом даних елементів золі Слав'янської ТЕС надається перевага при виготовленні золобетонів. Однак вона містить меншу кількість алюмінію, який може входити до гідралічноактивних сполук. Оксид заліза (III) обумовлює значення модуля плавкості золи, її адсорбційні властивості як показник мікропористості. Можна припустити, що для золи Зміївської ГРЕС ці показники будуть вищі. Проте без знання мінерального складу зол неможливо точніше зіставити їх гідралічну та сорбційну активність.

Щодо шлакових складових можна відзначити перевищення вмісту таких елементів для шлаку Зміївської ГРЕС у порівнянні зі шлаковими фракціями Слав'янської ТЕС: калію в 1,85–3,10, заліза в 1,84–2,53, титану в 1,58–3,30 рази. Вміст лужноземельних елементів практично однаковий. Зміївський шлак не містить сірки, але відрізняється наявністю олова.

Таблиця 3. Результати хімічного аналізу золашлаку, % (мас.)

Оксид, показник	Зола Слав'янської ТЕС, фракції			Шлак Есхарівської ГРЕС-2
	I	II	III	
SiO ₂	54,3	58,4	58,4	63,8
Al ₂ O ₃	21,3	24,4	25,9	18,5
Fe ₂ O ₃	11,3	11,5	9,36	10,7
CaO	2,79	2,79	3,86	3,6
MgO	1,33	1,20	0,82	1,13
Δm _{прк}	4,65	приріст	0,63	приріст
Mn	0,186	0,173	0,157	0,174
Mo	0,054	0,048	0,055	0,057
Ma	0,39	0,42	0,44	0,29

Примітка. Δm_{прк} – втрати при прожарюванні.

Результати хімічного аналізу (табл.3), згідно з ДСТУ 3305.2-96, показують, що основним оксидом у складі зол та шлаків Слав'янської ТЕС та Есхарівської ГРЕС-2 є SiO_2 . Потім за зменшенням кількісного внеску розміщуються Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO . При укрупненні фракцій збільшується кількісний внесок SiO_2 (на 7 %), Al_2O_3 (на 17,7 %), CaO (на 27,7 %). Одночасно зменшується внесок оксидів Fe_2O_3 (на 18,6 %), MgO (на 38,3 %).

Властивості золошлаків можна охарактеризувати за допомогою системи модулів. Тому було розраховано модулі плавкості Мп, основності Мо та активності Ма (див. табл.3) за формулами [3]:

$$M_p = (\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) : (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3); \quad (1)$$

$$M_o = (\text{CaO} + \text{MgO}) : (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3); \quad (2)$$

$$M_a = (\text{Al}_2\text{O}_3) : (\text{SiO}_2). \quad (3)$$

У роботі [5] вказується, що зі зниженням Мп підвищується температура плавлення золи та зменшується її мікропористість. Причому адсорбційна активність та мікропористість зол значно більше залежать від Мп, ніж шлакових частинок. Для Мп золи 0,157–0,186 адсорбційна ємність зольних частинок складатиме 6,5–7,0 мг-екв/100 г, кількість пористих частинок – 18–19 %.

При використанні зол ТЕС у легких бетонах необхідно враховувати їх водонасичення, особливо при використанні в опорних конструкціях. При повному водонасиченні коефіцієнт теплопровідності бетону може збільшитися в 5–10 разів у порівнянні з сухим бетоном [5]. Тобто падіння Мп сприятиме меншому водона-

сиченню легких бетонів. Отже, серед досліджених фракцій придатнішими для використання в бетонах є фракції II та III. При цьому підвищення активності шлаку може досягатися шляхом подрібнення.

Порівняння з даними для шлаку Есхарівської ГРЕС-2 показує, що значення Мп шлаку близьке до такого для фракції II Слав'янської ТЕС. Разом з тим за оксидним складом є деякі відмінності: істотно збільшений масовий внесок SiO_2 та знижений внесок Al_2O_3 у порівнянні зі шлаковими фракціями Слав'янської ТЕС. Для інших оксидів їх масовий внесок укладається в однакові інтервали.

Встановлено, що чим більше Мо та Ма (див. табл.3), тим вище хімічна активність та сильніше виражені гідралічні властивості золошлаків, тому легше йде процес гідратації зольного скла у лужному та сульфатно-лужному середовищах. У нейтральному середовищі зольне скло стійке. На гідралічну активність кальцієво-алюмосилікатного скла у золі позитивно впливають домішки оксидів магнію, заліза та деяких інших елементів.

За значенням модулів основності й активності, а також за хімічним складом усі досліджені фракції золошлаків відносяться до групи надкислих паливних шлаків [7]. При цьому найбільший вміст гідралічно активних мінералів спостерігається для фракції III Слав'янської ТЕС, яка може застосовуватися як в'язучий компонент сировинної суміші та як наповнювач у бетонах.

Вимірювання кислотності плівкового шару води на поверхні твердих частинок показало, що частинки фракцій < 5 мм та 5–10 мм мають кислотну реакцію: рН відповідно складає 4,47 та 4,22.

Для частинок фракції 10–20 мм плівкова поверхнева вода майже нейтральна, значення рН 5,82 близьке до такого для дистильованої води.

Хімічний склад золи поза сукупністю з іншими показниками такими, як мінералогічний склад, не може об'єктивно охарактеризувати даний матеріал. У зв'язку з цим було проведено петрографічне дослідження золошлаків. Зразки золошлакових відходів Слав'янської ТЕС та Есхарівської ГРЕС-2 досліджувалися за допомогою поляризаційного мікроскопа МІН-8 у світлі, що проходить, а саме: у прозорих шліфах та імерсійних препара-

Таблиця 4. Результати петрографічного дослідження фракцій золошлакових відходів, %

Мінерал, фаза	Фракції золи Слав'янської ТЕС			Шлак Есхарівської ГРЕС-2
	I	II	III	
Склофаза	55–60	65–70	60–65	70–75
Вуглиста речовина	15	сліди	сліди	сліди
Муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	5–15	15–20	20–25	10–15
Піроксени (силікати Ca, Mg, Fe)	2–3	3–5	2–4	2–3
Магнетит Fe_3O_4	5–7	3–5	5–7	5–7
Гематит Fe_2O_3	до 1	до 1	до 1	до 1
Сульфід Fe (FeS , FeS_2)	до 1	до 1	до 1	до 1
Кальцит CaCO_3	3–5	2–4	1–3	1–3
Кварц SiO_2	2–3	1–2	1–3	1–3
Кристобаліт, метакристобаліт SiO_2	до 1	до 1	до 1	до 1
Польові шпати	сліди	сліди	сліди	сліди
Акцесорні мінерали (рутил, циркон, турмалін)	1	до 1	до 1	до 1

тах [8]. Результати петрографічного дослідження наведено в табл.4.

При візуальному обстеженні встановлено, що фракція I Слав'янської ТЕС є тонкозернистим порошком темного (коричнево-сірого) кольору. У ньому розрізняються кутковаті уламки ізометричної та неправильної форми темно-сірого, бурого (до чорного) кольору зі скляним блиском, розміром до 3–5 мм.

Дослідження під мікроскопом імерсійного препарату, виготовленого зі зразка даної фракції, показало, що фракція I на 30–50 % складається зі сферичних утворень розміром від ≤ 2 до 365 мкм. Переважаючий розмір 12–150 мкм. Частина сфер безбарвна, ізотропна. Показник світлопереломлювання N змінюється від 1,48 до 1,52. Сфери складаються із силікатного скла (основа SiO_2) змінного складу з невеликою кількістю Al_2O_3 та лугів. В окремих сферах у склі виявлена кристалізація голчатого муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) довжиною 20–40 мкм.

Частина сфер має світло-жовтувате та жовтувато-зеленувате забарвлення (до зеленувато-бурого та бурого). Зміна забарвлення до зеленувато-бурого супроводжується збільшенням N від 1,52 до 1,64 та обумовлена збільшенням у складі склофази кількості оксидів заліза, кальцію та магнію. В окремих забарвлених сферах спостерігається кристалізація муліту та піроксенів у вигляді зеленуватих призм до 20 мкм у довжину (рис.2).

У невеликій кількості спостерігаються сфери темні, непрозорі. Частина з них магнітна, що, ймовірно, пов'язано зі збільшенням вмісту оксидів заліза у складі мінералів магнетиту Fe_3O_4 , частково FeO та Fe , а також сульфідів заліза FeS та FeS_2 . Одиначні червонувато-бурі сфери складаються з гематиту Fe_2O_3 .

Окрім сферичних утворень, спостерігаються кутковаті уламки вуглецевої (вуглистої) речовини розміром 20–530 мкм. У невеликій кількості спостерігаються неправильної форми, кутковаті, ізометричні зерна розміром до 100 мкм: кварцу,

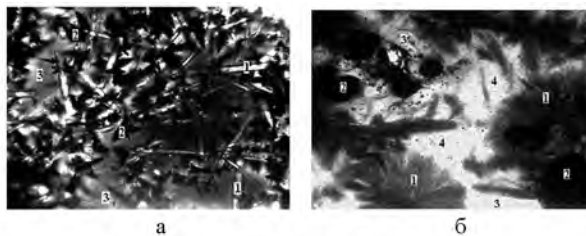


Рис.2. Мікрофотографії кристалічних включень у склофазі: а – ділянка скла з кристалізацією муліту та магнетиту: 1 – голчаті кристали муліту; 2 – дендритні виділення магнетиту; 3 – скло; б – кристалізація піроксенів у склі: 1 – піроксени; 2 – сфери магнетиту або Fe; 3 – кварц; 4 – скло.

а в облямівках та по тріщинах – метакристобаліту, магнетиту, гематиту, одиничні зерна польових шпатів, рутилу TiO_2 , циркону $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, баделіту ZrO_2 та інших акцесорних мінералів. Присутній також кальцит CaCO_3 у вигляді окремих зерен розміром до 80 мкм та тонкозернистих агрегатів розміром до 80 мкм, що складаються з кристалів розміром до 4–20 мкм.

Основну масу фракції II складають кутковаті уламки ізометричної та неправильної форми темно-сірого й бурого (до чорного) кольору зі скляним блиском та матові. Уламки розміром 5–10 мм пористі, а уламки до 20–10 мм без пір. В окремих уламків забарвлення жовтувато-зеленувате.

Дослідження під мікроскопом прозорого шліфа показало, що основна маса проби складається зі склофази безбарвної ($N = 1,525\text{--}1,54$), жовтувато-зеленуватої та бурої ($N = 1,54\text{--}1,55$), у деяких уламках $N = 1,64$.

У деяких безбарвних та забарвлених уламках у склі спостерігається кристалізація муліту з утворенням подовжених призм розміром до 120 мкм, рідко до 200 мкм. Місцями кристалізація приводить до утворення суцільної сітки. В одиничних випадках спостерігається кристалізація кристобаліту з утворенням ізометричних, слабоанізотропних кристалів розміром 4–12 мкм.

Склофаза є неоднорідною. У забарвленому склі ділянками спостерігаються волокнисті, радіально променисті виділення піроксенів до 200 мкм у довжину. Відмічені такі включення: кварцу розміром до 80 мкм у плівках кристобаліту; магнетиту до 500 мкм; сферичні, аналогічні описаним вище, розміром 20–80 мкм безбарвні та забарвлені аж до чорних (магнетит). Сфери складають близько 10 %.

Уламки фракції III схожі на уламки фракції II, але відрізняються більшим розміром – до 30–20 мм. Дослідження під мікроскопом прозорого шліфа показує, що основну масу проби складає скло, іноді смугастої структури зі смугами світлими, жовтуватими, буруватими та бурими. Показник світлопереломлювання безбарвного скла $N =$ від 1,525 до 1,54, бурого та зеленуватого – від 1,54 до 1,55. У порівнянні з фракцією II спостерігається зменшення кількості забарвленого скла.

У склі спостерігається кристалізація муліту з утворенням голок розміром до 80 мкм, рідко до 200×8 мкм; магнетиту з утворенням дендритів, скелетної форми виділень, зростків розміром 12–40 мкм, іноді спільно з мулітом (див. рис.2). На ділянках із кристалізацією скло світліше. У склі спостерігаються включення квар-

цу в плівках метакристобаліту розміром 40–80 мкм, максимум до 100 мкм; сфер безбарвних та забарвлених до темних магнітних розміром до 100 мкм. Кількість сфер до 10 %.

Шлак Есхарівської ГРЕС-2 є уламками чорного кольору зі скляним блиском. Дослідження прозорого шліфа під мікроскопом показало, що він схожий на фракцію III золошлаку Слав'янської ТЕС. Основна маса є склом від безбарвного ($N = 1,525-1,535$) до жовтуватого, зеленувато-бурого та бурого ($N = 1,535-1,552$). Рідко спостерігається смугаста структура скла. У порівнянні з дослідженими крупними фракціями золошлаку Слав'янської ТЕС спостерігається підвищена кількість забарвленої склофази.

У склі спостерігаються такі виділення: магнетиту у вигляді дендритів або скелетних форм; рідко скупчення зерен неправильної форми до 0,25 мм магнетиту та одиничних включень металевого заліза округлої форми до 0,5–1,0 мм; голчатих кристалів муліту довжиною до 100 мкм, часто спільно з виділеннями магнетиту; рідко включення зерен кварцу розміром до 80 мкм у плівках метакристобаліту, акцесорних мінералів, кальциту; включення сфер безбарвних та забарвлених до темних магнітних розміром до 150 мкм (5–10 %).

Згідно класифікації склоподібних компонентів, запропонованої у [9], безбарвне скло з кулястими частинками з показником світлопереломлювання $N = 1,525-1,635$ відноситься до скла А. У золах його вміст зазвичай складає 3–50 %. Імовірно його можна рахувати мелілітом ($C_2AS + C_2MS_2$) або геленітом (C_2AS) у склоподібній формі. У досліджених фракціях дане скло є основним.

Збільшення N до 1,634–1,7 свідчить про підвищення вмісту мінералів системи С–F–S. Дане скло жовтуватого кольору класифікується як скло В. Його вміст зростає зі збільшенням у золі кількості С, F та складає 1–30 %. Значення $N = 1,64$ зареєстроване для фракцій I та II (у вигляді одиничних уламків). В основному зміна кольору скла до відтінків, характерних

для скла В, не супроводжувалася істотним збільшенням N , що вказує на низький вміст мінералів системи С–F–S. Побічно це підтверджують дані табл.4.

Скло С буре та темно-буре з високими показниками $N = 1,7-1,734$ міститься в золах у невеликих кількостях. У досліджених фракціях реєструвалося скло бурого кольору, але з меншими значеннями N .

Скло D чорного кольору з металевим блиском містить в основному магнетит у склоподібній формі. Воно має магнітні властивостями та характеризується високими значеннями N . Його кількість складає 0,5–8,0 %. У всіх досліджених фракціях відмічалася присутність магнітних частинок темного кольору.

Серед досліджених зразків найвищий вміст склофази встановлено для шлаку Есхарівської ГРЕС-2, що свідчить про його високу потенційну здібність до гідратації (передбачається попереднє подрібнення).

Для визначення мінералогічного складу золошлаків Слав'янської ТЕС був зроблений рентгенофазовий аналіз [10] на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні з графітовим монохроматором. Використана кювета з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1$ см³ для реєстрації дифрактограм. Повнопрофільні дифрактограми виміряні в інтервалі кутів $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$ з кроком $0,02^\circ$ та часом накопичення 15 с у кожній точці. Дослідження золошлакових відходів Зміївської ГРЕС виконане в інтервалі кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ (випромінювання $CuK\alpha$, горизонтальна розходимість первинного пучка 1°). Первинний пошук фаз зроблений за картокою PDF-1 [11], після чого був здійснений розрахунок рентгенограм за методом Рітвельда з використанням програми FullProf [12].

Отримані рентгенограми фракцій золошлакових відходів Слав'янської ТЕС підтвердили, що всі три фракції складаються в основному зі склоподібних матеріалів. Вони не мають кристалічної структури, тому детальний аналіз фаз неможливий. На рис.3 видно, що на хвилястому фоні рентгенограми помітні окремі лінії. Вони не ідентичні на всіх трьох рентгенограмах, та на підставі даних картотеки можна припустити, що це скло містить деяку кількість фаз, що закристалізувалися. Для фракції I це фази кварцу SiO_2 , магнетиту Fe_2O_3 , не виключаються $MgCl_2$ та $CaSO_4$, а також складний алюмосилікат $(Ca,Na)_2(Fe,Mg,Ti)_6(SiAl)_6O_{20}$, який, імовірно, можна розглядати як сплав кількох видів скла. Для фракції II знайдено фази корунду Al_2O_3 , подвійного

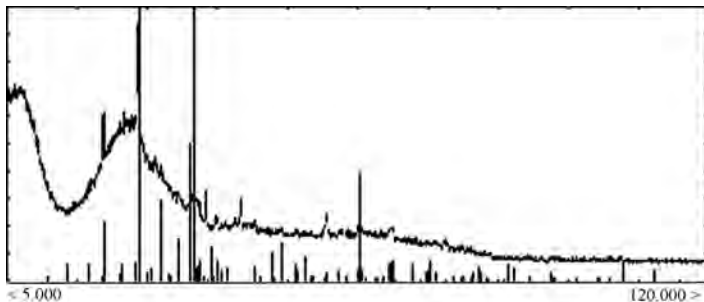


Рис.3. Загальний вид рентгенограм золошлаку Слав'янської ТЕС.

алюміната кальцію $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, алюмосиліката магнію $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Фракція III містить фази муліту $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, силіциду заліза FeSi , NaFe_2O_3 , Al_2O_3 , Fe.

Фракції I та II містять сполуки заліза та само залізо. Вони обумовлюють підвищення щільності фракції та магнітну складову частинок. Оксиди заліза є плавнями для мінеральної частини, тому їх присутність приводить до укрупнення частинок. Ще однією властивістю оксидів заліза є значне зниження гідравлічної активності частинок розплаву. При цьому вони можуть служити каталізаторами реакцій силікаутворення при використанні фракцій золошлаку як активної добавки до цементу.

Відмінною рисою мінерального складу кристалічної фази фракції II є присутність подвійного алюмінату кальцію CA_2 . Даний мінерал гідравлічно активний, продукт його тверднення проявляє підвищену стійкість до дії багатьох агресивних середовищ. Він є головним мінеральним компонентом глиноземистого цементу. Проте для того, щоб вирішити питання про використання фракції II як активної добавки в золопортландцементі, необхідно знати не тільки якісний склад мінералів, але й їх кількісне співвідношення. Відмічено, що здібність склоподібної фази до гідратації та гідролізу пояснюється рихлою субмікроструктурою та відносно високою проникністю аморфітів, обумовленою порожнечами між іонними угрупованнями.

Можливість використання шлаків ТЕС як штучного заповнювача бетонів не оспорується. У даному випадку термічно та механічно роздроблені зерна неправильної форми можуть бути основним заповнювачем, частково замінювати щебінь (20–60 %), використовуватися для

поліпшення гранулометрії дрібних пісків. Гранулометрія шлаків дуже важлива, особливо при їх використанні як основного заповнювача.

Мінералогічний склад золошлакових відходів Зміївської ГРЕС дещо відрізняється від такого для Слав'янської ТЕС. Для золи характерна присутність кварцу SiO_2 , силіманіту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, трьохкальцієвого алюмінату $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, магеміту та гематиту Fe_2O_3 , не виключається графіт С.

Зола винесення містить кварц SiO_2 , кальцієвий алюмінат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, трьохкальцієвий алюмінат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, не виключаються магеміт Fe_2O_3 , фаза змінного складу $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_2\text{O}_6$, стишовіт SiO_2 та вуглець С. Склад зол Зміївської ГРЕС можна порівняти зі складом фракції I Слав'янської ТЕС, яка також включає зольні частинки. Спільними мінералами є кварц та магеміт. Дрібна фракція Слав'янської ТЕС не містить силіманіту та кальцієвих алюмінатів.

Шлак Зміївської ГРЕС містить фази SiC , $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, FeSi , Fe_3C , у кількості слідів допускаються $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$ та сплав (Fe, Si, C). Вміст кварцу в зразках відходів Зміївської ГРЕС не перевищує декількох масових відсотків, вміст решти речовин у декілька разів менше. Загальною фазою зі шлаком Слав'янської ТЕС є FeSi .

Однак рентгенофазовий аналіз не надає даних щодо вмісту природних радіонуклідів (ПРН) у досліджених зразках. Тому було проведено гамма-спектрометричний аналіз паливних відходів.

Гамма-спектрометричний аналіз проводився на скінтіляційному гамма-спектрометрі СЕГ-001 «АКП-С», вимірюваний діапазон енергій γ -випромінювання якого складає 50–3000 кеВ. Досліджувана проба поміщалася у вимірювальну судину Марі-неллі об'ємом 1 л. Час вимірювання активності ПРН в середньому складав 2 год. Границя допустимої основної похибки вимірювання активності для геометрії «Марі-неллі» ($P = 0,95$) не більше 25 %. Для обробки результатів вимірювань використовувалося програмне забезпечення Akwin. Результати гамма-спектрометричного аналізу золошлакових відходів Слав'янської ТЕС, Есхарівської ГРЕС-2 та Зміївської ГРЕС наведено в табл.5.

Таблиця 5. Результати гамма-спектрометричного аналізу золошлакових відходів

Гранулометрична фракція	$C_{\text{эф}}$, Бк/кг	$C_{\text{сум}}$, Бк/кг	C_i , Бк/кг (% внеску)		
			40K	226Ra	232Th
Слав'янська ТЕС					
Представницька проба	259 ± 25,3	956	785 (82,2 %)	101,0 (10,6 %)	69,5 (7,3 %)
Фракція I	237 ± 25,8	897	745 (83 %)	83,4 (9,3 %)	68,6 (7,6 %)
Фракція II	269 ± 27,8	984	807 (82 %)	104 (10,6 %)	72,9 (7,4 %)
Фракція III	264 ± 27,3	966	792 (82 %)	100 (10,4 %)	73,5 (7,6 %)
Есхарівська ГРЕС-2					
Зола	238 ± 25,8	845	686 (81,1 %)	95,0 (11,2 %)	64,4 (7,6 %)
Золошлак	244 ± 24,9	894	732 (81,9 %)	97,8 (10,9 %)	64,0 (7,2 %)
Шлак	236 ± 26,0	902	750 (83,1 %)	89,5 (9,9 %)	62,8 (7,0 %)
Зміївська ГРЕС					
Золошлак	254 ± 26,6	930	761 (81,9 %)	101 (10,9 %)	67,3 (7,2 %)

Усі досліджені фракції золошлаків мають у своєму складі двох представників радіоактивних родин ^{226}Ra та ^{232}Th (α , γ -випромінювачі), а також ^{40}K (β , γ -випромінювач), що не належить до радіоактивних рядів. Основний внесок у сумарну активність (більше 80 %) вносить ізотоп ^{40}K .

Згідно величині ефективної питомої активності ($C_{\text{еф}}$) досліджені золошлаки, як і їх окремі фракції, відносяться до I класу радіаційної небезпеки, для якого $C_{\text{еф}}$ не перевищує 370 Бк/кг [13]. Подібні матеріали можуть використовуватися в будівництві без обмеження. Не можуть існувати обмеження щодо використання в будівництві й окремих гранулометричних фракцій золошлаків. Це пов'язано з тим, що питома ефективна радіоактивність окремих фракцій золошлаків Слав'янської ТЕС та відходів Есхарівської ГРЕС-2 та Зміївської ГРЕС майже не відрізняється між собою, як і внесок окремих ПРН у неї.

Досліджені золи та шлаки мають підвищену (у порівнянні з середнім значенням для будівельних матеріалів по Україні 106 Бк/кг та СНД 93 Бк/кг) питому активність ПРН, проте діапазон її варіації значно вужчий, ніж для будматеріалів [4]. Разом з тим величина $C_{\text{еф}}$ досліджених золошлакових відходів перевищує середню $C_{\text{еф}}$ для паливних шлаків (194 Бк/кг) та зол (204 Бк/кг) по СНД, проте нижче аналогічної величини для золошлаку Придніпровської ГРЕС (366 Бк/кг) та Криворізької ГРЕС (352 Бк/кг). Застосування матеріалів з підвищеною активністю призводить до зростання γ -фону у жилих приміщеннях.

Деяке побоювання викликає досить висока питома активність ^{226}Ra , що обумовлює появу радіонуклідів радону. При використанні золошлакових відходів у виробництві будівельних матеріалів необхідно враховувати радонову небезпеку, оскільки ізотопи радону та їх дочірні продукти розпаду обумовлюють приблизно на 60–70 % величину ефективної дози опромінення людини. Висока радіотоксичність ізотопів ^{222}Rn пояснюється тим, що їх розпад супроводжується високоенергетичним 100 %-м α -випромінюванням [4].

Таким чином, спираючись на отримані результати, можна зробити висновок, що для зниження γ -випромінювання будівельних матеріалів, виготовлених із включенням паливних зол та шлаків, необхідний обов'язково попередній радіаційний контроль використовуваних відходів та суворе їх дозування. Вибір фракції зі значним вмістом мінералів із високою гідравлі-

чною активністю ґрунтується на вивченні однорідності фракцій зол та шлаків за хімічним, мінералогічним складом та морфологією поверхні. Висока активність золошлаків, як правило, обумовлена наявністю сполук типу склофази.

Перспектива подальших досліджень у даному напрямку полягає у вивченні радонових характеристик золошлакових відходів та будівельних матеріалів на їх основі, у прогнозуванні доз зовнішнього опромінення людини внаслідок γ -випромінювання природних радіонуклідів будівельних матеріалів та внутрішнього опромінення внаслідок інгаляційного надходження ізотопів радону.

Список літератури

1. Элинзон М.П., Васильков С.Г. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов. — М. : Стройиздат, 1980. — 223 с.
2. Сергеев А.М. Использование в строительстве отходов энергетической промышленности. — Киев : Будивельник, 1984. — 120 с.
3. Гладких К.В. Изделия из ячеистых бетонов на основе шлаков и зол. — М. : Стройиздат, 1976. — 255 с.
4. Крисюк Э.М. Радиационный фон помещений. — М. : Энергоатомиздат, 1989. — 120 с.
5. Иванов И.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций. — М. : Стройиздат, 1986. — 136 с.
6. Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве СССР. — Киев, 1987. — 21 с.
7. Гольдштейн Л.Я. Комплексные способы производства цемента. — Л. : Стройиздат, 1985. — 160 с.
8. Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. — М. : Недра, 1965. — 306 с.
9. Кокубу М., Ямада Д. Зола и зольные цементы // VI Международный конгресс по химии цемента. — М. : Стройиздат, 1974. — 234 с.
10. Бокій Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1964. — Т. 1.
11. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
12. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
13. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. — Киев, 1998. — 159 с.

Надійшла до редакції 05.05.09

Radiochemical Estimation of Ash-and-Slag Waste Products as Raw for Building Materials Manufacture

Ukhaneva M.I.

Kharkov National Automobile and Highway University

The elemental, mineralogical and radionuclide composition of fuel ash-and-slag wastes of thermal power stations is investigated. The characteristic of surface morphology of ash and slag particles are explored. It is determined that conglomerates of melted aggregates are the predominating space form. The high content of such components as glass-phase is determined. Calcium aluminates and silicates presence which possess hydraulic activity is displayed. The effective specific radioactivity of ash-and-slag is determined. It is exhibited that the ash-and-slag are concerned to the first class of radiation danger.

Key words: ash, slag, radioactive nuclide, mineral, hydraulic activity.

Received May 5, 2009

УДК 662.613

Термическая переработка твердых бытовых отходов : Технологические схемы и тенденции развития

Жук Г.В., Бондаренко Б.И., Ивачкин Я.А.

Институт газа НАН Украины, Киев

Проведен анализ существующих методов обращения с твердыми бытовыми отходами, в том числе термической переработки с производством энергии. Указаны достоинства и недостатки прямого сжигания отходов, их пиролиза и газификации. Предложен способ газификации твердых бытовых отходов в шахтной печи. Проведен оценочный расчет параметров образующегося синтез-газа.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, альтернативное топливо, термическая переработка, печь, газификация, пиролиз, термодинамика.

Проведено аналіз існуючих методів поводження з твердими побутовими відходами, у тому числі термічної переробки з виробництвом енергії. Вказано переваги та недоліки прямого спалювання відходів, їхнього піролізу та газифікації. Запропоновано спосіб газифікації твердих побутових відходів у шахтній печі. Проведено оціночний розрахунок параметрів синтез-газу, що утворюється.

Ключові слова: тверді побутові відходи, альтернативне паливо, термічна переробка, піч, газифікація, піроліз, термодинаміка.

Проблема управления потоком твердых бытовых отходов (ТБО) сегодня актуальна для Украины как никогда. На полигонах ТБО и стихийных свалках уже накоплено 200 млн т отходов и ежегодно образуется еще 12 млн т. Существует несколько путей обращения с ТБО. Общеизвестной является следующая их градация по степени предпочтительности с точки зрения экологии: безотходное производство → вторичное использование отходов → биологическая переработка → термическая переработка (или «отходы — в энергию» (ОВЭ)) → захоро-

нение на полигонах [1]. Такое разделение является условным, но отражает тенденцию перехода от наименее приемлемого (захоронение) к наиболее приемлемому (безотходное производство, так называемый вариант ZERO).

Термин «безотходное производство» означает, что в процессе производства и потребления товара не образуется отходов, либо отходы вовлекаются в производственный цикл без предварительной подготовки, либо товар используется циклически. Вариант безотходного производства является идеальным, его реализа-