

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ УТТ-3000 В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ ДЛЯ ИЗВЕСТКОВАНИЯ КИСЛЫХ ПОЧВ

INVESTIGATION ON AGRICULTURAL USING OF OIL SHALE ASH FROM THE UNIT SHC-3000 FOR LIMING ACID SOILS

Т. Е. ФИЛИПОВА

Всероссийский научно-
исследовательский институт
сельскохозяйственного использования
мелиоративных земель (ВНИИМЗ)
171330 Россия
г. Тверь, п/о Эммаус

T. PHILIPOVA

All-Russian Scientific Research
Institute of Agricultural Utilization
of Land Reclamation
PB Emmaus, Tver
171330 Russia

Г. П. СТЕЛЬМАХ

Ю. Н. КОБЗЕВ

Энергетический институт
им. Г. М. Кржижановского (ЭНИН)
Ленинский пр. 19, Москва
117927 Россия

G. STELMAKH

Y. KOBZEV

G. M. Krzhizhanovsky Power
Engineering Institute (ENIN)
19 Lenin Av., Moscow
117927 Russia

Investigations on physical, chemical and mechanical properties of the new type of oil shale ash – the ash from the solid heat carrier unit SHC-3000 – were carried out in 1970-1999 at different scientific-research institutes of Russia and Baltic states. The technology of ash discharge, storage, transportation, transferring, and application in the soil by motor lorries was developed. The efficiency of oil shale ash application was studied for different crops and crop rotations. The possibility of using agricultural products produced on lime-pretreated soils as forage and human food was determined.

Введение

Золошлаковые отходы, которые в больших количествах образуются на электростанциях, работающих на сланцах, представляют собой серьезную проблему: с одной стороны, значительные средства расхо-

дуются на сооружение систем гидрозолоудаления и золоотвалов, с другой – вследствие отчуждения земельных площадей, попадания в водную среду вредных элементов и т. п. наносится серьезный ущерб природной среде.

Как известно, существует три направления утилизации сланцевой золы: в сельском хозяйстве, стройиндустрии и дорожном строительстве, причем сельское хозяйство может использовать практически неограниченные количества сланцевых зол с высоким содержанием окиси кальция, в основном в качестве известковых удобрений. Благодаря известкованию улучшается водопроницаемость почвы, снижается ее кислотность и повышается биологическая активность, питание растений становится более полноценным.

В КНР, где горючие сланцы используются в большом объеме, в последние годы исследовали возможности утилизации золы в сельском хозяйстве, для чего были определены содержания микроэлементов, бенз(а)пирена и радиоактивных элементов как в золе, так и в сельскохозяйственных культурах (горох, соя, тыква и др.), выращенных с применением сланцевой золы [1]. В результате получены очень важные и интересные с научной точки зрения сведения, но их недостаточно, чтобы судить о том, какое влияние подобные продукты оказывают на развитие живых организмов при систематическом употреблении в пищу и каковы возможные биологические последствия этого.

При эксплуатации энерготехнологической установки с твердым теплоносителем УТТ-3000 на Эстонской электростанции (г. Нарва, Эстония) [2] образуются твердые отходы в объеме около 50 % от массы исходного сланца. Это – сланцевая зола, которую как в экологическом, так и в экономическом плане можно применять в сельском хозяйстве.

Более того, предполагается строительство еще нескольких подобных установок в г. Сланцы Ленинградской области России, так что выработка сланцевой золы УТТ в Северо-западном регионе возрастет. Использование зольных отходов УТТ в промышленности и сельском хозяйстве позволит улучшить экологическую обстановку вокруг сланцеперерабатывающих комбинатов за счет уменьшения сброса золы в золоотвалы и повысит экономическую эффективность комбинатов за счет коммерческой реализации сланцевой золы УТТ потребителям.

В случае установки УТТ-3000, изучая применение зол прямого сжигания сланцев и золы в сельском хозяйстве, одновременно определяли содержание элементов в золе и скармливали животным (крысам) сельскохозяйственные продукты (ячмень, овес, картофель), выращенные с использованием сланцевой золы [3–9].

В сухой золе прибалтийских сланцев сера присутствует в различных формах [10] – сульфидной, сульфатной и пиритной. После контакта с кислородом воздуха и влагой сульфидная сера частично переходит в сульфитную и в тиосульфаты. Сульфитная сера тоже может окисляться – в сульфатную и в тиосульфаты.

Наибольшее внимание привлекает сульфидная сера, в частности сульфид кальция. Он входил в состав так называемой “черной золы” УТТ-500 и представлял собой серьезную опасность для окружающей среды, будучи нестойким и в сухом виде при наличии влаги воздуха очень активным. Он реагирует с кислородом воздуха, образуя SO_3 и их соединения в виде солей и т. п. Когда свежая сухая зола попадает в воду (водоемы), сульфид, вступая в реакцию с растворенным в воде кислородом, поглощает его и делает водоем “обескислороженным”, что приводит к гибели всех живых существ (планктона, рыб, моллюсков и т. д.), особенно в зимний период.

Первоначальные опасения по поводу сульфида кальция привели к разработке специального технологического узла для “дожигания” органической части золы, т.е. сульфида до сульфата, что и было осуществлено на стенде в г. Кивиыли. Однако впоследствии практический опыт применения золы УТТ-3000 для мелиорации кислых почв показал, что опасность ее использования сильно преувеличена. После 10–12-дневного контакта сухой золы УТТ с влагой воздуха зола становится практически безопасной: содержание CaS снижается до 0,1–0,3 %, а содержание $CaSO_3$ и тиосульфатов уменьшается до допустимых величин. Это позволяет транспортировать золу в обычных цементовозах и применять ее в качестве мелиоранта, используя традиционную сельскохозяйственную технику.

Использование золы УТТ для известкования кислых почв

По данным ВНИИМЗа, химический состав сланцевой золы УТТ-3000 следующий:

Таблица 1. Химический состав сланцевой золы
Table 1. Chemical Composition of Oil Shale Ash

Химический элемент (соединение)	Содержание, %	Химический элемент (соединение)	Содержание, мг/кг
Кальций (CaO)	30,5–43,6	Стронций (Sr)	158–349
Калий (K_2O)	4,6	Барий (Ba)	206
Железо (Fe_2O_3)	2,7–3,3	Бром (Br)	82
Магний (MgO)	3,0–6,0	Цирконий (Zr)	65,6
Фосфор (P)	1,5	Цинк (Zn)	54,6–260
Сера общая (S)	1,5–2,0	Рубидий (Rb)	51,5
В том числе сульфидная	0,2–0,9	Медь (Cu)	22,2–41,3
Титан (TiO_2)	0,3	Свинец (Pb)	14,0–31,7
Марганец (MnO)	0,12	Молибден (Mo)	0,56–6,14

Примечания: 1. Интервалы значений характеризуют содержание элементов в различных партиях золы, одно значение – определенную партию.

2. Остальное – потери при прокаливании, SiO_2 , Al_2O_3 и др.

Notes: 1. Intervals mark the content of elements in different ash samples, one numerical value – a particular sample.

2. The remaining part – calcination losses, SiO_2 , Al_2O_3 , etc.

Таблица 2. Продуктивность пятипольного севооборота на слабокислых почвах в зависимости от вида известковых удобрений (полевые опыты)
 Table 2. Productivity of 5-Field Crop Rotation on Weak-Acid Soils Depending on the Type of Lime Fertilizers (Field Tests)

Вариант опыта*	Урожай по культурам, зерновые единицы**						
	По годам					Валовая продукция с 1 га за 5 лет	Прибавка, ц/га
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й		
Ячмень							
Фон	12,8	25,8	16,0	27,9	20,0	102,5	–
Фон + известковая мука 1 гк	14,5	28,9	17,5	27,9	19,9	108,1	5,6
Фон + сланцевая зола 1 гк	14,9	26,1	17,6	25,5	18,3	102,4	0,1
Клевер							
Фон	–	16,9	15,9	33,0	19,7	85,5	–
Фон + известковая мука 1 гк	–	18,0	20,6	37,0	17,7	93,3	7,6
Фон + сланцевая зола 1 гк	–	19,5	21,8	32,0	18,9	92,2	6,7
Озимая рожь							
Фон	–	16,5	27,3	30,5	19,9	94,2	–
Фон + известковая мука 1 гк	–	21,0	26,0	29,1	16,6	92,7	1,5
Фон + сланцевая зола 1 гк	–	19,6	29,6	32,5	17,8	99,5	5,3
Лен							
Фон	8,8	15,9	11,5	12,0	9,4	57,6	–
Фон + известковая мука 1 гк	9,5	15,7	11,7	10,9	11,4	59,3	1,7
Фон + сланцевая зола 1 гк	9,5	16,3	10,1	10,6	11,8	58,3	0,7
Картофель							
Фон	40,4	55,2	70,0	55,5	50,7	271,8	–
Фон + известковая мука 1 гк	43,8	46,0	8,7	71,0	53,7	283,2	11,4
Фон + сланцевая зола 1 гк	40,2	53,5	73,7	56,0	59,0	282,4	10,6
В сумме по севообороту							
Фон	62,0	130,3	140,7	158,9	119,7	611,6	–
Фон + известковая мука 1 гк	67,9	129,6	144,5	175,3	119,3	636,6	25,0
Фон + сланцевая зола 1 гк	64,6	135,0	152,8	156,6	125,6	634,8	23,2

* гк – Гидролитическая кислотность известкуемого слоя почвы, мг-экв./100 г почвы, здесь и в табл. 3.

** Урожайность по фону в зерновых единицах (в пересчете на овес) по естественному состоянию почвы.

* Here and in Table 3 hydrolytic acidity of limed soil layer, mg-ekv/100 g of soil.

** Cereal yield in oat equivalents.

Как показали исследования, сланцевая зола с установок с твердым теплоносителем обладает двойным действием: это эффективный мелиорант (раскислитель кислых почв), способный заменить известковую муку, и одновременно эффективное средство борьбы с бактериозом растений при известковании кислых почв, что выгодно отличает ее от сланцевых зол прямого сжигания сланца и от классического мелиоранта – известковой муки.

Суммарная урожайность при пятипольном севообороте (ячмень, клевер, рожь, лен, картофель) в полевых опытах составила (табл. 2):

- Фон 611,6 ц/га зерновых единиц
- Фон + известь 636,6 ц/га зерновых единиц
- Фон + зола УТТ 634,8 ц/га зерновых единиц

Прибавка урожая была примерно одинаковой:

- При внесении в почву извести 25,0 ц/га
- При внесении сланцевой золы УТТ 23,2 ц/га

Таким образом, испытания золы УТТ в полевых условиях показали, что по влиянию на агрохимические свойства дерново-подзолистых почв и на урожайность сельскохозяйственных растений она равноценна дефицитной стандартной известковой муке (ГОСТ 14050-78) и может ее заменить. В ходе испытаний была выработана рекомендация по внесению в почву золы УТТ: обязательное условие – ее заблаговременное, минимум за один месяц, внесение перед посевом. Зола УТТ следует заделывать в почву в два приема: при вспашке под плуг и под культиватор.

Установлено, что зола УТТ почти полностью исключает вредное действие известкования на лен-долгунец (табл. 3): в этом случае бактериоз с практически отсутствовал, в то время как при применении извести заболевание приводило практически к полной гибели урожая. Как видно из табл. 2, наилучшие результаты достигнуты при дозе в среднем 1,0 гидrolитической кислотности. Кроме того, если даже бактериоз и проявлялся, это обычно совпадало с периодом созревания льна, а вредное влияние сланцевой золы на рост растений не было отмечено ни разу.

Всесторонние полевые испытания показали, что содержащая ряд микроэлементов зола УТТ обладает комплексным антибактериозным действием. В опытах 1980–1987 гг. при ее применении сокращалась поражаемость не только льна бактериозом, но и ячменя – корневыми гнилями, а клевера – гельминтоспориозом. Это делает золы УТТ перспективным комплексным препаратом. Она может быть использована в льноводческих районах Новгородской, Тверской, Костромской, Смоленской областях, в Белоруссии, Прибалтике и других регионах, где площадь поражения бактериозом доходит до 50 %.

Таблица 3. Влияние дозы известковых удобрений на поражаемость льна-долгунца бактериозом
 Table 3. Dependence of Infectability of Long-Stapled Flax by Bacteriosis on the Dose of Lime Fertilizer

Варианты опыта	Поражаемость бактериозом	
	в период всхода	перед уборкой
Контроль	0	15,3
НРК-фон*	2,0	30,5
Фон + известь, гк:		
0,5	1,5	87,6
1,0	3,0	99,4
1,5	3,5	97,4
2,0	6,0	100,0
Фон + сланцевая зола, гк:		
0,5	0,5	0
1,0	1,0	0
1,5	0	0
2,0	0	9,2

* НРК – азот, фосфор, калий.

С созданием энерготехнологического комплекса в г. Сланцы будет решена проблема обеспечения России отечественным препаратом на основе сланцевой золы УТТ для протравливания семян сельскохозяйственных растений вместо дорогих и небезопасных импортных препаратов.

По результатам испытаний сланцевой золы УТТ в сельском хозяйстве для известкования кислых почв прежнее Всесоюзное производственно-научное объединение по агрохимическому обслуживанию сельского хозяйства («Союзсельхозхимия») бывшего Министерства сельского хозяйства сделало следующее заключение:

1. По влиянию на агрохимические свойства дерново-подзолистой почвы и урожай сельскохозяйственных растений сланцевая зола с установки УТТ-3000 равноценна стандартной известковой муке по ГОСТу 14050-78.
2. По химическому и гранулометрическому составу сланцевая зола может быть достаточно хорошим материалом при условии, что содержание в ней сульфидной серы не превышает 0,3 %.
3. При выработке сланцевой золы на установке УТТ-3000 целесообразно получать продукт с нейтрализующей способностью* не менее 65 % в пересчете на CaCO_3 .

* Нейтрализующая способность – степень устранения избыточной кислотности при известковании кислых почв.

4. Оценка целесообразности использования сланцевой золы в качестве известкового мелиоранта может быть получена после заключения Министерства здравоохранения.

На основании этих условий были сформулированы технические требования к золе УТТ при ее сельскохозяйственном использовании для известкования кислых почв:

Суммарное содержание кальция и магния	
в пересчете на углекислый кальций (CaCO_3)	не менее 65 %
Содержание влаги	не более 2 %
Содержание частиц размером более 2 мм	0 %
Содержание сульфидной серы	не более 0,3 %

Санитарно-гигиеническая оценка сельскохозяйственной продукции, выращенной с применением сланцевой золы УТТ

В связи с обязательным условием «Союзсельхозхимии» иметь заключение Министерства здравоохранения на сельскохозяйственные продукты, выращенные с применением золы с установок УТТ, и в целях практического решения вопроса, по поручению ЭНИНа и ВНИИМЗа в Ленинградском санитарно-гигиеническом медицинском институте Министерства здравоохранения России (САНГИН) в течение ряда лет осуществлялась санитарно-гигиеническая оценка сельскохозяйственной продукции, выращенной ВНИИМЗом на почвах, произвесткованных сланцевой золой с установки УТТ-3000 [11, 12]. Работу проводили по стандартным методикам в двух направлениях: санитарно-химическому и токсиколого-гигиеническому.

Санитарно-химическим исследованиям подвергали сельскохозяйственные продукты, выращенные на кислых нечерноземных почвах с внесением сланцевой золы УТТ-3000 в дозе 1,0 гидrolитической кислотности, а также продукты, выращенные с применением стандартных известковых материалов. Оценивали: содержание в ряде культур (ячмень, овес, картофель) белков, жира, крахмала, витаминов В₁, В₂, С и суммарное содержание минеральных элементов.

Токсиколого-гигиенические исследования были направлены на выявление возможного эмбриотоксического, гонадотоксического и мутагенного действия ячменя, овса и картофеля на экспериментальных животных (крысах). Для выявления отдаленных последствий у животных, в рационе которых были зерновые продукты (овес, ячмень, пшеница) и корнеплоды (картофель, свекла, брюква), выращенные с использованием сланцевой золы УТТ-3000, проводился длительный хронический эксперимент на ряде поколений.

Выводы следующие:

1. Применение сланцевой золы с УТТ-3000 на кислых нечерноземных почвах в дозе 1 гидrolитической кислотности не оказывает существенного влияния на показатели химического состава сельскохозяйственных культур: содержание белка, жира, витаминов В₁, В₂, С, сумма минеральных элементов. Выявленные изменения связаны в основном со снижением доли крахмала в ряде культур (ячмень, овес, картофель), а также с отчетливой тенденцией к увеличению доли белка во всех зерновых продуктах.
2. Отмечено некоторое изменение минерального состава изучаемых зерновых и овощных культур, не носящее однонаправленного характера. Существенно, однако, что содержание тяжелых металлов (свинец, кадмий, цинк) и мышьяка не превышало существующих ПДК для этих элементов для продуктов питания.
3. Применение сланцевой золы с УТТ-3000 не снижало биологической ценности белка зерна овса. Коэффициент биологической эффективности, характеризующий суммарную пищевую ценность продукта, остался без изменения у овса и ячменя и незначительно снизился у пшеницы.
4. Продолжительные экспериментально-гигиенические исследования, проводившиеся на лабораторных животных, в рационе питания которых были зерновые продукты (овес) и корнеплоды (картофель), выращенные с применением сланцевой золы УТТ-3000, не выявили существенных различий в физиологических, биохимических, гистологических, гистохимических и других показателях жизнедеятельности организма в сравнении с контрольными животными.
5. При изучении отдаленных неблагоприятных эффектов не установлено эмбриотоксического, гонадотоксического и мутагенного действия опытных образцов зерна ячменя и картофеля при использовании их в пище экспериментальных животных. Зерно овса, выращенное с применением нового мелиоранта в дозе 1 гк, не вызвало отрицательных эффектов у трех поколений животных и не повлияло на продолжительность их жизни и выживаемость.

На основании медико-биологических исследований можно сделать заключение, что сланцевая зола с УТТ-3000 может быть рекомендована для использования в сельском хозяйстве в дозе 1 гк (6–8 т/га) в качестве мелиоранта при выращивании на зерно овса, ячменя и пшеницы, а также корнеклубнеплодов – картофеля, брюквы и свеклы при условии жесткого агрохимического контроля за дозой гидrolитической кислотности. Продукты, выращенные с применением золы УТТ-3000, можно использовать в питании животных и человека, однако применение таких продуктов для диетического и детского питания должно быть ограничено.

Выводы

1. По влиянию на агрохимические свойства дерново-подзолистой почвы и урожай сельскохозяйственных культур сланцевая зола УТТ-3000 не уступает стандартной известковой муке (ГОСТ 14050-780 и может служить дополнительным источником известковых удобрений.
2. Сланцевая зола с УТТ-3000 снижает развитие бактериоза в посевах льна-долгунца, а также поражаемость корневыми гнилями ячменя и гельминтоспориозом клевера.
3. По санитарно-гигиеническим оценкам САНГИНа Министерства здравоохранения, сланцевая зола УТТ-3000 может быть рекомендована для использования в сельском хозяйстве в дозе 1,0 гидrolитической кислотности (6–8 т/га).

INVESTIGATION ON AGRICULTURAL USING OF OIL SHALE ASH FROM THE UNIT SHC-3000 FOR LIMING ACID SOILS

T. PHILIPOVA, G. STELMAKH, N. KOBZEV

Summary

The data on using oil shale pyrolysis ash in agriculture in the People's Republic of China [1] are limited to the information on the content of harmful substances taken up by agricultural crops (pea, soybean, pumpkin, etc.) when using ash as a potassium containing fertilizer. The existing information is insufficient for establishing whether the products grown on soils limed with oil shale ash can be used for safe feeding of animals and men.

The specialists in the field of oil shale pyrolysis at the solid heat carrier unit SHC-3000 went through the experimental and practical steps in studying the influence of pyrolysis ash at liming on the yield of agricultural crops (oat, barley, potato, etc.). This study was followed by feeding experiments on rats for some generations.

It has been demonstrated that for liming podzol soils SHC-3000 ash can be used instead of conventional but more expensive ground limestone. Increase in crop yield was almost the same – 23 and 25 centners per hectare, respectively.

The dose 6-8 tons of SHC-3000 ash per hectare has been recommended for liming (it makes one dose of hydrolytic acidity in mg/100 g of soil). In an amount like this calcium sulfide has no harmful effect, as in the presence of air oxygen its content decreases to 0.3-0.6 wt.% that corresponds to the requirements of agrochemistry. This one dose of hydrolytic acidity has to be applied in two portions: the first half at ploughing and the other one – before tilling.

It was also shown that SHC-3000 ash serves as a good antibacterial preparation for long-stapled flax (Table 3).

Agricultural products grown on soils pretreated with SHC-3000 ash have been tested on animals for some generations. No effect on span of life and survival was observed. The food revealed no unfavorable embryotoxicological, gonadotoxicological and mutagenic effect.

SHC-3000 ash can be recommended for liming acid soils for growing barley, oat, potato and other roots crops, and as an antibacterial preparation for long-stapled flax.

The products grown on ash-pretreated soils can be used as forage and human food.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Jianqiu, Xu Jialin, Wang Hongqi. Agricultural utilization of Maoming oil shale ash // *Oil Shale*. 1998. Vol. 15, No. 4. P. 316–328.
2. Стельмах Г. П., Чикул В. И., Мясоедов А. М., Гаврилин А. В., Кобзев Ю. Н. О получении сланцевой золы на энерготехнологической установке Эстонской ГРЭС и возможных направлениях ее использования // Труды Всесоюзного совещания по использованию золошлаковых отходов ТЭС в народном хозяйстве. Иркутск, 1989.
3. Использование сланцевой золы // К заседанию секции химизации сельского хозяйства ГКНТ СССР. Москва, 1976.
4. Гусарова Ю. Н. Экономическая эффективность удобрений в нечерноземной зоне. – Москва, 1977.
5. Известкование осушенных кислых почв. Рекомендации для подразделений “Союзсельхозхимии” при проведении работ по известкованию. – Калинин, 1977.
6. Кикас В. Х. Минеральная часть горючего сланца-кукерсита и ее использование // *Oil Shale*. 1988. Vol. 5, No. 1. P. 15–28.
7. Кикас В. Х. Проблемы использования золы сланца-кукерсита // Труды Международного семинара по экономически приемлемому использованию низкосортных топлив. 1990.
8. Стельмах Г. П., Чикул В. И., Гаврилин А. В., Кобзев Ю. В. Опыт освоения головной промышленной энерготехнологической установки УТТ-3000 на Эстонской ГРЭС // *Промышленная теплотехника*. 1988. Т. 10, № 3.
9. Чикул В. И., Кобзев Ю. Н., Гаврилин А. В., Йорудас К. А. Некоторые технико-экономические аспекты освоения энерготехнологической установки УТТ-3000 на Эстонской ГРЭС // *Энергетическое строительство*. 1989. № 9.
10. Эленурм А., Маргустэ М., Рохтла И., Вескиоя Т., Губергриц М., Чикул В., Тягунов Б. Распределение серы при термической переработке кукерсита в установках с твердым теплоносителем // *Изв. АН Эстонской ССР*. 1988. Т. 37.
11. Иванова Н. А., Филипова Т. Е. Программа гигиенических исследований нового направления использования сланцевой золы в качестве мелиоранта // Тез. докл. Всесоюз. Науч.-тех. совещания «Совершенствование

технологии сланцепереработки и новые направления использования сланцепродуктов». Кохтла-Ярве, 25–26 мая, 1988.

12. Доценко В. А., Конева В. А., Мелешкова И. В., Руденко Н. В. Экспериментальные данные по гигиенической оценке ячменя, овса, картофеля, выращенных с применением сланцевой золы // Там же.

Presented by E. Volkov

Received August 16, 1999