

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

Фоменко Наталья Александровна

**ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛЕННЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ
ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
УТИЛИЗАЦИИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ**

Специальность 25.00.36 – «Геоэкология»
(горно-перерабатывающая промышленность)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., старший научный сотрудник
Эпштейн Светлана Абрамовна

Москва, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Современные представления о составе золошлаковых отходов, способах их переработки и утилизации	9
1.1 Образование и накопление золошлаковых отходов сжигания углей..	9
1.2 Мировой и отечественный опыт переработки и утилизации золошлаковых отходов	12
1.3 Состав и свойства золошлаковых отходов, определяющие способы их утилизации	17
Глава 2 Объекты и методы исследований	28
2.1 Физико-технические характеристики золошлаковых отходов	28
2.2 Определение общего содержания элементов в золошлаковых отходах	32
2.3 Методика определения выхода и элементного состава водорастворимых веществ из золошлаковых отходов и углей	33
2.4 Методы исследований углей и гуминовых кислот.....	37
2.4.1 Характеристика углей и гуминовых кислот на их основе	42
2.4.2 Методика определения сорбционных свойств углей и гуминовых кислот	46
Глава 3 Состав и свойства отходов сжигания углей	49
3.1 Химический состав и свойства золошлаковых отходов	49
3.2 Содержание и компонентный состав водорастворимых веществ в золошлаковых отходах	56
Глава 4 Сорбционная активность бурых углей и гуминовых кислот по отношению к ионам стронция в водных растворах.....	59
Глава 5 Обоснование применения окисленных бурых углей Бородинского разреза для повышения экологической безопасности утилизации золошлаковых отходов ТЭС	67
5.1 Особенности геологии и разработки Бородинского бурого угольного месторождения «Разрез Бородинский имени М.И. Щадова».....	67

5.2 Влияние окисленных бурых углей Бородинского разреза на состав водорастворимых продуктов из золошлаковых отходов	70
5.3 Влияние золошлаковых отходов на состав водорастворимых веществ из смесей вскрышных пород Бородинского разреза	82
5.4 Всхожесть семян на смесях вскрышных пород Бородинского разреза с золошлаковыми отходами	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	97

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Ископаемый уголь является одним из важнейших сырьевых элементов мирового топливно-энергетического комплекса (ТЭК). По данным Аналитического центра при Правительстве РФ в 2016 г. 104,8 млн. тонн добытого в России угля было использовано на электростанциях. В процессах слоевого или факельного сжигания углей на теплоэлектростанциях (ТЭС) образуются газообразные продукты и твердые золошлаковые отходы (ЗШО) – золы уноса и шлаки. Годовой объем ЗШО в России составляет около 30,4 млн. тонн (данные 2015 года), при этом потребителям по самым оптимистичным прогнозам было отгружено около 4,2 млн. тонн ЗШО. Остальная масса золошлаковых отходов складывается в золоотвалах и на полигонах. Отчуждение земель под золоотвалы и полигоны, а также негативное влияние ЗШО на окружающую среду, определяет актуальность работ, связанных с постепенным сокращением доли складированных отходов за счет их вовлечения в различные отрасли промышленного производства. Перспективными направлениями снижения объемов складированных золошлаковых отходов является использование их для дорожного строительства, при производстве строительных материалов, в сельском хозяйстве, для заполнения выработанного пространства шахт и угольных разрезов, а также для целей технической и биологической рекультивации нарушенных земель. Отечественный опыт и опыт зарубежных стран, в том числе Индии, Германии, Польши, Китая и США показал, что при оценке возможности утилизации ЗШО в технологиях, предусматривающих постоянный контакт этих отходов с водой, важным является миграционная мобильность содержащихся в них потенциально опасных макро- и микроэлементов, способных накапливаться в водах и почвах. Для снижения связанных с этим экологических рисков могут быть использованы природные сорбенты, к которым относятся окисленные бурые и каменные угли, торф, сапрпель и др. Связывание водорастворимых

элементов, в том числе тяжелых металлов, происходит за счет наличия в природных сорбентах гуминовых кислот и активных функциональных групп. Окисленные бурые угли, по сравнению с кондиционными углями тех же месторождений, характеризуются более высокой влажностью и низкой калорийностью, что определяет их ограниченную востребованность для энергетики и отнесение зачастую к забалансовым ресурсам. С другой стороны, окисленные угли отличаются высоким содержанием активных функциональных групп и гуминовых кислот, что позволяет в перспективе осуществлять их широкомасштабное использование совместно с отходами сжигания углей.

В связи с этим, изучение взаимодействия окисленных бурых углей с макро- и микроэлементами, выделяющимися при контакте золошлаковых отходов с водой, является актуальной научной задачей, направленной на повышение экологической безопасности утилизации ЗШО.

Цель работы. Изучение влияния окисленных и неокисленных бурых углей на выход и компонентный состав водорастворимых веществ, выделяющихся из золошлаковых отходов при использовании их в условиях контакта с водной средой.

Идея работы заключается в использовании способности гуминовых кислот и кислородосодержащих функциональных групп в составе бурого угля связывать ионы металлов, выделяющиеся при контакте ЗШО с водой, в труднорастворимые комплексы.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Количество и состав растворимых веществ, выделяющихся при контакте золошлаковых отходов с водой, различаются для текущих и лежалых отходов. Текущие золы уноса по сравнению с лежалыми отходами характеризуются большим содержанием в своем составе потенциально опасных водорастворимых элементов, таких как барий, железо, марганец и особенно стронций.

2. Окисленный бурый уголь Бородинского разреза характеризуется высокой сорбционной активностью по отношению к ионам стронция в водных растворах. При повышении показателя кислотности водной среды от 3,0 до 6,1, степень очистки растворов от стронция окисленным углем увеличивается с 20 до 90 % соответственно.

3. Повышение экологической безопасности утилизации золошлаковых отходов может быть обеспечено путем добавления к ним от 20 до 50 % окисленных бурых углей, обладающих высокой сорбционной способностью по отношению к макро- и микроэлементам, выделяющимся при контакте ЗШО с водой.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендации подтверждаются: представительным объемом экспериментальных исследований, проведенных на бурых углях, гуминовых кислотах, золошлаковых отходах и золах уноса; применением для оценки состава и свойств углей и гуминовых кислот стандартных методов и хорошо апробированных методик; использованием современного аналитического и аппаратного оборудования с высокими метрологическими характеристиками; удовлетворительной сходимостью и воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований.

Методы исследований. В работе использовали: стандартные методы исследований вещественного и химического состава бурых углей, гуминовых кислот, отходов сжигания углей, а также потенциометрическое титрование для определения функциональных групп в углях и гуминовых кислотах; атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией для измерения концентрации стронция при оценке сорбционных свойств углей и гуминовых кислот; атомно-эмиссионную спектрометрию с индукционно-связанной плазмой для определения химического состава золошлаковых отходов, зол уноса и полученных из них водорастворимых веществ.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлена взаимосвязь между составом и структурными особенностями бурых углей и выделенных из них гуминовых кислот. Окисленный бурый уголь, как и полученные из него гуминовые кислоты, отличаются меньшим содержанием углерода и водорода, более высоким содержанием азота, серы и кислорода по сравнению с неокисленным углем и гуминовыми кислотами на его основе.

2. Установлено, что количество водорастворимых веществ и содержание в них бора, бария, кальция, магния и, особенно, стронция в окисленном буром угле Бородинского разреза больше, чем в неокисленном.

3. В сопоставимых условиях бурый окисленный и неокисленный уголь проявляют большую сорбционную активность по отношению к ионам стронция в водных растворах по сравнению с выделенными из углей гуминовыми кислотами.

Практическое значение и реализация результатов работы.

Полученные в рамках диссертационной работы результаты исследования влияния окисленных бурых углей на состав водорастворимых макро- и микроэлементов, образующихся при контакте ЗШО с водой, переданы в АО «СУЭК» и предполагаются к использованию при разработке перспективных направлений применения низкосортных углей Канско-Ачинского бассейна в природоохранных мероприятиях угледобывающих предприятий.

Апробация работы. Основные научные и практические результаты диссертационной работы были доложены: на 18-м Международном конгрессе по обогащению углей (Санкт-Петербург, июнь 2016 г.); на 2-ой Международной научной школе академика К.Н. Трубецкого «Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр» (Москва, 20-24 июня 2016 г.); на научных симпозиумах «Неделя горняка» (НИТУ «МИСиС», Москва 2016-2017 гг.), а также на научных семинарах НИТУ «МИСиС».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 6 – в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, из них 2 в журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 113 источников, содержит 29 рисунков и 25 таблиц.

Глава 1 Современные представления о составе золошлаковых отходов, способах их переработки и утилизации

1.1 Образование и накопление золошлаковых отходов сжигания углей

Добываемый уголь является важным элементом мирового топливно-энергетического комплекса (ТЭК). В результате горения угля происходит преобразование химической энергии органической массы угля в электроэнергию и тепло. Значительные количества угля сжигают на тепловых электростанциях (ТЭС), где применяют технологии факельного и слоевого сжигания угля [1].

Слоевое сжигание угля осуществляют либо в плотном слое, либо в кипящем слое. При слоевом сжигании в плотном слое уголь поступает на решетку, через которую под давлением проходит горячий воздух. Слой распределяется по всей высоте топочной камеры, где и происходит горение угля. В процессе слоевого сжигания образуются газообразные летучие вещества, зола, шлак, а также происходят потери части угля, за счет механического и химического недожога. Под воздействием газового потока в золу выносятся мелкие частицы угля, а более крупные частицы через решетку проваливаются в нижнюю часть топочной камеры и удаляются вместе со шлаками. Таким образом, в золошлаковых отходах (ЗШО) сжигания углей могут присутствовать либо частицы угля, либо частицы закоксованного угля [2].

В условиях современной энергетики, слоевой способ сжигания угля в плотном слое является устаревшим, он применяется в основном на региональных котельных, где установлены котлы малой и средней мощности. Для более эффективного сжигания угля и снижения выбросов вредных газов используют технологии сжигания в кипящем слое. При определенной скорости воздуха плотный слой теряет устойчивость, частицы угля находятся во взвешенном состоянии и приобретают свойства кипящей жидкости. Скорость подачи воздуха не позволяет мелким частицам улетать вместе с

газами. Одним из перспективных направлений технологии сжигания углей в кипящем слое является метод сжигания в циркулирующем кипящем слое (ЦКС). За топкой устанавливают циклон, который улавливает недогоревшие частицы угля и возвращает их обратно в котел. Зола проходит процесс охлаждения в специальных отводных каналах, а затем удаляется через нижнюю часть топки. Первый в России котел с циркулирующим кипящим слоем установлен на энергоблоке № 9 Новочеркасской ГРЭС. Внедрение котлов с ЦКС достигло наибольшего прогресса в Польше (более 15 котлов для блоков мощностью более 100 МВт; из них три блока по 235 МВт и еще три по 260 МВт). Самым крупным рынком использования технологии ЦКС является Китай [3]. Применение технологии с ЦКС позволяет снизить недожоги топлива, то есть уменьшить содержание углерода в золошлаковых отходах.

В России на крупных ТЭС применяется в основном технология сжигания угля в объеме топочной камеры, а именно факельное сжигание. Преимущество этой технологии заключается в том, что в факеле можно сжигать любые виды топлива (газ, мазут и пылевидный уголь) без ограничения тепловой мощности котла. Уголь, измельченный до пылевидного состояния, вместе с воздухом непрерывно поступает в зону горения, с образованием горящего факела с температурой 1300-1500°C. Продолжительность пребывания частиц угля в камере сгорания минимальна и составляет от 0,5 до 2 с. Последнее приводит к тому, что в условиях факельного сжигания сложно обеспечить полное сгорание угля. Это является главным недостатком данной технологии. К тому же в результате факельного горения, в дымовых газах содержится большое количество загрязняющих веществ, удаление которых требует установки дорогостоящих систем очистки [4].

Так же, как и при слоевом сжигании, процесс факельного сжигания угля протекает с образованием газообразных и твердых остатков: дымовых газов, минеральных продуктов – зольных уносов и шлака. Вместе с дымовыми газами уносятся высокодисперсные пылевидные частицы, так называемая зола

уноса, которая улавливается в золоуловителях. Шлак удаляется либо в виде крупных кусков, либо в виде расплава [5].

На каждой конкретной ТЭС в зависимости от местных условий, объемов образования и свойств золошлаковых отходов применяются следующие способы их удаления [1]:

- механический, который не обеспечивает удаления большого количества шлака и золы и используется только в малых котельных;
- пневматический, при котором потоком воздуха сухая зола и шлак транспортируются в золоотвал или для отгрузки потребителям;
- гидравлический, при котором смесь золошлаковых отходов с водой в виде пульпы поступают в золошлакохранилища;
- комбинированный, сочетает в себе гидравлический и пневматический способы удаления.

Самым распространенным способом золошлакоудаления в РФ является гидравлический. Накопленный шлак, и зола совместно или отдельно (по индивидуальным трубопроводам) под давлением воды смывают в каналы гидрошлакозолоудаления. В старых ТЭС малой мощности используют схему прямоточного водоснабжения, при которой вода из прудов-отстойников сбрасывается в естественные водоемы. В случае высокого содержания в ЗШО водорастворимых токсичных и радиоактивных веществ происходит загрязнение сточных вод. В оборотных системах водоснабжения вода возвращается на ТЭС для повторного использования. Характерной чертой всех гидравлических систем золошлакоудаления является наличие гидрозолоотвала [6].

Образование и хранение ЗШО негативно отражается на экосистеме прилегающей территории района их размещения и приводит к:

- отведению и нарушению городских земельных угодий для строительства золоотвалов и их инженерной инфраструктуры (золопроводов, насосных станций и пр.);

- попаданию растворов соединений токсичных и тяжелых металлов, фильтрующихся через золоотвалы в поверхностные и грунтовые воды с их последующим насыщением;
- пылению золы с поверхности золоотвалов, особенно при накоплении значительного их количества.

Такие негативные последствия возникают в результате несовершенства проектных решений и технологии складирования ЗШО, нарушения правил эксплуатации объектов. Эффект воздействия золоотвала состоит в накоплении тяжелых металлов и естественных радионуклидов в почвах и водных объектах в пределах всей его санитарно-защитной зоны. Так, например, в почвенно-растительном покрове зоны влияния золоотвалов Хабаровской ТЭЦ-3 [7] превышены ПДК по содержанию следующих элементов: Cd, Pb, Zn, As, Ni, Cu – в 1,1-2,5 раза, S – в 2,8-9,7 раз, радионуклиды ^{40}K , ^{232}Th , ^{226}Ra – в 2 раза. В Европейских странах либо вообще запрещены золоотвалы угольных электростанций, либо штраф за каждую направленную на золоотвал тонну золы составляет от 60 Евро (Финляндия) до 248 Евро в Чехии [8].

1.2 Мировой и отечественный опыт переработки и утилизации золошлаковых отходов

Анализ литературных источников показал, что в большинстве стран ЕЭС и Северной Америки переработка и использование золошлаковых отходов координируется в рамках различных международных и национальных ассоциаций. В 1999 г. с целью координации промышленности, содействия правительственных организаций и информирования общественности о ЗШО была создана Всемирная сеть по побочным продуктам сжигания угля World Wide Coal Combustion Products Network (WWCCPN). Членами WWCCPN являются США, Канада, Австралия, Япония, Европа, Россия, Израиль, Южная Африка, Польша, Великобритания, Азия [9].

В США уголь продолжает оставаться крупнейшим источником для производства электроэнергии. При этом достаточно успешно изучается вопрос

утилизации ЗШО в различных сферах. Изучив исторические тенденции, следует отметить, что производство ЗШО в США с 1974 г. по 2013 выросло с 59,5 млн. тонн до 130 млн. тонн соответственно. Общее использование ЗШО увеличилось за это же время с 8,7 млн. тонн до 62,4 млн. тонн, что представляет собой увеличение почти на 700 процентов за этот период, по данным Американской ассоциации угольной золы (American Coal Ash Association (ACAA) [10].

По данным Национальной ассоциации производителей и потребителей золошлаковых материалов (НАППЗШМ) на конец 2014 года в России работало 135 угольных ТЭС, у которых в эксплуатации находились 238 секций золоотвалов общей площадью 28 000 га. В них содержалось 1,1 млрд тонн ЗШО. Каждый год эта цифра увеличивается в среднем на 22–25 млн. тонн отходов [11].

В России в 1999 г. для внедрения наилучших доступных технологий (НДТ) в отрасли энергетики был создан Информационно-аналитический центр «Экология энергетики» МЭИ (ИАЦЭЭ МЭИ) [12]. Этот центр является членом Всемирной сети по побочным продуктам сжигания угля (WWCCPN) и членом Европейской ассоциации побочных продуктов сжигания угля (ЕСОВА). Сотрудниками центра ИАЦЭЭ МЭИ была разработана открытая информационная система, содержащая НДТ в области обращения с ЗШО.

В 2015 году выработка ЗШО в России составляла около 30,4 млн тонн, при этом на рынок потребителям отгружалось около 4,2 млн. тонн ЗШО [8]. Безусловным лидером по производству ЗШО среди российских регионов считается Сибирский федеральный округ (СФО), где сконцентрировано 44% всей отечественной тепловой энергетики, и подавляющее большинство которой составляют угольные станции [8]. Наиболее остро проблема накопления золошлаковых отходов стоит в регионах с высокой долей угольной генерации, таких как Новосибирская и Омская области. Так, в Омской области ежегодный прирост ЗШО превышает 1,3 млн. тонн, объем накопленных отходов на золоотвалах ТЭС составляет более 60 млн. тонн. В

Новосибирской области ежегодно от сжигания углей образуется около 800 тыс. тонн ЗШО. Площадь территорий в этом регионе, занятых под золоотвалы составляет более 1000 га, количество накопленных на них золошлаковых отходов приближается к 30 млн. тонн. В 2014 году в СФО было использовано почти 3 млн. тонн ЗШО (78% от общего объёма использования в РФ), а в 2013 году около 2,7 млн. тонн (75%). Лидерство в переработке ЗШО как в Сибири, так и в России принадлежит ЗАО «Иркутскзолопродукт» [8]. По итогам 2014 года компания реализовала более миллиона кубометров отходов ТЭЦ.

Направления использования ЗШО определяют в зависимости от их химического и вещественного состава, дисперсности, характеристик плавкости и других физико-химических свойств, которые, в свою очередь, зависят от состава минеральной части сжигаемого угля, технологических параметров сжигания (температура, время пребывания в зоне высоких температур и др.), а также от конструкции применяемых топочных устройств [13-17]. На рисунке 1 представлены основные направления применения ЗШО в мире по данным представленным в [9].

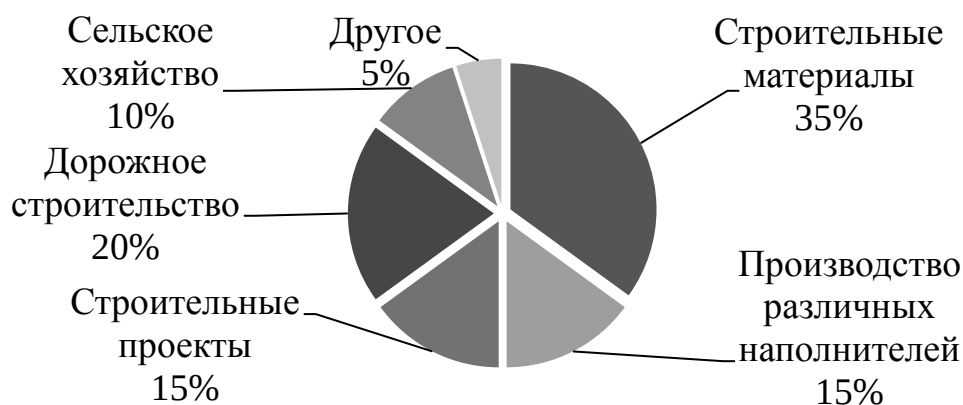


Рисунок 1 – Основные направления применения золошлаковых отходов в мире

Наиболее масштабной областью применения золошлаковых отходов в России является строительная индустрия, где эти отходы могут использоваться для производства строительных материалов и изделий, а также при реализации проектов промышленного, гражданского и инфраструктурного строительства [12, 18-28].

Зола-унос и золошлаковые отходы ТЭС могут применяться в качестве сырья для производства искусственных пористых заполнителей для легких бетонов, керамических кирпича и камней, но отходы должны удовлетворять требованиям [29, 30]. В настоящее время разрабатываются различные технологические решения, направленные на улучшение свойств и характеристик керамических изделий на основе ЗШО [31-34]. Золошлаковые отходы эффективно применяются для сельскохозяйственных нужд с целью улучшения структуры и состава почвы [35], для ее раскисления, а также для производства удобрений [36].

Эффективно применение ЗШО для рекультивации нарушенных земель, а также планирования территорий для производства сельскохозяйственной продукции, и ландшафтного строительства. Золошлаковые отходы можно использовать в качестве изолирующего материала на полигонах твердых коммунальных отходов, для тушения скрытых очагов площадных пожаров, ликвидации горных выработок и рекультивации отработанных карьеров добычи полезных ископаемых [37-40]. Золошлаковые отходы можно также использовать как сорбент-мелиорант для очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами и пестицидами, с одновременным улучшением водопроницаемости, повышением содержания соединений азота, кальция и других элементов [41].

Сложившаяся ситуация на региональных сырьевых рынках показывает, что ЗШО из накопленных золоотвалов практически не пользуются спросом на потребительском рынке, так как обладают низкой конкурентоспособностью относительно природных материалов [37]. Из всех ЗШО, спрос растет в основном на золу сухого отбора. Применение золошлаковых отходов ТЭС в качестве сырья при производстве строительных материалов, замена природных материалов на золошлаки в промышленном и гражданском строительстве, а также в сельском хозяйстве является более масштабным направлением. Для прекращения роста объемов накоплений золошлаковых

отходов ТЭС необходим системный подход в организации сбыта ЗШО на промышленной основе.

Наиболее перспективной в настоящее время технологией применения золошлаковых отходов является использование их при рекультивации угольных разрезов или горных выработок. Например, в польской угледобывающей промышленности широко распространена технология цементации сводов шахтных выработок с использованием ЗШО [42]. Доминирующей системой горных работ в польских угольных шахтах является столбовая система отработки. При этом пустоты, которые образуются в результате добычи угля, заполняются породами кровли в результате их обрушения. Это приводит к оседанию земной поверхности и высвобождению в атмосферу метана, нарушается и гидрологический режим района. Предотвращение образования таких пустот обеспечивается закладкой выработанного пространства золошлаковыми отходами [42].

В Индии также распространена технология заполнения карьеров и шахт отходами сжигания угля [43, 44]. В 2015 году в Индии процент использования ЗШО в этом направлении составил около 22%. Использование летучей золы в качестве заполнителя шахтных выработок в дополнение к варианту использования речных песков, является экономичным и безопасным. Этот способ позволяет изолировать пожароопасные области шахты [43, 44].

В Германии используется почти 100 % летучей золы каменных углей, большая часть – в сухом состоянии. На ТЭС уже много лет нет золоотвалов. Вся произведенная продукция продается внутри страны и за рубежом [45]. На основе горного законодательства Германии зоны отработанных карьеров должны быть заполнены полностью или, по крайней мере, частично, для сельскохозяйственных и лесохозяйственных целей [46]. В законе четко прописывается то, что наибольшая доля золы используется для сокращения дефицита массы вскрышных пород при добыче бурого угля. Для этого зола должна отвечать требованиям Директивы о размещении отходов [47]. В Центральной Германии для заполнения карьеров используется вода,

смешанная с золой. Использование воды необходимо для гашения свободной извести, которая может привести к неустойчивости уплотненных слоев при контакте с водой. Самотвердеющие свойства летучей золы образуют устойчивые монолиты с течением времени, это ведет к сокращению объема пор, увеличивается плотность и прочность конструкции, что приводит к снижению водопроницаемости. В зависимости от направлений применения, смесь летучей золы с водой установок сероочистки должна отвечать специальным требованиям по прочности на сжатие, водопроницаемости и количеству водорастворимых веществ (выщелачиванию). Материалы, используемые для этой цели, определяются в планах горных работ и реструктуризации горных компаний, и их необходимо согласовывать с властями [46-48].

Однако, при размещении и использовании твердых отходов добычи и переработки углей должны оцениваться риски их негативного воздействия на объекты окружающей среды. Для выявления воздействия на окружающую среду твердых отходов добычи и переработки углей должна использоваться достоверная информация о приоритетных загрязнителях в отходах и об их миграционной способности переноса в воды, атмосферный воздух и почвы в процессах размещения или вторичного использования отходов. В связи с этим, рассмотрим отечественный и зарубежный опыт в части загрязняющих веществ в отходах сжигания углей.

1.3 Состав и свойства золошлаковых отходов, определяющие способы их утилизации

Основную массу ЗШО составляют базовые золообразующие элементы: кремний, железо, алюминий, кальций, магний, сера и некоторые другие [49-55]. В работе [54] отмечено, что золы ТЭС, образующиеся после сжигания каменного угля, по сравнению с золами, образующимися в результате сжигания бурого угля, отличаются повышенным содержанием SO_3 и потерей массы при прокаливании (п.п.п.), пониженным – оксидов кремния, титана,

железа, магния, натрия, а шлаки – повышенным содержанием оксидов кремния, железа, магния, натрия и пониженным – окислов серы, фосфора, п.п.п. Химический состав зол ТЭС нашей страны и других стран представлены в таблице 1 [55]. На основе анализа данных, можно сделать вывод, что химический состав золошлаковых отходов сильно варьируется и зависит от месторождения, разреза и пласта, из которых добыт уголь, от режима его сжигания, а также длительности нахождения золы на золоотвале.

Таблица 1 – Химический состав зол ТЭС [55]

Название	Содержание окислов, % (в пересчете на сухое вещество)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	п. п. п.
Ангренская ГРЭС	29-36	15-22	3-19	12-24	4-6	1-2	1-2	-	5-9	-
Новосибирская ТЭЦ-3	23-42	6-13	10-20	24-45	4,5-5,2	0,2-0,3	0,4-2,2	-	1-5	0,2-3,5
Рязанская ГРЭС	46-50	31,8-36,6	9-15	3-4	0,3-1,1	0,1-0,2	0,7-0,9	0,7-1,2	0,2-1,2	0,1-1,0
Краснокаменская ТЭЦ	56	19,8	4,8	11,3	3,4	-	-	-	0,6	-
ТЭЦ г. Боров-Дол, Болгария	50-58	15-22	8,8-10,3	2,2-3,0	1,7-2,2	-	2,6-3,4	-	-	0,3-2,0
ТЭЦ Болгария	55-59	25-29	5,8-10,4	1,5-3,7	1,3-3,0	-	1,2-2,3	-	-	0,5-2,0
ТЭЦ г. Туров, Польша	51	33,7	4,6	1,68	0,52	0,39	1,7	-	-	3,6
ТЭЦ г. Сталева-Воля, Польша	52	19,6	5,6	4,04	0,5	0,34	1,8	-	-	4,3
ТЭЦ Япония	53-63	25-28	2-6	1-7	1-2	0,8-2,4	1,8-3,2	-	-	0,1-1,2
ТЭЦ Англия	41-51	23-34	6-14	1-8	1,4-3,0	0,2-1,9	1,8-4,2	-	-	0,6-2,7
ТЭЦ Франция	29-54	10-33	5-15	1-39	1-5	0,1-9,0	0,7-0,6	-	-	0,3-15,2
ТЭЦ ФРГ	34-50	21-29	8-21	2-12	1-5	-	-	-	-	1,5-20,1
ТЭЦ США	32-52	14-28	8-31	2-12	0-2	-	-	-	-	1,0-18,0

Однако твердые отходы сжигания углей также являются источниками поступления макро- и микроэлементов в окружающую среду, в связи с их концентрированием в этих объектах в технологических процессах. В этом случае определяющим фактором опасности является не их общее содержание в отходах, а так называемые «подвижные» формы – водорастворимые соединения элементов, образующиеся при контакте отходов с атмосферной

влажностью и кислородом воздуха. Основными загрязнителями твердых отходов добычи и переработки углей являются, содержащиеся в них химические соединения, в том числе тяжелые металлы, которые могут мигрировать в объекты окружающей среды в виде мелкодисперсной пыли и растворимых соединений, образующихся при контакте с водой в условиях различной кислотности. Такие микроэлементы, как мышьяк, бериллий, хлор, кобальт, хром, фтор, ртуть, марганец, никель, ванадий, свинец, стронций, сурьма, селен, титан, цинк и некоторые другие называются потенциально опасными элементами (ПОЭ). Причем, в образующихся (текущих) ЗШО содержание водорастворимых потенциально опасных элементов может существенно отличаться от содержания их в золошлаковых отходах, которые уже накоплены в золоотвалах и лежат там долгое время. Например, в работе [56] представлен химический состав ЗШО неэксплуатируемого золоотвала Хабаровской ТЭЦ-3. Образцы проб золошлаковых отходов взяты с разных участков золоотвала, на разной глубине до 70 см. Результаты исследования (таблица 2) показывают, что происходит миграция таких элементов, как Mg, Co, Pb, Ni, Zn, Mn, Cu, Na, V и особенно Fe в нижележащие слои, что может приводить в дальнейшем к загрязнению грунтовых вод.

Таблица 2 – Химический состав золошлаковых отходов Хабаровской ТЭЦ-3, мг/кг [56]

Глубина слоя, см	Mg	Al	K	Ca	Co
0-19	5221,4	120592,4	11570,3	10330,6	10,75
19-37	6680,8	120510,4	12131,3	10242,2	11,05
37-60	5114,5	94878,7	13591,4	15298,6	11,07
60-70	5638,1	80354,2	14074,8	8886,0	11,17
Глубина слоя, см	Sr	Pb	Cd	Ni	Zn
0-19	402,92	61,93	0,30	25,86	74,54
19-37	405,70	65,54	0,28	23,93	78,26
37-60	409,33	45,58	0,21	29,73	58,11
60-70	285,56	19,90	0,08	28,91	48,03
Глубина слоя, см	Mn	Fe	Cu	Na	V
0-19	573,59	63753,7	50,80	1587,2	48,63
19-37	685,84	75369,1	54,39	2261,9	43,25
37-60	570,77	64276,9	52,04	3154,3	65,64
60-70	6427	109871,2	48,10	2328,5	94,94

В работе [57] проводились исследования по изучению валовых, подвижных и водорастворимых форм потенциально опасных элементов в золошлаковых отходах предприятий ТЭК Кемеровской области. Полученные данные были сопоставлены с предельно-допустимыми концентрациями элементов (ПДК) в почве и водных объектах. Были выявлены значительные превышения ПДК почв таких элементов как хром, свинец, никель, олово, сурьма и ртуть. А в водных вытяжках из ЗШО обнаружены высокие концентрации меди, хрома, ванадия, молибдена, марганца, мышьяка, никеля и цинка.

В США также проводились исследования по поведению ПОЭ при хранении золошлаковых отходов [15, 58]. Результаты показали, что степень выщелачивания потенциально опасных элементов зависит от состава ЗШО, который определяет pH вод, проходящих через ложе золоотвала. Так при $\text{pH} < 4$ степень выщелачивания ПОЭ возрастает, это, возможно, происходит в результате окисления сульфидов железа, присутствующих в ЗШО. При $\text{pH} > 4$ уменьшается степень выщелачивания таких потенциально опасных элементов, как Cu, Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Mn, но увеличивается степень выщелачивания Se, V, As, Mo, Sb, B.

В других иностранных источниках приводятся данные о повышенных концентрациях некоторых элементов в золе углей. Так, например, бурые угли Греции (основное месторождение бурого угля находится в Македонии) заметно обогащены Cr, Ni, U, W, Zn и Mo. Аномально высокие концентрации металлов в углях переходят и концентрируются в золу. На рисунке 2 на логарифмической шкале показаны концентрации некоторых элементов в образцах зол-уноса и шлаков, отобранных на трех электростанциях Греции, работающих на буром угле. Образцы золы-уноса и шлака PS1 отобраны с электростанции Пелопонеса (Южная Греция), которая оснащена системой влажной сероочистки дымовых газов. Два других образца PS2 и PS3 взяты с электростанций, расположенных в Западной Македонии (Северная Греция).

Электростанция PS2 также оснащена системой влажной сероочистки дымовых газов, в отличие от PS3 [59].

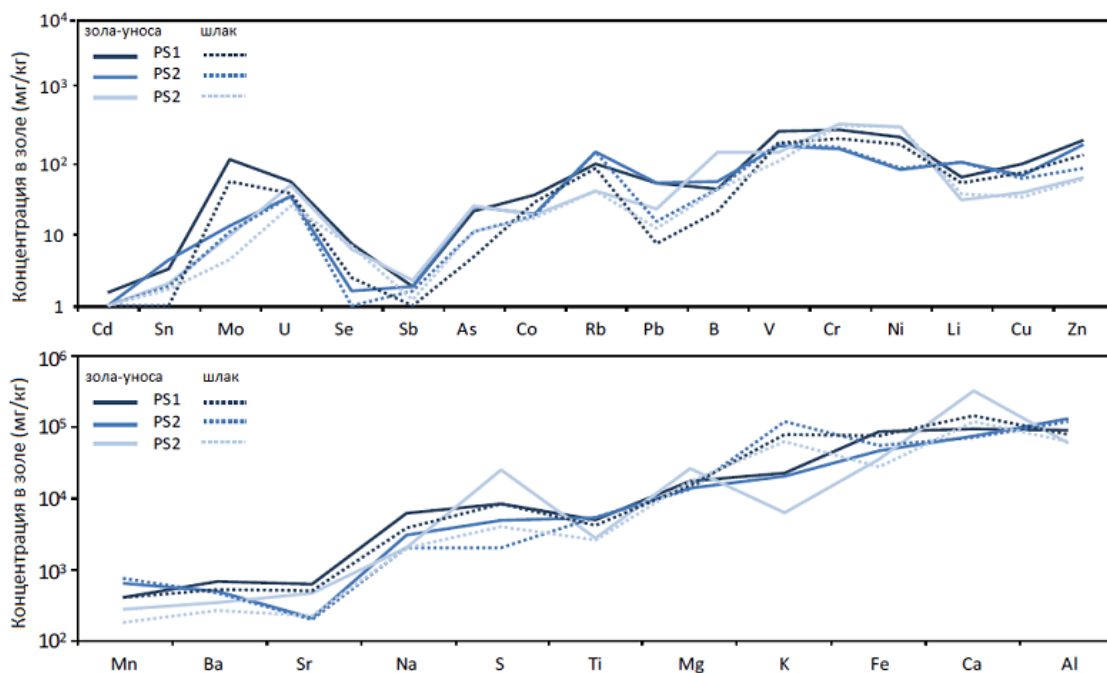


Рисунок 2 – Концентрации некоторых элементов в образцах золы-уноса и шлака[59]

Таким образом, установлено, что потенциальная опасность твердых отходов сжигания углей связана с наличием в их составе (или возможным образованием при длительном контакте с окружающей средой) мобильных форм макро- и микроэлементов, в том числе тяжелых металлов. Это способствует переходу этих соединений в водорастворимые формы, которые могут попадать в поверхностные воды и создавать повышенные концентрации загрязняющих веществ в водоемах или аккумулироваться в почвах, растительности и фауне. Данный факт следует учитывать в случае использования золошлаковых отходов при проведении биологической и технической рекультивации нарушенных земель или закладки выработанного пространства.

В свою очередь, рекультивация земель — это комплекс работ, направленных на восстановление продуктивности и народно-хозяйственной ценности нарушенных земель, а также на улучшение условий окружающей среды в соответствии с интересами общества [60]. Рекультивация включает в

себя 2 этапа: горнотехнический и биологический. Горнотехнический этап предполагает комплекс работ по восстановлению природного ландшафта. В результате разработки угольных месторождений, особенно при открытом способе добычи, нарушается целостность природных компонент окружающей среды [61, 62]. С целью рекультивации нарушенных земель, ЗШО можно рассматривать как перспективный рекультивационный материал, который может выступать в качестве заполнителя пространства выработки и слоевых элементов, выравнивателя горизонтальных и наклонных плоскостных элементов карьера, барьерообразователя в пространстве между структурными элементами карьера, а также как нейтрализатор других отходов-заполнителей [63]. Подобное использование ЗШО для рекультивации земель можно встретить в Польше и Германии [64, 65].

Исследования [66] золошлаков как почвоподобных грунтов, проводившиеся на ЗШО Красноярского края, показывают достаточно низкое влагоудержание и рекомендованы к использованию в смеси с песками и добавлением фосфогипса CaSO_4 ($\leq 5\%$). Также исследованиями [67] установлено, что внесение ЗШО Омской ТЭЦ вглубь почвы в дозах до 1 т/га повышает эффективность агротехнических мероприятий, направленных на улучшение водно-физических свойств почв. Золошлаковые отходы не содержат питательные вещества в доступной для растений форме, однако улучшают водно-физические свойства почвы, их внесение в почву создает более благоприятные условия для развития корневой системы растений и почвенной микрофлоры. Согласно работе [67], золошлак оказывает положительное влияние на увеличение содержания питательных веществ калия и фосфора, в положительную сторону изменяется водопроницаемость почвы. Она увеличивается почти в 3 раза, за счет внесенных в почву крупных фракций золошлака (0,5-0,25 мм).

Известны методы укладки ЗШО в выработанное пространство разреза (карьера), предложенные Озерским Д. А. [68], для условий Назаровского и Березовского разрезов. В их основе лежит конструктивно-технологическое

решение обустройства насыпного золоотвала с дренажной системой в основании и по борту карьера, которые отделяют природный подземный поток от инфильтрующихся атмосферных осадков и, таким образом, предотвращают загрязнение подземных вод.

В работе [68] отмечено, что разные марки угля могут сильно отличаться по содержанию потенциально опасных элементов. Так в золошлаковых отходах, образующихся после сжигания Березовского угля КАБа, в 2-18 раз выше содержание цинка, свинца, никеля, меди и стронция, чем в ЗШО Назаровского угля того же бассейна [69]. Данные элементы относятся к различным классам опасности и могут нанести вред здоровью человека [69-72]. Загрязнение водоемов потенциально опасными элементами представляет наибольшую опасность. Происходит вовлечение ПОЭ в природные обменные процессы по следующей цепочке: вода – водные растения – беспозвоночные – рыбы – животные – человек. К тому же потенциально опасные элементы имеют свойство накапливаться в растениях, рыбе, организме животных и человека и усиливать негативное влияние. Например, превышение содержания марганца, меди и цинка в организме человека приводит к поражению центральной нервной системы [73, 74]. Такой элемент, как стронций относится ко 2 классу опасности [72]. Он имеет свойство накапливаться в печени, легких, почках, вызывать нехватку кислорода и анемию, в худшем случае – рак из-за повреждения генетического материала клеток [75]. Стронций часто присутствует в карьерных (шахтных) и дренажных водах предприятий по добыче и переработке углей [76]. Это связано с его повышенным содержанием в минеральной части углей, во вскрышных и вмещающих породах, а также достаточно высокой растворимостью его соединений.

Для целей снижения эмиссии в воды потенциально опасных элементов, в том числе тяжелых металлов, более целесообразным и экономически выгодным является использование сорбционных методов очистки сточных вод [77, 78]. В качестве сорбентов могут быть использованы твердые горючие

ископаемые, такие как бурые и окисленные каменные угли, торф, сапропель и др. [74-82]. Известно, что в составе таких природных сорбентов присутствуют активные функциональные группы и гуминовые кислоты (ГК), которые обладают поверхностно-активными свойствами, а также способностью связывать ионы металлов и органические соединения в труднорастворимые комплексы [83-87].

В работах Лесниковой Е. Б., Кухаренко Т. А., Перминовой И. В., Орлова Д. С., Юдиной Н. В. [83-86] и других [87-94] проведены исследования по изучению взаимодействия гуминовых кислот с ионами различных тяжелых металлов. Показано, что они связывают ионы тяжелых металлов, образуя труднорастворимые соединения. Тем самым нарушается подвижность тяжелых металлов в природных средах, а также снижается их доступность для растительного мира. Например, в работах [92-94] подробно рассмотрен процесс взаимодействия гуминовых кислот с тяжелыми металлами. Отмечено, что ГК проявляют высокую эффективность при связывании таких элементов как стронций, хром, свинец, никель и мышьяк. Однако, процесс выделения гуминовых кислот требует значительных затрат энергии, времени и реагентов, к тому же приводит к образованию большого числа кислых вод и твердых отходов [95].

Помимо содержания в своем составе гуминовых кислот, в угле присутствуют кислородсодержащие функциональные группы, которые также способны сорбировать ионы тяжелых металлов из водных растворов [83-87, 96-98]. В настоящее время особое значение приобретает возможность вовлечения окисленных углей в процессы промышленного производства. Окисленные угли характеризуются низкой калорийностью и содержанием большого количества мелочи, что обуславливает их отнесение на ряде предприятий к забалансовым ресурсам. Такой уголь может быть использован как материал, например, для работ, сопряженных со снижением эмиссий в воду органических и неорганических загрязнителей, в том числе тяжелых металлов.

В работах [79-83, 92-94, 96-98] рассмотрены способы применения бурых углей для этих целей, без выделения из них гуминовых кислот. Например, бурые угли Северной Богемии (Чехия) и лигниты Южно-Моравского и Западно-Словацкого угольных месторождений эффективны в связывании катионов тяжелых металлов из водных растворов, благодаря высокому содержанию преимущественно карбоксильных и фенольных функциональных групп [79]. Отмечено, что эти угли также способны удерживать ионогенные органические соединения (как основные, так и кислотные красители) и, в меньшей степени, полярные органические загрязняющие вещества. Было показано, что эти молодые бурые угли содержат довольно низкие концентрации опасных радионуклидов, тяжелых металлов и других потенциально опасных элементов, что способствует их применению в различных технологиях рекультивации [79].

В работе [80] рассматривается возможность применения бурого угля Александрийского месторождения (Украина) в качестве сорбирующего материала для почв, загрязненных тяжелыми металлами. Авторы этой работы показали, что бурый уголь имеет повышенную способность сорбировать тяжелые металлы, благодаря большой удельной площади поверхности и наличия функциональных групп, способных обеспечить хемосорбцию катионов загрязняющих веществ. Такие свойства позволили рекомендовать исследованный уголь в качестве мелиоранта для почв, загрязненных свинцом, цинком и медью [80]. В исследовании [81] показана способность лигнита (леонардита) удалять цинк из водных растворов в зависимости от pH, времени контакта и концентрации растворов металлов. Степень поглощения ионов цинка увеличивается с увеличением pH, причем максимальный процент удаления достигается при pH 6 [81].

В РФ наиболее значительными запасами бурого угля обладает Канско-Ачинский бассейн. Добыча угля ведется в основном открытым способом. Бурый уголь КАБа используется для выработки электроэнергии. Потребителями данного ресурса являются Назаровская и Березовская ГРЭС,

Красноярская ГРЭС-2, а также ТЭС таких городов как Красноярск, Абакан, Ачинск, Канск, Минусинск и Иркутск. Но для углей КАБа характерно быстрое окисление, которое может приводит к самовозгоранию, как при хранении, так и при перевозке на большие расстояния [99]. При этом возникает проблема использования глубокоокисленных углей, которые имеют низкую теплоту сгорания и относятся к забалансовым ресурсам [98]. Одним из возможных направлений использования таких бурых углей является их применение для повышения экологической безопасности использования золошлаковых отходов для рекультивации угольных разрезов.

На основе литературного анализа для реализации цели настоящей работы, следовало решить следующие задачи:

1. Провести экспериментальные исследования состава текущих и лежалых золошлаковых отходов (ЗШО) и водорастворимых веществ, выделяющихся при контакте ЗШО с водой.

2. Исследовать состав и сорбционные свойства окисленных и неокисленных бурых углей и гуминовых кислот на их основе.

3. Разработать методику определения выхода и состава водорастворимых веществ, выделяющихся из ЗШО и бурых углей, а также их смесей с различным долевым участием компонентов.

4. Провести экспериментальные исследования влияния окисленных бурых углей на изменение состава водорастворимых веществ, выделяющихся при контакте ЗШО с водой.

5. Провести экспериментальные исследования влияния окисленных бурых углей на состав водорастворимых веществ, выделяющихся при контакте с водой золошлаковых отходов в смеси со вскрышными и вмещающими породами Бородинского буроугольного разреза.

Выводы:

1. Рассмотрены современные представления о составе золошлаковых отходов сжигания углей, способах их переработки и использования в горной промышленности. Показано, что в год выработка ЗШО в России на 2015 год

составляла около 30,4 млн. тонн, при этом по самым оптимистичным прогнозам, на рынок потребителям было отгружено около 4,2 млн. тонн золошлаковых отходов.

2. Показано, что складирование ЗШО в золоотвалах приводит к попаданию растворов макро- и микроэлементов, фильтрующихся через золоотвалы в поверхностные и грунтовые воды с их последующим насыщением.

3. Отмечено, что химический состав золошлаковых отходов зависит от месторождения, разреза и пласта, из которых добыт уголь, от режима его сжигания, а также длительности нахождения ЗШО на золоотвале, что определяет основные направления использования золошлаковых отходов.

4. Перспективными способами крупнотоннажного применения ЗШО является использование их в технологиях, связанных с контактом отходов с водой, в том числе при рекультивации нарушенных земель, в сельском хозяйстве, дорожном строительстве и т.п. Такие направления использования ЗШО применяют в Польше, Германии, Индии, США и других странах. Практическое внедрение этих технологий требует предварительного изучения химического и минерального состава отходов, в том числе определения водорастворимых форм потенциально опасных элементов и условий их накопления в водах и почве.

5. Для снижения уровня эмиссии потенциально опасных элементов из ЗШО в воды возможно применение природных сорбентов, а именно бурых углей, в составе которых присутствуют активные функциональные группы и гуминовые кислоты.

Глава 2 Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны золошлаковые отходы двух ТЭС Красноярска, работающие на бурых углях Канско-Ачинского бассейна, а также неокисленный (№ 1) и окисленный (№ 2) бурые угли Бородинского разреза и полученные из них гуминовые кислоты.

2.1 Физико-технические характеристики золошлаковых отходов

Определение содержания массовой доли общей влаги.

Массовую долю общей влаги (W , %) определяли с использованием влагомера «Sartorius MA150» по методике аналогичной ГОСТ 8.649-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Угли бурые, каменные и антрацит. Инфракрасный термогравиметрический метод определения общей влаги (рисунок 3). Определение массовой доли влаги вели двухступенчатым методом, после первичного определения влаги в золошлаковых отходах (описан ниже); при этом пробу переносили в ступку и истирали до порошкообразного состояния, затем определяли влагу в измельченной пробе.



а)



б)

Рисунок 3 – Влагомер «Sartorius MA150»: а) внешний вид; б) принцип работы ИК-влагомера

Порядок выполнения испытания:

Включить влагомер в сеть, нажать кнопку ВКЛ. на передней панели прибора. Кнопками ↓↑ выбрать раздел «program» и войти в него нажатием кнопки ENTER, нажатием ENTER выбрать режим «p1». Стрелками ↓↑ выбрать «HEATING PROGRAM», затем с помощью ENTER подтвердить выбор. Выбрать «STANDART DRYING» и подтвердить с помощью ENTER. Установить температуру 130 °С кнопками ↓↑. Тремя нажатиями CF возвратиться в режим начала анализа.

Открыть крышку влагомера, взять одну металлическую чашу и аккуратно поставить ее на взвешивающее устройство, не надавливая, когда вес тары установится, появится обозначение единицы измерения после значения веса (г.); нажимаем ENTER (обнуляем вес тары). Выложить тонким слоем пробу, когда на экране появится соответствующая картинка; масса навески испытуемой пробы должна составлять 10 ($\pm 0,01$) г. Закрыть крышку влагомера, процесс высушивания пробы начнется автоматически, устройство издаст сигнал, когда высушивание будет закончено. Зафиксировать следующую информацию, выведенную на табло: массу пробы после сушки, время высушивания и измеренное значение общей влаги. Открыть крышку влагомера и дождаться, пока температура на экране упадет до комнатной. Затем повторить процедуру еще раз для следующей навески.

Предел повторяемости двух параллельных определений не должен превышать 1% абс.

Перед проведением дальнейших испытаний пробы высушивали до воздушно-сухого состояния и доводили до аналитической крупности путем растирания слипшихся агломератов, механического измельчения проб золы не требовалось.

Определение насыпной плотности.

Насыпную плотность проб отходов сжигания углей определяли с использованием воздушно-сухих проб, аналитической крупности. Пробу помещали в предварительно взвешенный мерный цилиндр, известного

объема, без дополнительного уплотнения. Затем цилиндр с пробой взвешивали и рассчитывали насыпную плотность, схема исследования приведена на рисунке 4, полученные данные приведены в таблице.



Рисунок 4 – Схема определения насыпной (объемной) плотности

Определение потерь при прокаливании.

Определение потерь при прокаливании (п.п.п.) проводили аналогично ГОСТ Р 55661-2013 Топливо твердое минеральное. Определение зольности. Сущность метода заключается в прокаливании тиглей с навеской пробы до постоянной массы при температуре $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Взвешивают чистый сухой тигель, равномерно распределяют в нем приблизительно 1 г предварительно доведенной до воздушно-сухого состояния аналитической пробы и снова взвешивают. Тигли с навесками помещают в муфельную печь при комнатной температуре, и нагревают ее в течение 60 мин до температуры 500°C . Выдерживают навески при этой температуре в течение 30 мин. Затем продолжают нагрев муфельной печи до $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Выдерживают навески при этой температуре 60 мин.

После окончания сжигания навесок тигли вынимают из муфельной печи и помещают для охлаждения сначала на толстую металлическую плиту на 10 мин, а затем в эксикатор без осушителя. После охлаждения до комнатной температуры взвешивают тигли. Проводят контрольные прокаливании при температуре $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ продолжительностью 15 мин каждое. Контрольные прокаливании прекращают, когда изменение массы зольного остатка после очередного прокаливании станет менее 1 мг.

Потери при прокаливании в процентах рассчитывают, как отношение потерь при прокаливании в граммах к массе навески, умноженное на 100 %. Предел повторяемости двух параллельных измерений составляет 2% относительно среднего результата.

Определение радиационной безопасности.

Определение радиационной безопасности отходов сжигания углей было проведено в испытательной научно-исследовательской лаборатории физико-технических измерений Забайкальского государственного университета (свидетельство об оценке состояния измерений № 18 до 30.08.2019 г.) в соответствии со следующей нормативной документацией:

- ГОСТ 30108-94 Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов;
- МР ВНИИФТРИ «Методика измерения активности радионуклидов в счетных образцах на сцинтилляционном гамма-спектрометре», 2003 г.

Методика проведения испытания основана на регистрации спектров гамма-излучения, испускаемого веществом исследуемого объекта, с последующей их компьютерной обработкой.

Испытания проведены с использованием зарегистрированного средства измерения – гамма-спектрометра сцинтилляционного «Прогресс-гамма», характеристики которого приведены в таблице 3. Для экспонирования счетных образцов был применен сосуд Маринелли, объемом 1 литр.

Таблица 3 – Характеристика средства измерения

Наименование, тип, регистрационный номер	Значение точностных характеристик	Предел измерений
Гамма-спектрометр сцинтилляционный «Прогресс-гамма», зав.№1423	±10%	От 3 Бк/кг

Подготовку и проведение испытания ведут следующим образом:

- 1) Включить питание гамма-спектрометра и прогреть его.
- 2) Провести калибровку спектрометра по энергии.
- 3) Проверить сохранность счетной характеристики спектрометра.

- 4) Измерить фоновый спектр.
- 5) Провести измерение исследуемого объекта, испытание проводят в аттестованной геометрии, для этого:
 - подготовить измеряемый объект, обеспечив взаимное расположение объекта и детектора;
 - установить время экспозиции и провести измерение.
- 6) Обработать набранную спектрограмму.

Определение рН водной вытяжки.

Определение рН водной вытяжки из отходов сжигания углей проводили аналогично ГОСТ 26423-85 Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки.

Водную вытяжку из отходов сжигания углей готовили следующим образом: в коническую колбу помещали воздушно-сухую аналитическую пробу массой 30 г, взвешенную с погрешностью не более 0,1 г. К пробам приливали цилиндром по 150 см³ дистиллированной воды. Пробу с водой перемешивали в течение 3 мин и оставляли на 5 мин для отстаивания. Через 5 минут суспензию отфильтровывали, затем отбирали по 25 см³ фильтрата и измеряли рН с помощью рН-метра. Измерения проводились на потенциометрическом титраторе «ТИТРИОН». Перед измерением рН-метр был откалиброван по трем буферным растворам (9,81; 6,86; 4,01), приготовленным из стандарт-титров. Показания прибора считывают не ранее чем через 1,5 мин после погружения электродов в суспензию. Во время работы настройку прибора периодически проверяют по буферному раствору с рН 6,86.

2.2 Определение общего содержания элементов в золошлаковых отходах

Химический состав исходных проб был определен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). АЭС-ИСП является высокочувствительным, многоэлементным, экспрессным методом анализа, позволяющим получать воспроизводимые и точные

результаты, что обусловлено использованием безэлектродного высокочастотного индукционного разряда в аргоне в качестве источника возбуждения спектра. Разряд ИСП обладает хорошей временной и пространственной стабильностью, высокой температурой, обеспечивающей эффективную атомизацию и возбуждение поступающего в него анализируемого раствора. Проведение анализа проб из их растворов позволяет, используя растворы государственных стандартных образцов, значительно упростить градуировку спектрометра.

Анализ был проведен с использованием прибора iCAP 6300 Radial View. Для этого были отобраны представительные пробы аналитической крупности, предварительно доведенные до воздушно-сухого состояния. Непосредственно перед анализом проводили растворение проб в смеси минеральных кислот. Для определения Al, As, B, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sr, V и Zn твердую пробу массой 0,1 г помещали в стакан из стеклоуглерода, добавляли 10 см³ «царской водки» (HCl:HNO₃ – 3:1), 3 см³ HF, 2 см³ HClO₄ и упаривали до влажных солей. Затем в стакан добавляли 5 см³ H₂O, 2 см³ HNO₃ и растворяли соли при нагревании. После охлаждения раствор пробы переводили водой в мерную колбу из полипропилена объемом 50 см³. Полученные растворы анализировали на спектрометре.

Для калибровки прибора использовали стандартные образцы состава раствора ионов определяемых элементов. Измерения на спектрометре проводили не ранее чем через 20 минут после включения плазмы, учет дрейфа градуировочных характеристик проводили через каждые 15 минут. Результаты анализа рассчитывали с учетом поправки «холостого» опыта.

2.3 Методика определения выхода и элементного состава водорастворимых веществ из золошлаковых отходов и углей

Метод А (соотношение твердая проба:вода 1:5 по массе):

В стаканчике объемом 150 см³ взвешивают 10±0,1 г пробы. После чего добавляют 50 см³ деионизированной воды, ставят стаканчик на магнитную

мешалку и перемешивают в течение 3 часов при постоянной фиксированной скорости. Затем смесь фильтруют под вакуумом через воронку Бюхнера с двойным фильтром «синяя лента» в колбу Бунзена, промывая стаканчик примерно 10 см³ деионизированной воды. Промывные воды также помещают на фильтр. После окончания фильтрования, осадок вместе с фильтром отбрасывают.

Примечание - в случае, если смесь представляет собой мелкодисперсную взвесь, которая быстро забивает фильтр и фильтрование проходит медленно или совсем прекращается, используют центрифугирование. Для анализа отбирают фугат над осадком.

Такую обработку проводят для 2 навесок из одной испытуемой пробы. Полученные фильтраты используют для дальнейших анализов:

Фильтрат 1 – для определения выхода сухого остатка;

Фильтрат 2 – для определения компонентного состава водорастворимых веществ.

Для определения сухого остатка фильтрат 1 количественно переносят в предварительно взвешенную фарфоровую чашку. После чего чашку ставят в гнезда крышки разогретой до 100°C водяной бани и выпаривают паром содержимое чашек досуха. Чашку с остатком переносят в сушильный шкаф, нагретый до 100-105°C, и выдерживают в течение 10 минут. После окончания сушки чашку вынимают из сушильного шкафа, охлаждают на воздухе 3 – 5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают с точностью до 0,1 мг.

Компонентный состав водорастворимых веществ определяют из фильтрата 2, который предварительно подкисляют концентрированной азотной кислотой (из расчета 1 см³ кислоты на 100 см³ раствора). В случае если концентрация элементов ниже чувствительности метода определения, получают раствор для анализа из сухого остатка фильтрата 1, следующим образом:

- в цилиндр наливают 25 см³ 5% азотной кислоты;

- пятью порциями примерно по 5 см³ кислоты обмывают всю поверхность чашки, счищая стеклянной палочкой твердый осадок с поверхности чашки;

- количественно переносят каждую такую порцию полученного раствора кислоты в полипропиленовую ёмкость объемом на 50 см³;

- полученный кислый раствор тщательно перемешивают и передают для определения общего содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Результат определения выхода водорастворимых элементов сухого остатка (C, %) для метода А рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m_2 - m_1}{m_n} * 100\% , \quad (1)$$

где m_1 – масса пустой чашки, г;

m_2 – масса чашки с остатком после выпаривания, г;

m_n – масса навески, рассчитанная на сухое состояние, г;

За результат определения сухого остатка водорастворимых форм принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений. Результат рассчитывают с точностью до 0,01 % и округляют до 0,1 %.

Метод Б (соотношение твердая проба:вода 1:50 по массе):

Взвешивают $10 \pm 0,1$ г пробы. Переносят в стакан объемом 800 см³. После чего добавляют 500 см³ деионизированной воды, стакан устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают в течение 3 часов при постоянной фиксированной скорости. Затем смесь фильтруют под вакуумом через воронку Бюхнера с двойным фильтром «синяя лента» в колбу Бунзена, промывая стаканчик примерно 10 см³ деионизированной воды. Промывные воды также помещают на фильтр. После окончания фильтрования, осадок вместе с фильтром отбрасывают.

Примечание – в случае, если смесь представляет собой мелкодисперсную взвесь, которая быстро забивает фильтр и фильтрование

проходит медленно или совсем прекращается, используют центрифугирование. Для анализа отбирают фугат над осадком.

Из полученного фильтрата пипеткой отбирают в полиэтиленовый стакан:

- 1) аликвоту 100 см³ для определения выхода сухого остатка;
- 2) 50 см³ для определения компонентного состава водорастворимых веществ.

Компонентный состав водорастворимых веществ определяют из аликвоты 50 см³ фильтрата, предварительно подкисляют его концентрированной азотной кислотой (из расчета 1 см³ кислоты на 100 см³ раствора). В случае если концентрация элементов ниже чувствительности метода определения, получают раствор для анализа из сухого остатка, по методике, описанной в методе А.

Для определения сухого остатка отобранные 100 см³ фильтрата 1 количественно переносят в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и далее проводят процедуры, подробно описанные в методе А.

Результат определения выхода водорастворимых элементов сухого остатка для метода Б рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) * V}{m_n * V_1} * 100\%, \quad (2)$$

где C – массовая доля водорастворимых элементов в пробе, %

m_1 – масса пустой чашки, г;

m_2 – масса чашки с остатком после выпаривания, г;

m_n – масса навески, рассчитанная на сухое состояние, г;

V – общий объем раствора, см³;

V_1 – объем аликвоты, взятой для выпаривания, см³.

За результат определения сухого остатка водорастворимых форм принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений. Результат рассчитывают с точностью до 0,01 % и округляют до 0,1 %.

2.4 Методы исследований углей и гуминовых кислот

Отбор и подготовку проб углей проводили по ГОСТ 10742-71 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний». Для определения состава и свойств углей и гуминовых кислот на их основе использовали следующие стандартные методики: ГОСТ Р 55662-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава» - для определения петрографического состава углей: объемной доли мацералов группы гуминита (H, %), объемной доли мацералов группы инертинита (I, %), объемной доли мацералов группы липтинита (L, %), фюзенизированных компонентов на чистый уголь (ΣOK , %); ГОСТ 33503-2015 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе» - для определения содержания влаги в аналитической пробе (W^a , %); ГОСТ Р 55661-2013 (ИСО 1171:2010) «Топливо твердое минеральное. Определение зольности» - для определения зольности (A^a , %); ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ» определение выхода летучих веществ в пересчете на сухое беззольное состояние (V^a , %); ГОСТ 32465-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектроскопии» - для определения содержания общей серы (S_t^a , %); ГОСТ 147-2013 «Топливо твёрдое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчёт низшей теплоты сгорания» - для определения высшей теплоты сгорания (Q_s^a , ккал/кг); ГОСТ 32979-2014 (ИСО 29541:2010) «Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота» - для определения содержания углерода (C^a), водорода (H^a) и азота (N^a); ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот» - для определения выхода гуминовых кислот ($(HA)_f$, %); ГОСТ 27313-2015 «Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и

формулы пересчета результатов анализа на различные состояния топлива» - для пересчета результатов измерений на сухое и сухое беззольное состояние.

В углях и полученных из них гуминовых кислотах определяли: содержание суммарных кислых (СК) [100-102], карбоксильных (КБС) [88, 101-103] и фенольных групп (ФГ) [88, 101].

Определение содержания суммарных кислых групп (СК)

Содержание суммарных кислых групп определяли методом потенциометрического титрования растворов, полученных в результате спирто-щелочной экстракции углей [100, 102]. Анализ проводили с помощью автоматического титратора «Титрион» совместно с анализатором жидкости «Эксперт-001» с установленным программным обеспечением «Титрион» в комплекте (рисунок 5).

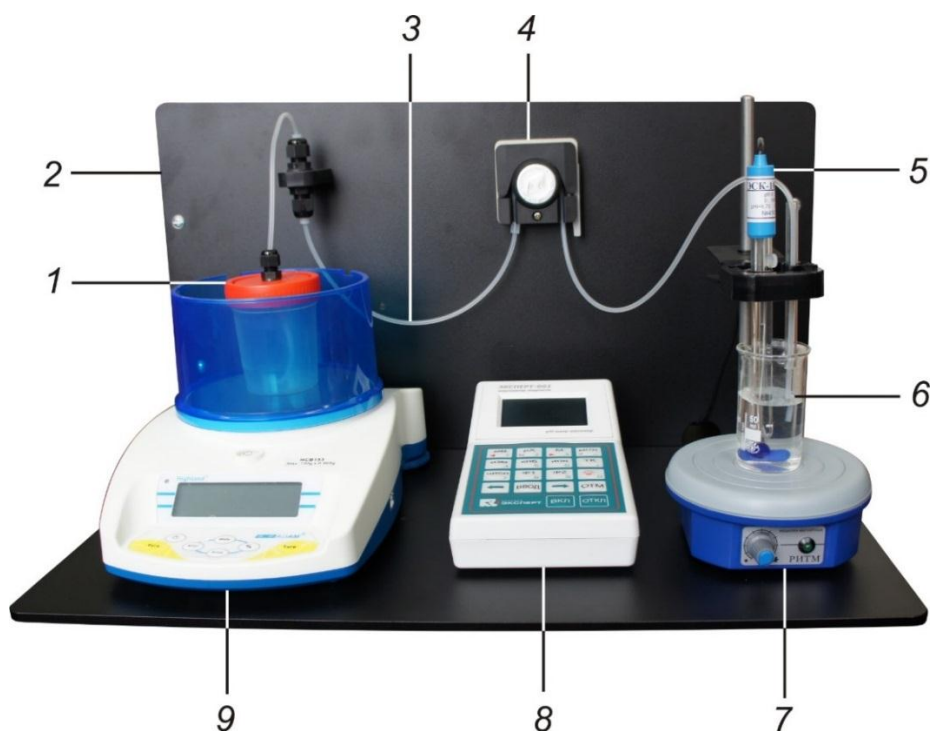


Рисунок 5 – Внешний вид прибора в сборе: 1 – стакан с раствором титранта, 2 – корпус, 3 – трубка насоса, 4 – перистальтический насос, 5 – электродная система, 6 – стакан с анализируемым раствором, 7 – магнитная мешалка, 8 – анализатор «Эксперт-001», 9 – весы

Для анализа использовали пробу угля аналитической крупности (менее 0,2 мм). Одновременно определяли в пробе содержание аналитической влаги и зольности. Сущность метода заключается в обработке испытуемого угля

спиртовым раствором гидроокиси калия и последующей нейтрализации избытка щелочи соляной кислотой. По количеству гидроокиси калия, израсходованной на нейтрализацию СК групп, определяют их содержание [100, 102].

Конечную точку титрования находили потенциометрическим методом по возникновению скачка потенциала в точке эквивалентности при нейтрализации избытка щелочи соляной кислотой. Если прибор указывает одну точку эквивалентности – записывается одно значение объема титранта, пошедшего на титрования для достижения точки эквивалентности, если две и более – за конечную точку титрования принимается первая точка, т. е. с наибольшим значением рН.

Подготовка к анализу состоит из следующих операций:

- приготовление 0,1Н раствора HCl. Раствор готовится из фиксанала в соответствии с инструкцией к нему или по ГОСТ 25794.1-83;

- приготовление 0,1Н спиртового раствора КОН. Для приготовления раствора 6 г гидроокиси калия растворяют в широкогорлой колбе в 1000 см³ спирта. После отстаивания в колбе, закрытой пробкой, в течение 24 ч раствор декантируют в склянку из темного стекла и сразу закрывают резиновой пробкой, обернутой тонкой фторопластовой или полиэтиленовой пленкой;

- приготовление буферных растворов рН=9,18; рН=6,86; рН=4,01. Растворы готовятся из стандарт-титров в соответствии с инструкциями к ним.

Проведение анализа:

- 1) Обработка проб 0,1Н спиртовым раствором КОН.

В две сухие конические колбы вместимостью 100 см³ помещают навески аналитической пробы угля массой по $1 \pm 0,0002$ г. Пипеткой наливают в колбы по 50 см³ 0,1Н спиртового раствора КОН, закрывают пробкой и оставляют на 24 часа. Для контрольного опыта в колбу наливают 50 см³ 0,1Н спиртового раствора КОН, но без навески угля. Содержимое колбы оставляют на 17-20 ч, периодически встряхивая их первые 3-4 часа. На следующий день перед

проведением испытания пробы встряхивают и оставляют на 2 ч для отстаивания. Во время отстаивания проб необходимо подготовить прибор «Титрион» к работе.

2) Работу по определению остаточного содержания КОН в растворе проводили на приборе «Титрион» по замеру pH в режиме «регистрации кривой». Более подробный ход анализ изложен в работе [102].

В зависимости от результатов титрования первой из 2-х параллельных проб устанавливают уточненный режим титрования для следующей пробы испытуемого угля. Записывают объемы титранта, пошедшего на титрование каждой пробы.

3) Обработка результатов. Содержание суммарных кислых групп в пробе угля (СК) в мг-экв на 1 г угля вычисляют по формуле:

$$СК = \frac{(V - V_1) \times V_2 \times 0.1}{V_3 \times m}, \quad (3)$$

где V – объем 0,1Н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование щелочного раствора контрольного опыта, см³;

V_1 – объем 0,1Н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование щелочного раствора рабочего опыта (после обработки пробы угля), см³;

V_2 – объем 0,1Н спиртового раствора гидроокиси калия, прилитый к навеске угля (50 см³), см³;

V_3 – объем 0,1Н фильтрата спиртового раствора гидроокиси калия, взятый для титрования (25 см³), см³;

m – масса навески угля, в пересчете на сухое беззольное состояние, вычисленная по формуле:

$$m = m_1 \frac{100 - W^a - A^a}{100}, \quad (4)$$

где m_1 – масса навески угля, взятого на анализ, г;

W^a – аналитическая влага, %;

A^a – аналитическая зольность, %.

За окончательный результат определения принимают среднее значения из двух параллельных определений.

Статистическая обработка результатов, полученных для углей разных типов, показала, что предел сходимости результатов измерений содержания суммарных кислых групп (СК, мг-экв/г) составляет:

- при содержании СК от 0 до 1 мг-экв/г – 0,05 мг-экв/г;
- при содержании СК от 1 до 3 мг-экв/г – 0,01 мг-экв/г;
- при содержании СК свыше 3 мг-экв/г – 0,015 мг-экв/г.

Определение содержания карбоксильных групп (КБС)

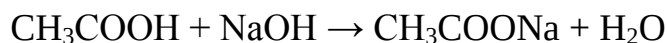
Определение содержания КБС проводили по реакции угля с ацетатом кальция ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (0,4 Н) [88, 101-103]:



Рассчитывали необходимую навеску $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, помещали ее в мерную колбу на 1000 см³ и доводили до метки дистиллированной водой.

Готовили 0,02Н раствор NaOH из сухой соли. Нормальность NaOH устанавливали по стандартному 0,1Н раствору HCl. Рассчитывали поправочный коэффициент К. Щелочь оттитровывали кислотой в присутствии фенолфталеина, при этом наблюдался четкий переход из ярко- розовой окраски в бесцветный раствор.

Концентрацию уксусной кислоты, содержащуюся в 0,4Н ацетате кальция, определяли титрованием 0,02Н NaOH.



В коническую колбу объемом 100 см³ отбирали из бюретки 20 см³ раствора ацетата и оттитровывали NaOH в присутствии фенолфталеина до перехода раствора из прозрачного в розовый. Определяли средний объем NaOH, пошедшего на титрование по трем параллельным испытаниям и рассчитывали нормальность уксусной кислоты:

$$H_{\text{CH COOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times H_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}; H_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0.02 \cdot V_{\text{NaOH}}}{20}, \quad (6)$$

Проведение анализа [101]. В колбу объемом 25 см³ помещали пробу массой 0,05 г и доливали 20 см³ 0,4Н раствора ацетата кальция. В течение трех суток колбы периодически встряхивали. На четвертый день отбирали пипеткой 10 см³ раствора в отдельную колбу и титровали 0,02Н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Содержание карбоксильных групп КБС (мг-экв/г) рассчитывали по формуле:

$$КБС = \frac{V_{NaOH} \cdot H_{NaOH} \cdot 2 - H_{CH_3COOH} \cdot V_{CH_3COOH}}{m^{daf}}, \quad (7)$$

где V_{NaOH} – количество щелочи, пошедшей на титрование;

H_{NaOH} – нормальность раствора щелочи;

H_{CH_3COOH} – нормальность уксусной кислоты;

m^{daf} – масса сухого беззольного образца.

Предел сходимости результатов двух параллельных измерений содержания карбоксильных групп (КБС, мг-экв/г) составляет 0,05 мг-экв/г.

Определение содержания фенольных групп (ФГ)

Так как суммарные кислые группы – это сумма фенольных и карбоксильных групп, то для определения содержания ФГ, необходимо вычесть из суммарных кислых количество КБС [88, 101].

Определение суммарных кислых и карбоксильных групп в гуминовых кислотах проводили по вышеописанным методикам. При этом масса пробы для определения суммарных кислых групп составляла – 0,5 г, а для определения карбоксильных групп – 0,05 г.

2.4.1 Характеристика углей и гуминовых кислот на их основе

По результатам технического анализа (таблица 4), такие показатели как зольность, выход летучих веществ, содержание общей серы выше в окисленном угле. Теплота сгорания окисленного угля на 1200 ккал/кг ниже, чем теплота сгорания неокисленного угля. Наибольший выход ГК характерен для окисленного бурого угля Бородинского разреза, угли характеризуются сходным петрографическим составом и имеют близкую стадию

метаморфизма. В составе обоих углей в основном содержатся мацералы группы гуминита.

Таблица 4 – Технический и петрографический анализ углей [104]

Номер пробы	(НА) ^{daf} , %	Технический анализ				Петрографический анализ, %			
		A ^d , %	V ^{daf} , %	S _t ^d , %	Q ^{daf} , ккал/кг	H	I	L	ΣОК
№ 1	6,8	5,6	49,1	0,23	6915	97	3	0	-
№ 2	46,5	11,2	51,2	0,68	5708	90	8	2	8

Примечание: (НА)^{daf} – выход гуминовых кислот на сухое беззольное состояние; A^d – зольность в пересчете на сухое состояние; V^{daf} – выход летучих веществ в пересчете на сухое беззольное состояние; S_t^d – содержание общей серы в пересчете на сухое состояние; Q^{daf} – высшая теплота сгорания в пересчете на сухое беззольное состояние; H – объемная доля мацералов группы гуминита; I – объемная доля мацералов группы инертинита; L – объемная доля мацералов группы липтинита; ΣОК – содержание фюзенизированных компонентов на чистый уголь.

В пробах угля и полученных из них гуминовых кислотах определяли: содержание суммарных кислых и карбоксильных групп, рассчитывали содержание фенольных групп. Также был проведен анализ проб углей и гуминовых кислот на содержание в них углерода, водорода, азота и серы. По результатам элементного анализа произведен расчет атомного соотношения водорода к углероду и рассчитано содержание кислорода по разности (O^a_d).

Таблица 5 – Характеристика бурых углей Бородинского разреза и полученных из них гуминовых кислот [104]

Номер пробы	СК, мг-экв/г	КБС, мг-экв/г	ФГ, мг-экв/г	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	N ^{daf} , %	S _t ^d , %	O ^a _d , %	H/C, ат.
№ 1	4,18	0,45	3,73	76,2	5,27	0,61	0,23	13,60	0,83
ГК из №1	6,45	2,66	3,79	64,2	5,13	0,65	0,23	29,79	0,96
№ 2	3,46	1,22	2,24	64,2	3,70	1,10	0,68	21,44	0,69
ГК из №2	6,39	6,07	0,32	54,5	3,48	1,06	0,62	40,34	0,77

Примечание: содержание СК, КБС, ФГ рассчитано на сухое беззольное состояние; C^{daf} – содержание углерода в пересчете на сухое беззольное состояние; H^{daf} – содержание водорода в пересчете на сухое беззольное состояние; N^{daf} – содержание азота в пересчете на сухое беззольное состояние; H/C – атомное соотношение углерода к водороду.

Данные, представленные в таблице 5, показывают, что окисленный бурый уголь по сравнению с неокисленным углем характеризуется меньшим содержанием углерода и водорода, большим содержанием кислорода, а также меньшим отношением Н/С, что указывает на большую степень ароматичности его органического вещества. Интересно отметить, что, несмотря на более высокое содержание кислорода в окисленном угле, содержание суммарных кислых групп в нем примерно в 1,5 раза ниже по сравнению с неокисленным углем (рисунок 6). При этом окисленный уголь характеризуется в 3 раза большим содержанием карбоксильных групп (рисунок 7).

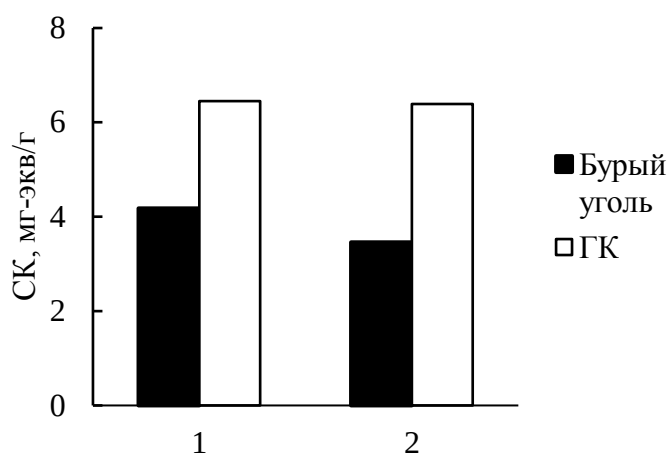


Рисунок 6 – Содержание суммарных групп в неокисленном (№1) и окисленном бурых углях (№2) и гуминовых кислотах (ГК)

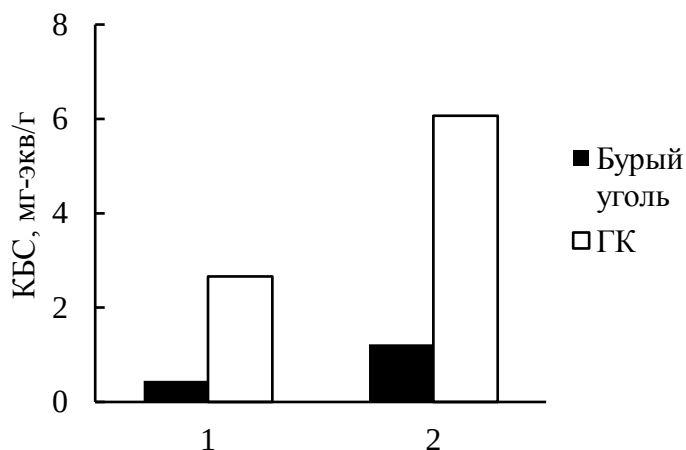


Рисунок 7 – Содержание карбоксильных групп в неокисленном (№1) и окисленном бурых углях (№2) и гуминовых кислотах (ГК)

Подобные закономерности наблюдаются для гуминовых кислот, полученных из исходных углей. Гуминовые кислоты из окисленного угля отличаются меньшим содержанием углерода и водорода, большим содержанием кислорода, меньшим отношением Н/С. Содержание суммарных кислых групп в гуминовых кислотах сопоставимо. Однако, ГК из окисленного угля отличаются в 3 раза большим содержанием карбоксильных, и во столько же раз меньшим содержанием фенольных групп по сравнению с гуминовыми кислотами из неокисленного угля (рисунок 8).

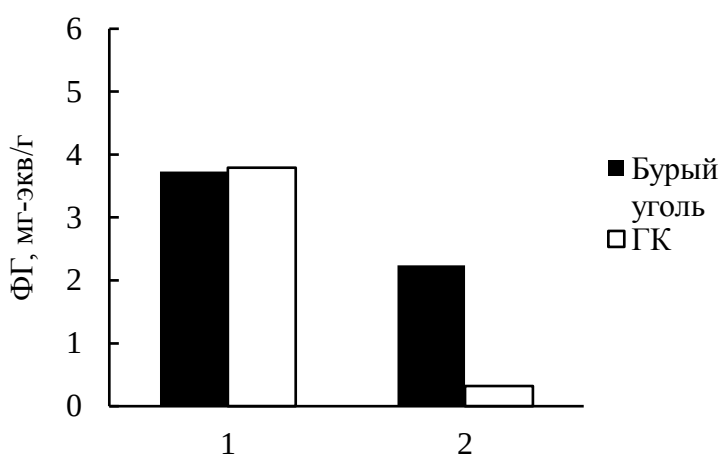


Рисунок 8 – Содержание фенольных групп в неокисленном (№1) и окисленном углях (№2) и гуминовых кислотах (ГК)

Сравнивая угли и полученные из них гуминовые кислоты, следует отметить, что ГК отличаются от углей меньшим содержанием углерода и меньшей степенью ароматичности. Содержание суммарных кислых и карбоксильных групп выше в ГК по сравнению с исходными углями. При этом содержание фенольных групп в гуминовых кислотах из неокисленного угля практически не изменяется (по сравнению с исходным углем), а в ГК из окисленного угля уменьшается в 7 раз. Возможно, это связано с тем, что в процессе окисления фенольные группы подвергаются изменению и переходят в карбоксильные группы.

Выход и состав водорастворимых веществ из углей.

Определение выхода и состава водорастворимых веществ из углей проводили по методу Б, описанному выше. Выход водорастворимых веществ из окисленного бурого угля составил 0,96%, из неокисленного угля – 0,35%.

Таблица 6 – Состав водорастворимых веществ, полученных из углей

Элемент	Бурый уголь (№1)	Окисленный бурый уголь (№2)
	Содержание водорастворимого элемента, мг/дм ³	
B	0,08	0,20
Ba	0,04	0,08
Ca	7,5	19,0
Fe	0,06	0,04
Mg	3,6	11,0
Mn	0,03	0,04
Sr	0,18	1,52
Zn	0,020	0,006
V	н.п.о.*	н.п.о.

*н.п.о. – ниже предела определения

Определение состава водорастворимых продуктов из бурых углей (таблица 6) показало, что в обоих углях присутствуют заметные количества водорастворимого кальция, магния, марганца, железа и стронция. Следует отметить, что содержание водорастворимого бора, бария, кальция, магния и особенно стронция выше в окисленном угле.

2.4.2 Методика определения сорбционных свойств углей и гуминовых кислот

Сорбционные свойства углей и гуминовых кислот оценивали по поглощению ими ионов стронция из водных растворов [107]. Концентрацию стронция в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе фирмы Люмэкс «МГА-1000». Из соли стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, предварительно высушенной при 105°C в сушильном шкафу в течение часа, был приготовлен исходный раствор с концентрацией 100 мг/дм³. Затем из исходного раствора готовили модельные растворы стронция с концентрацией 1, 2, 5, 10, 20 и 50 мг/дм³. pH полученных растворов был равен 6,1.

Навески бурого окисленного и неокисленного угля помещали в конические колбы вместимостью 150 см³. Одновременно отбирали навески угля для определения содержания в них аналитической влаги. Аккуратно приливали в колбу 100 см³ раствора стронция определенной концентрации, затем помещали колбу на магнитную мешалку и перемешивали суспензию с постоянной скоростью в течение суток. После окончания перемешивания суспензию фильтровали через фильтр «синяя лента», который предварительно промывали деионизированной водой. Полученные растворы имели окраску от светло-коричневого до темно-коричневого цвета. Для исключения мешающего влияния растворенных органических веществ при атомно-абсорбционном анализе в растворы добавляли 3 мл коагулянта (алюмокалиевые квасцы [105]) и выдерживали 30 минут. Затем растворы фильтровали и проводили анализ на содержание стронция на приборе «МГА-1000». В качестве контрольного опыта использовали исходные растворы стронция соответствующей концентрации, в которые также добавляли 3 см³ коагулянта, выдерживали 30 минут, фильтровали и анализировали растворы. При расчете результатов учитывали степень поглощения стронция в присутствии коагулянта в контрольном опыте.

При работе на «МГА-1000» использовали лампу с полым катодом типа ЛТ-2. Аналитическая резонансная линия стронция 460,7 нм. Перед анализом растворов проводили градуировку прибора. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводили каждый раз перед началом анализа подготовленных растворов, а также после каждых 15-20 измерительных циклов. По полученным данным рассчитывали степень очистки (а, %) по следующей формуле (8):

$$a = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \cdot 100\% , \quad (8)$$

где C_1 – концентрация исходного раствора, мг/дм³;

C_2 – концентрация раствора после проведения испытания, мг/дм³.

Приготовление алюмокалиевых квасцов [105]. В колбу вместимостью 1000 см³ вносят 125 г алюмокалиевых квасцов и растворяют в 1000 см³ дистиллированной воды. Раствор нагревают до 60°C и постепенно прибавляют 55 см³ концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Отстаивают в течение одного часа. Затем переносят осадок в стакан 2000 см³ и промывают несколько раз дистиллированной водой до отсутствия в промывной воде аммиака, хлоридов и нитратов.

Выводы:

1. Разработана методика определения выхода и состава водорастворимых веществ из золошлаковых отходов и углей. Установлено, что в водорастворимых веществах, полученных из окисленного и неокисленного бурого угля Бородинского разреза, присутствуют соединения бора, бария, кальция, железа, магния, марганца и стронция. Содержание водорастворимого бора, бария, кальция, магния и особенно стронция выше в окисленном угле.

2. Для исследования состава и свойств углей и гуминовых кислот применяли стандартные методы анализа. Определение содержания суммарных кислых, карбоксильных и фенольных групп проводили по апробированным ранее методикам.

3. Окисленный бурый уголь отличается меньшим содержанием углерода и водорода, более высоким содержанием азота, серы и кислорода по сравнению с неокисленным углем. Гуминовые кислоты, выделенные из бурого окисленного угля, по сравнению с гуминовыми кислотами из неокисленного угля проявляют аналогичные закономерности по содержанию основных элементов.

4. Содержание суммарных кислых и карбоксильных групп больше в гуминовых кислотах по сравнению с исходным углем. Содержание фенольных групп в гуминовых кислотах из окисленного угля значительно уменьшается по сравнению с исходным углем и гуминовыми кислотами из неокисленного угля.

Глава 3 Состав и свойства отходов сжигания углей

3.1 Химический состав и свойства золошлаковых отходов

Объектами исследования были текущие золы уноса (ЗУ) и накопленные золошлаковые отходы (лежалые отходы) двух предприятий ТЭК Красноярского края: ГРЭС-2 и ТЭЦ-3, использующих для сжигания бурые угли Канско-Ачинского бассейна (КАБ) (таблица 7) [106]. За все время работы на ТЭС сожжено 214 млн. тонн угля (данные на 2016 г.). Самая современная ТЭС Красноярского края ТЭЦ-3 использует бурый уголь Бородинского разреза. Установленное оборудование энергоблока ТЭЦ-3 дает возможность существенно снизить выбросы вредных веществ и обеспечить современным экологические параметры, которые соответствуют европейским экологическим требованиям. Трехступенчатая система сжигания топлива в котлах обеспечивает снижение выбросов оксидов азота на 40%. Мощнейший электрофильтр позволяет улавливать 99,7 % золы.

Таблица 7 – Перечень проб отходов сжигания углей

№ пробы	Описание
ЗШО 1	Лежалые золошлаковые отходы ТЭЦ-3
ЗШО 2	Лежалые золошлаковые отходы ГРЭС-2
ЗУ ТЭЦ-3	Текущие отходы ТЭЦ-3
ЗУ ГРЭС-2	Текущие отходы ГРЭС-2

Золошлаковые отходы были отобраны с разных участков золоотвалов ЗШО 1 (4 участка) и ЗШО 2 (3 участка). Внешний осмотр проб показал высокий уровень их обводненности. Поэтому в первую очередь в пробах была определена массовая доля общей влаги. Определение массовой доли общей влаги проводили по методу, описанному во 2 главе. Данные первой и второй ступени сушки приведены в таблице 8. Текущие золы уноса ТЭЦ-3 и ГРЭС-2 поступили в сухом состоянии.

Расхождение по влажности на разных участках составляет от 20 до 35%. Это говорит о неравномерном распределении влаги в разных точках золоотвалов.

Таблица 8 – Массовая доля общей влаги лежалых отходов [106]

Номер участка отбора	1 степень W, %	2 степень W, %
ЗШО 1		
1	47,2	0,8
2	35,6	0,3
3	63,0	0,7
4	56,4	0,6
ЗШО 2		
1	44,0	0,5
2	28,1	0,4
3	52,7	1,0

Для дальнейшего проведения испытаний пробы высушивали до воздушно-сухого состояния и доводили до аналитической крупности путем растирания слипшихся агломератов. Перед проведением анализа была приготовлена смесь лежалых отходов ЗШО 1 с разных участков в равных пропорциях, и аналогичная смесь лежалых отходов ЗШО 2 (таблица 9). Затем были определены основные характеристики отходов сжигания углей, а также выход и состав их водорастворимых веществ.

Таблица 9 – Характеристика отходов сжигания углей [106]

Номер участка отбора	Массовая доля аналитической влаги, %	Потери при прокаливании, %	Насыпная плотность, г/см ³	pH водной вытяжки
ЗШО 1				
Смесь	7,9	15,5	0,63	9,9
1	7,7	14,0	0,60	10,3
2	2,0	17,0	0,90	9,1
3	12,0	19,7	0,57	10,1
4	11,2	19,3	0,50	10,1
ЗШО 2				
Смесь	8,6	15,5	0,74	10,2
1	13,7	20,3	0,70	10,6
2	6,2	9,1	0,96	10,4
3	5,8	17,1	0,56	9,5
Текущие отходы				
ЗУ ТЭЦ-3	0,2	0,5	1,15	12,7
ЗУ ГРЭС-2	1,1	3,4	0,60	11,3

Определение массовой доли аналитической влаги проводили аналогично ГОСТ 33503. Результаты определения массовой доли аналитической влаги показывают, что лежалые отходы имеют более высокую аналитическую влажность по сравнению с текущими золами уноса. В свою очередь зола уноса ТЭЦ-3 обладает меньшим содержанием влаги, в отличие от ЗУ ГРЭС-2. В среднем потери при прокаливании (п.п.п.) лежалых отходов ЗШО 1 и 2 не отличаются. Однако видно, что в текущих золах уноса ЗУ ГРЭС-2 содержание несгоревшего углерода значительно больше по сравнению с золами уноса ТЭЦ. Существенное различие в значениях насыпной плотности текущих зол уноса ТЭЦ-3 и ГРЭС-2 связано с разным содержанием диоксида кремния. Для пробы зола уноса ГРЭС-2 его содержание составляет 22, 4%, а для пробы ЗУ ТЭЦ-3 – 60,5 % [106]. Определение pH водной вытяжки из отходов проводили аналогично ГОСТ 26423-85. Полученные данные показывают, что все пробы имеют щелочную реакцию среды. Лежалые отходы отличаются более низким pH водной вытяжки.

Анализ радиационной безопасности лежалых отходов ЗШО 1 и 2 представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты определения радиационной безопасности лежалых отходов ТЭЦ-3 и ГРЭС-2

Наименование показателя	Ед. изм.	Лежалые отходы	
		ЗШО 1	ЗШО 2
^{226}Ra	Бк/кг	39,39	28,1
^{232}Th	Бк/кг	16,01	11,31
^{40}K	Бк/кг	32,8	43,5
Аэфф.	Бк/кг	60,15	46,67

По ГОСТ 30108 был произведен расчет суммарной удельной активности естественных радионуклидов (ЕРН) в ЗШО обеих проб по результатам испытаний, позволяет отнести их к материалам I класса по радиационной опасности и использовать без ограничения [106].

В целом исследование лежалых ЗШО и текущих зол уноса показало, что они различаются по составу, в том числе по содержанию в них остаточного углерода и насыпной плотности.

По методу, описанному во второй главе, был изучен химический состав лежалых и текущих отходов. Химический состав лежалых отходов ЗШО 2 был определен в пробах, отобранных с разных точек золоотвала (таблица 11).

Таблица 11 – Результаты определения химического состава лежалых отходов ЗШО 1 по разным точкам отбора методом АЭС-ИСП

Элемент	ЗШО 2		
	Участок 1	Участок 2	Участок 3
	Содержание, % масс.		
Al	3,3	2,8	2,7
B	0,06	0,01	0,04
Be	0,0005	0,0004	0,0003
Ca	11,1	8,1	14,4
Co	0,004	0,002	0,001
Cr	0,003	0,004	0,003
Cu	0,006	0,004	0,004
Fe	7,2	3,0	5,2
K	0,21	0,29	0,23
Mg	2,2	1,7	2,4
Mn	0,2	0,5	0,2
Mo	0,0073	0,0028	0,0034
Na	0,18	0,19	0,19
Ni	0,011	0,056	0,007
P	0,016	0,016	0,017
Sr	0,15	0,23	0,26
Ti	0,16	0,19	0,14
V	0,0054	0,0059	0,0044

Полученные данные показывают, что на разных участках золоотвала наблюдаются значительные расхождения по содержанию таких элементов, как бор, кальций, железо, молибден, никель и стронций, что говорит о неравномерности распределения данных элементов по всему объему золоотвала. Также был проведен анализ химического состава текущих зол уноса и лежалых отходов ТЭЦ-3 и ГРЭС-2 (таблица 12). Анализ лежалых

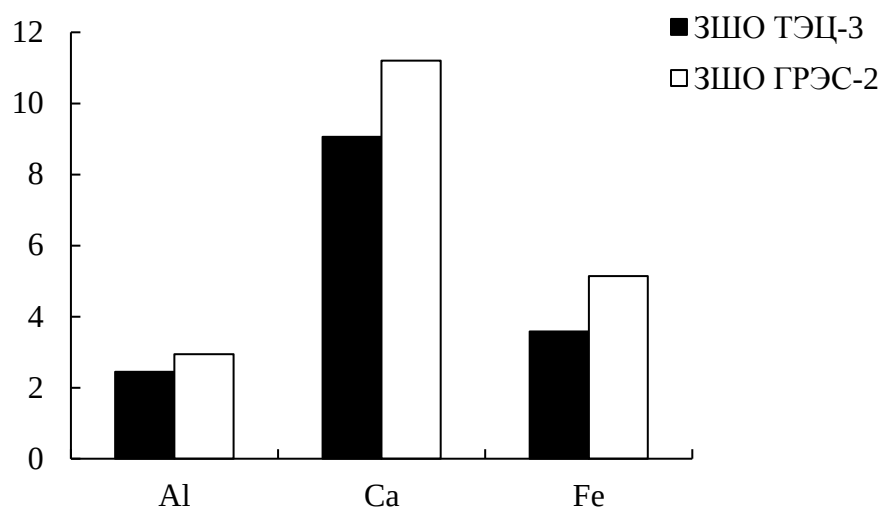
отходов был проведен из смеси проб (в равных количествах), отобранных с разных участков золоотвала, как для ЗШО ТЭЦ-3, так и для ГРЭС-2. Содержания Cd, Zn, и Pb оказались ниже предела чувствительности метода определения.

Таблица 12 – Химический состав отходов сжигания углей

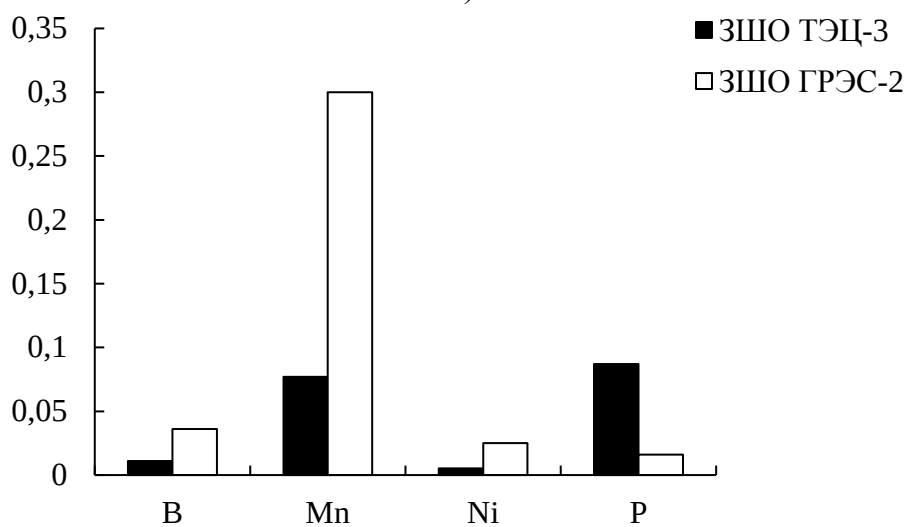
Элемент	Номер пробы			
	Лежалые отходы		Текущие отходы	
	ЗШО ТЭЦ-3	ЗШО ГРЭС-2	ЗУ ТЭЦ-3	ЗУ ГРЭС-2
	Содержание, % масс.			
Al	2,45	2,94	2,61	5,23
B	0,01	0,04	0,01	0,06
Be	0,00049	0,00042	0,00041	0,00086
Ca	9,06	11,20	9,97	15,90
Co	0,001	0,002	0,001	0,003
Cr	0,0025	0,0031	0,0029	0,0110
Cu	0,0043	0,0046	0,0034	0,0073
Fe	3,58	5,14	2,94	7,09
K	0,25	0,24	0,32	0,38
Mg	2,1	2,1	2,0	3,2
Mn	0,077	0,300	0,058	0,087
Mo	0,004	0,004	0,004	0,004
Na	0,2	0,2	0,2	0,4
Ni	0,005	0,025	0,005	0,021
P	0,087	0,016	0,011	0,028
Sr	0,23	0,21	0,25	0,55
Ti	0,13	0,16	0,15	0,24
V	0,0050	0,0052	0,0046	0,0120

Средние содержания таких элементов, как бериллий, кобальт, медь, калий, магний, молибден, натрий, стронций и ванадий в пробах ЗШО 1 и 2 схожи. Содержания элементов, имеющих существенное отличие в лежалых отходах двух предприятий приведены на рисунке 9.

Отмечено высокое содержание фосфора в лежалых ЗШО 1 (в пять раз) относительно ЗШО 2, марганца в пробе ЗШО 2 в четыре раза больше, чем в пробе ЗШО 1. Содержание бора, никеля, кальция, алюминия и железа также выше в пробе ЗШО 2.



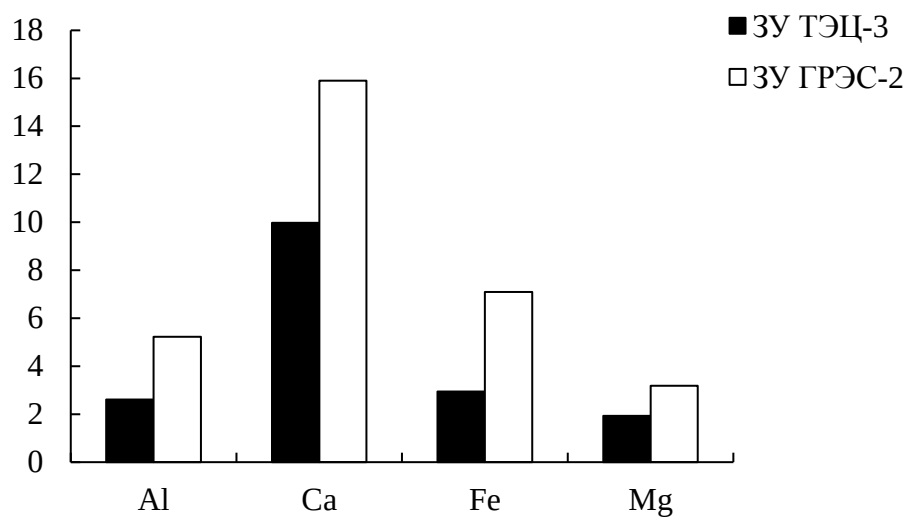
а)



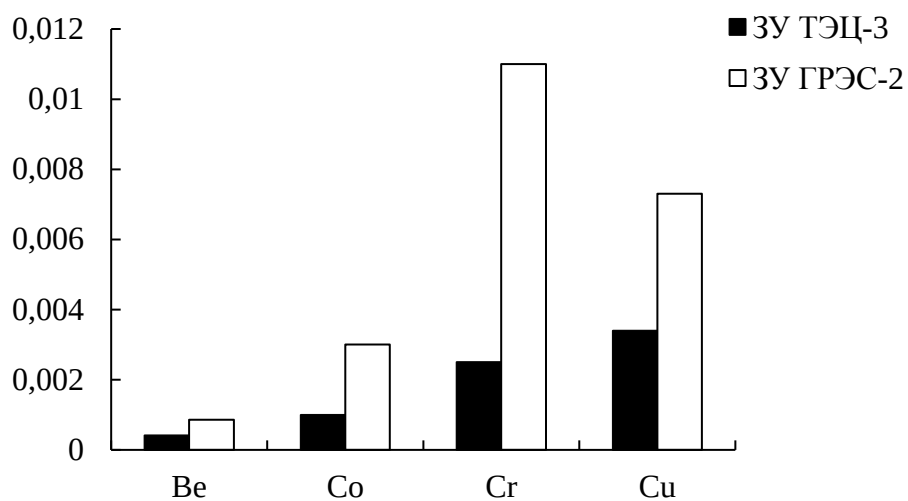
б)

Рисунок 9 – Содержание элементов в лежалых 3ШО ТЭЦ-3 и ГРЭС-2

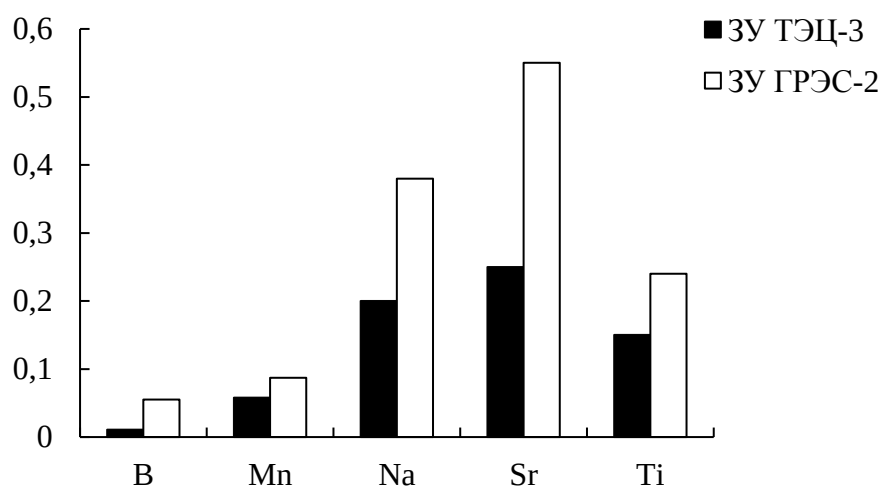
а) алюминий, кальций, железо; б) бор, марганец, никель, фосфор



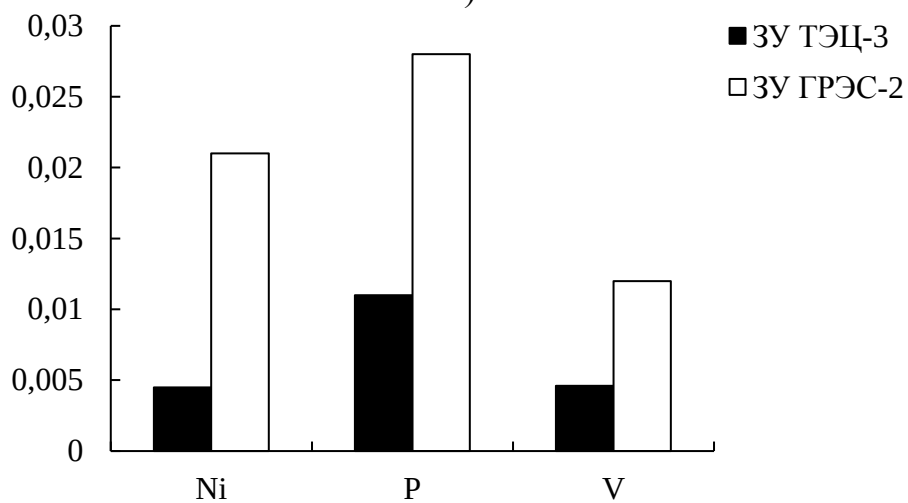
а)



б)



в)



г)

Рисунок 10 – Содержание элементов в текущих золах уноса (ЗУ) ТЭЦ- 3 и ГРЭС-2: а) алюминий, кальций, железо, магний; б) бериллий, кобальт, хром, медь; в) бор, марганец, натрий, стронций, титан; г) никель, фосфор, ванадий

Полученные данные показывают, что текущие золы уноса и лежалые отходы различны по химическому составу. Содержание таких элементов, как алюминий, бериллий, кальций, медь, молибден, стронций, титан и ванадий в пробах лежалых отходов ЗШО 1 и 2, а также текущих отходов ЗУ ТЭЦ-3 схожи. Содержание данных элементов в текущих золах уноса ГРЭС-2 значительно выше, чем в лежалых отходах и текущих золах уноса ТЭЦ-3 (рисунок 10). Содержание железа, марганца и фосфора выше в лежалых отходах ЗШО ТЭЦ-3 по сравнению с текущими золами уноса этого же предприятия. Что касается текущих зол уноса и лежалых отходов ГРЭС-2 содержание марганца и никеля выше в лежалых отходах, содержание остальных элементов в 1,5-2 раза выше в текущих отходах ГРЭС-2. Это может говорить о том, что при складировании отходов в золоотвалы происходит постепенное вымывание данных элементов в нижележащие слои или в поверхностные и грунтовые воды.

3.2 Содержание и компонентный состав водорастворимых веществ в золошлаковых отходах

Для определения выхода и состава водорастворимых веществ из отходов сжигания углей была разработана методика, которая описана во 2 главе и в работе [107]. Оценивали выход водорастворимых веществ из зол уноса и лежалых золошлаковых отходов по методу Б в главе 2, при соотношении твердая проба:вода 1:50 (рисунок 11).

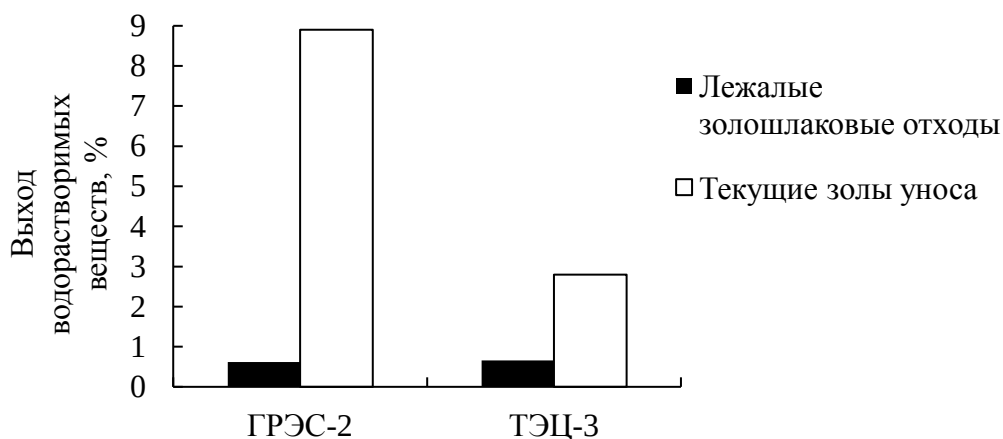


Рисунок 11 – Выход водорастворимых веществ из отходов сжигания углей

Выход водорастворимых веществ из текущих зол уноса значительно выше по сравнению с лежалыми золошлаковыми отходами. Данные о составе водорастворимых веществ из отходов представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Состав водорастворимых веществ отходов сжигания углей

Элемент	Содержание, мг/дм ³			
	Лежалые отходы		Текущие отходы	
	ЗШО 1	ЗШО 2	ЗУ ТЭЦ-3	ЗУ ГРЭС-2
B	0,43	0,81	0,13	0,29
Ba	0,07	0,17	1,04	0,25
Ca	28	27	108	281
Cr	н.п.о.	н.п.о.	0,009	0,478
Fe	0,006	0,006	0,032	0,024
Mg	1,00	0,23	0,13	1,21
Mn	0,0004	0,0003	0,0017	0,0024
Mo	н.п.о.	н.п.о.	0,006	0,074
Sr	2,04	1,71	5,12	18,20
Zn	0,002	н.п.о.	0,011	0,012
V	0,006	0,006	0,002	0,026

*н.п.о. – ниже предела определения

Изучение элементного состава водорастворимых веществ из зол уноса и золошлаковых отходов говорит о том, что золы уноса разных предприятий существенно различаются по содержанию в водорастворимых продуктах макро- и микроэлементов, таких как бор, хром, молибден, марганец и, особенно, стронций. В лежалых золошлаковых отходах предприятия ТЭЦ-3 содержание водорастворимых магния и ванадия выше по сравнению с текущими отходами этого же предприятия. Содержание бария, кальция, хрома, железа, марганца, молибдена, цинка и особенно стронция в лежалых отходах снижается по сравнению с текущими отходами.

Выводы:

1. Исследованы состав и свойства текущих зол уноса и лежалых золошлаковых отходов двух предприятий Красноярского края, использующих для сжигания бурые угли КАБа. Показано, что лежалые ЗШО отличаются от зол уноса большим содержанием влаги, что говорит об их обводненности.

Насыпная плотность лежалых отходов и текущих зол уноса существенно не отличается, за исключением золы уноса ТЭЦ-3, это связано с высоким содержанием в ней диоксида кремния – 60,5%. Лежалые отходы отличаются от текущих зол уноса более низким рН водной вытяжки.

2. Приведено сравнение химического состава лежалых золошлаковых отходов и текущих зол уноса. Показано, что золы уноса обладают более высоким содержанием таких элементов как алюминий, кальций, хром, железо (для ГРЭС-2), калий, стронций и титан.

3. Установлено, что выход водорастворимых элементов из текущих зол уноса на порядок выше выхода водорастворимых веществ из лежалых ЗШО.

4. Показано, что содержание водорастворимых форм бария, кальция, хрома, железа, марганца, молибдена, цинка и, особенно, стронция в текущих золах уноса значительно выше, чем содержание этих водорастворимых элементов в лежалых ЗШО. Это может указывать на то, что в процессе складирования отходов происходит выщелачивание этих элементов, которые в дальнейшем могут поступать в поверхностные и грунтовые воды.

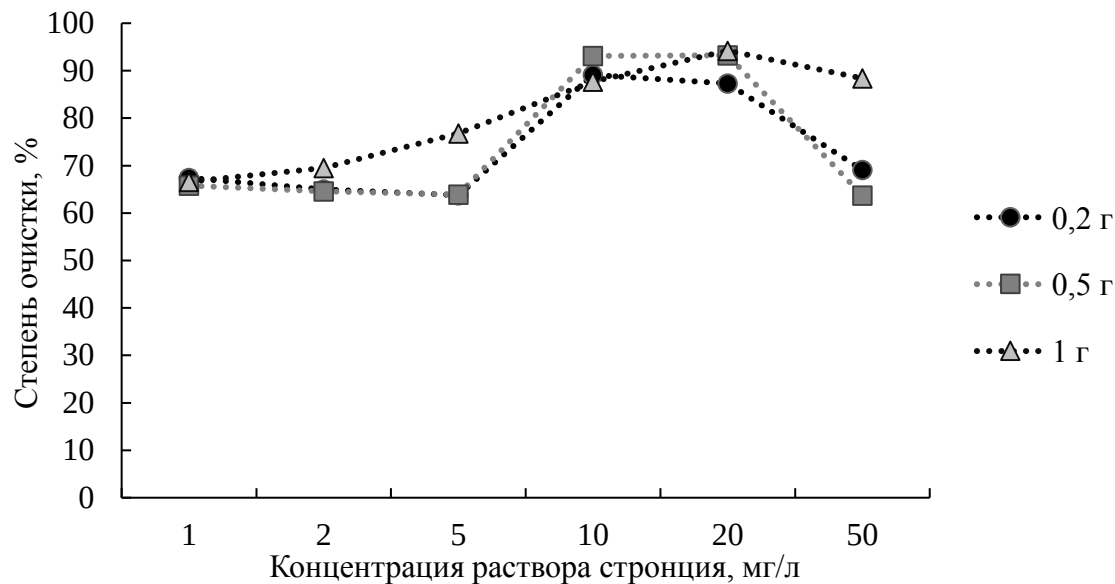
Глава 4 Сорбционная активность бурых углей и гуминовых кислот по отношению к ионам стронция в водных растворах

Исследование сорбционной активности по отношению к ионам стронция в водных растворах бурых углей и гуминовых кислот на их основе проводили по методике, описанной во 2 главе и в работе [104]. Количество угля для проведения испытаний в пересчете на сухое состояние составляло 0,2; 0,5 и 1,0 г. Количество угля для испытаний определяли в соответствии с содержанием в них ГК и их потенциальной емкостью по отношению к стронцию [87, 93]. В таблице 14 представлены данные, отражающие степень очистки растворов стронция разной концентрации в зависимости от количества добавленного угля.

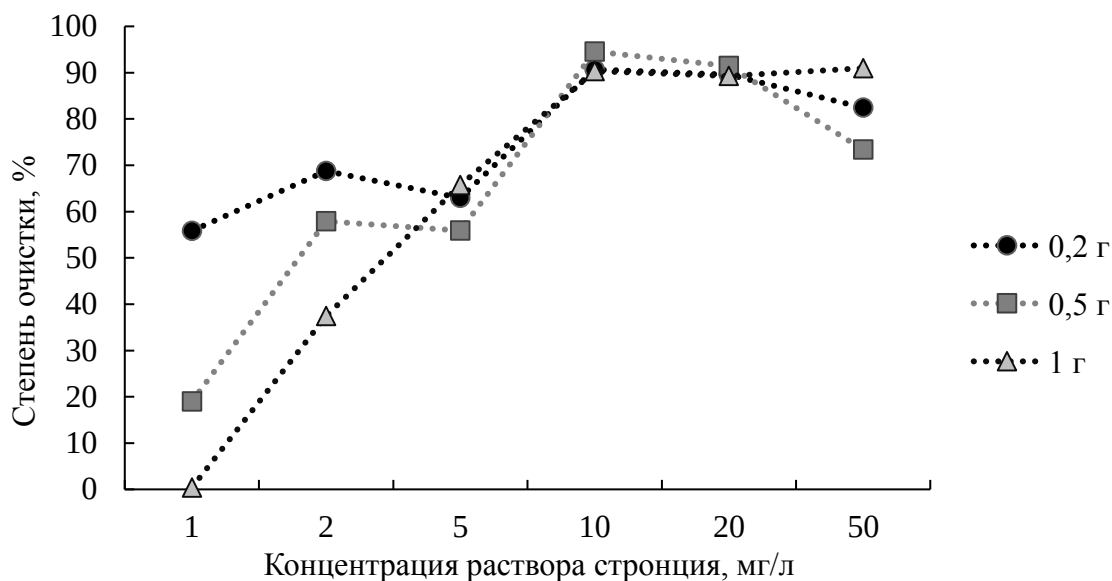
Таблица 14 – Степень очистки растворов стронция разной концентрации в зависимости от количества добавленного угля.

Количество добавленного угля, г	Концентрация раствора стронция, мг/дм ³	Степень очистки, %	
		Неокисленный бурый уголь	Окисленный бурый уголь
0,2	1	67,42	55,84
	2	64,95	68,73
	5	63,77	62,94
	10	89,10	90,69
	20	87,31	89,58
	50	69,12	82,42
0,5	1	65,77	18,98
	2	64,56	57,90
	5	63,89	55,90
	10	93,08	94,56
	20	93,24	91,44
	50	63,72	73,42
1	1	66,60	0,39
	2	69,46	37,44
	5	76,79	65,73
	10	87,69	90,31
	20	94,21	89,30
	50	88,39	90,97

Степень очистки растворов от стронция при добавлении окисленного и неокисленного угля различна. На рисунке 12 представлена зависимость степени очистки растворов стронция различной концентрации от количества добавленного неокисленного и окисленного угля.



а)



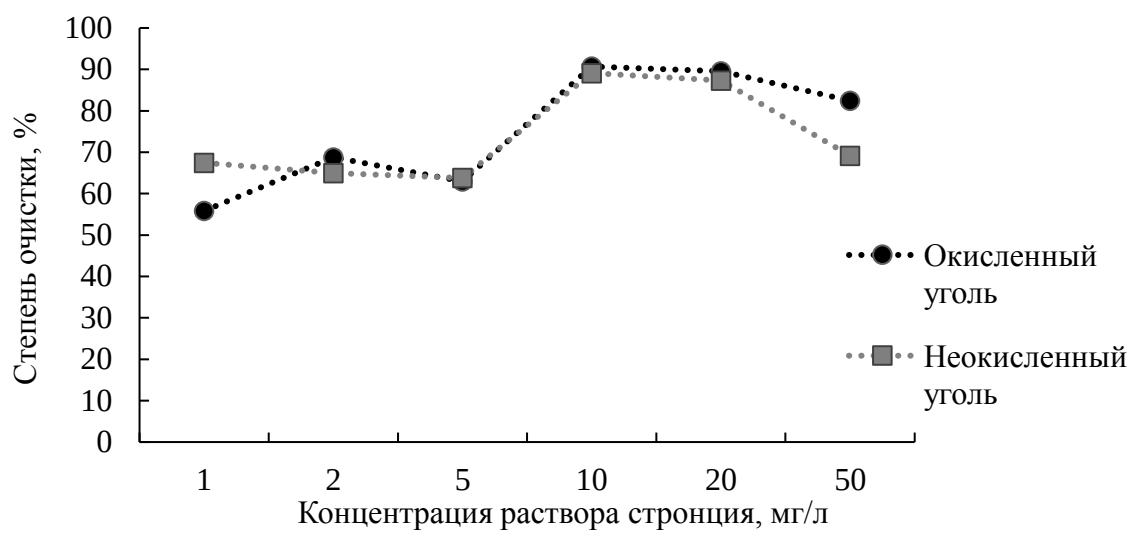
б)

Рисунок 12 – Зависимость степени очистки растворов стронция различной концентрации от количества добавленного а) неокисленного угля, б) окисленного угля [104]

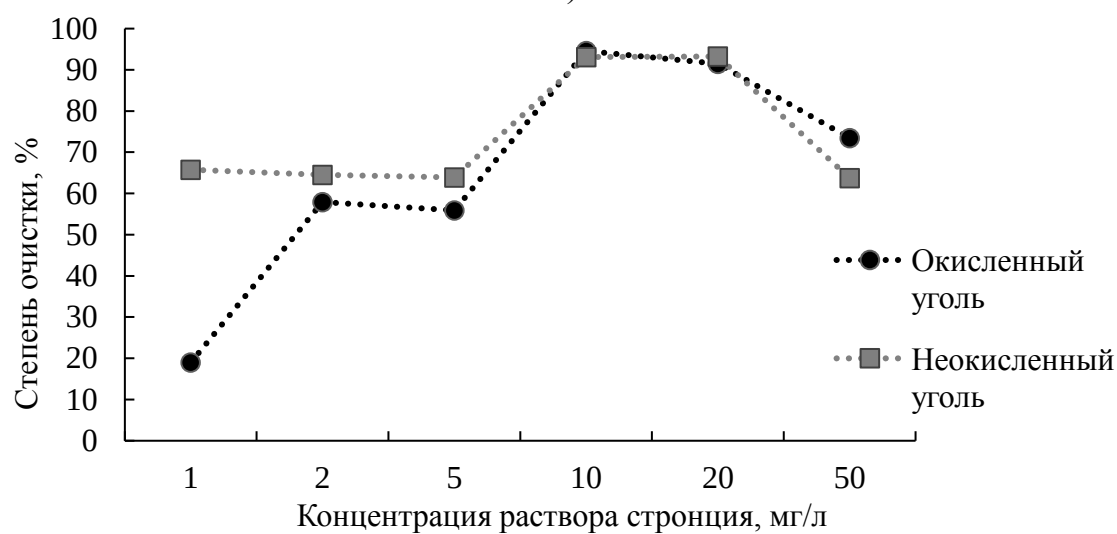
В целом зависимость степени очистки от количества добавленного угля проявляется только в случае использования окисленного угля. С увеличением количества окисленного угля резко снижается эффективность очистки растворов в области низких концентраций стронция (от 1 до 5 мг/дм³). Возможно, это связано с тем, что происходит дополнительная эмиссия в растворы водорастворимого стронция из окисленного угля, что показано во второй главе. При высоких концентрациях стронция (от 10 до 50 мг/дм³) увеличение количества окисленного угля приводит к повышению эффективности очистки до 90 %. Что касается неокисленного угля, то он проявляет сопоставимую эффективность очистки, как в области низких, так и в области высоких концентраций, вне зависимости от количества добавленного угля [104].

Сравнение степени очистки растворов стронция различной концентрации, при одинаковом расходе окисленного и неокисленного угля представлено на рисунке 13.

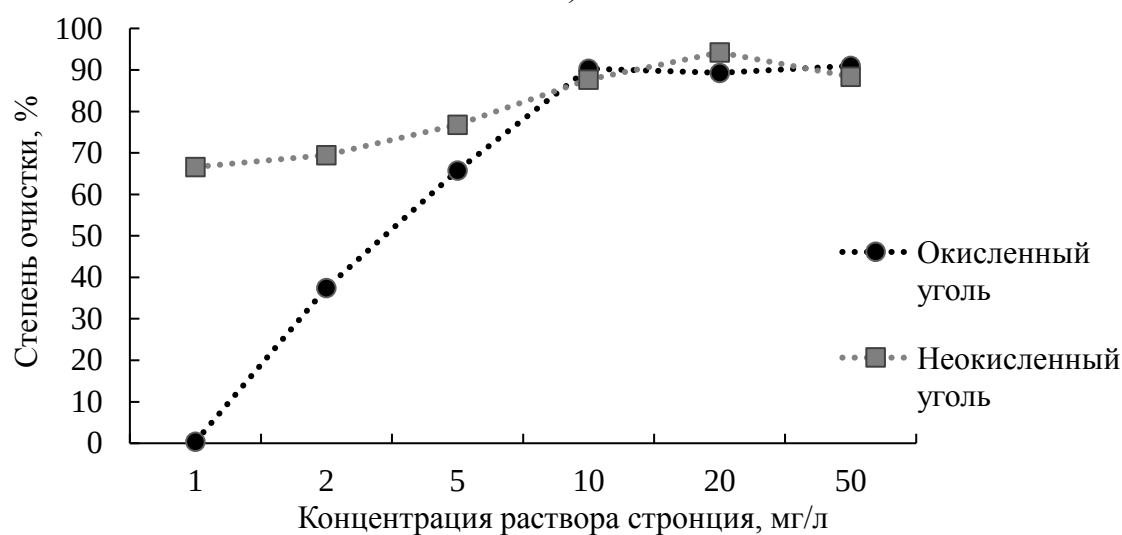
Применение как окисленного, так и неокисленного угля позволяет при использовании их сопоставимых количеств достигнуть эффективной очистки растворов от стронция. При низких концентрациях стронция степень очистки растворов от стронция выше у неокисленного угля. При высоких концентрациях стронция эффективность очистки практически одинакова как для окисленного, так и для неокисленного угля. Стоит отметить, что при концентрации стронция 50 мг/дм³ окисленный уголь эффективнее очищает растворы от стронция, по сравнению с неокисленным углем.



а)



б)



в)

Рисунок 13 – Влияние вида угля на степень очистки растворов стронция при добавлении: а) 0,2 г; б) 0,5 г; в) 1 г [104]

Аналогичные испытания сорбционной активности по методике, описанной во второй главе, проводили и для гуминовых кислот. Для достижения значения pH 3,0 исходный раствор стронция подкисляли 3% серной кислотой. Количество ГК для проведения испытания составляло 0,1 г, что соответствует 1,5 г неокисленного угля и 0,2 г окисленного угля. Концентрация раствора стронция для проведения испытания составляла 10 мг/дм³.

В результате проведенных испытаний показано (таблица 15), что степень очистки растворов от стронция при pH 6,1 гуминовыми кислотами из неокисленного угля составила 11,4%, а ГК из окисленного угля – 50,5%. Для исходного окисленного угля степень очистки при таких же условиях (количество угля 0,2 г, концентрация раствора 10 мг/л) составила 90,7%, а для неокисленного угля (при добавлении 1 г) на соответствующей концентрации – 87,7% [104]. Таким образом, степень очистки растворов от стронция при использовании только гуминовых кислот ниже, чем при очистке с использованием бурых углей. В целом это может быть связано с наличием в углях активных кислородсодержащих функциональных групп или дополнительных механизмов, удерживающих ионы стронция.

Таблица 15 – Степень сорбции стронция гуминовыми кислотами при разных показателях pH

№ и тип образца	Степень очистки от стронция, %	
	pH = 3,0	pH = 6,1
Гуминовые кислоты из №1	1,9	11,3
Гуминовые кислоты из №2	38,8	50,5

Гуминовые кислоты из окисленного угля эффективнее очищают водные растворы от стронция по сравнению с гуминовыми кислотами из неокисленного угля. С увеличением кислотности среды до pH = 6,1 возрастает степень сорбции стронция гуминовыми кислотами. Подобные закономерности наблюдаются и при изучении сорбционной активности бурого окисленного

угля по отношению к ионам стронция в водных растворах при изменении pH от 3,0 до 6,1 (таблица 16).

Таблица 16 – Сорбционная активность бурого окисленного угля Бородинского разреза по отношению к ионам стронция при разных показателях pH

№	Количество угля, г	Степень очистки от стронция, %	
		pH = 3,0	pH = 6,1
1	0,2	19,3	90,7
2	0,5	38,9	85,1
3	1	49,4	86,8

Полученные данные показали, что количество сорбированного окисленным углем стронция зависит от показателя pH: увеличение его с 3,0 до 6,1 приводит к увеличению степени сорбции углем стронция более чем в 4,5 раза и достигает 90%.

При рассмотрении механизмов сорбции углями и ГК ионов металлов, постоянно возникает вопрос о прочности образующихся органоминеральных комплексов и возможной вторичной эмиссии этих металлов в процессах природного выщелачивания. В этой связи были проведены работы по оценке форм связи такого металла, как германий, в структуре бурого угля (лигнита) Серчанского месторождения [108]. Ранее проведенные исследования [109] по распределению германия в углях показали, что этот элемент присоединен к органическому веществу твердых горючих ископаемых по типу комплексного гумата в виде циклов с системой связей (рисунок 14) или германийорганического соединения.

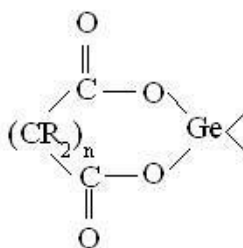


Рисунок 14 – Комплексный гумат германия

В свою очередь, особый интерес представляют данные, полученные при определении выхода гуминовых кислот из лигнитов. Проведенные исследования показали, что в исследуемых пробах в работе [108] содержание свободных гуминовых кислот не превышает 1-2%. При этом механоактивация лигнита по методике [110], привела к незначительному увеличению выхода ГК. Последовательное извлечение гуминовых кислот из бурого угля Новиковского месторождения [109] показало, что каждая новая порция гуминовых кислот может характеризоваться разной величиной относительной концентрации германия. Для определения приуроченности германия к органическому или минеральному веществу лигнита проводили разделение пробы в 2 жидкостях разной плотности (таблица 17).

Таблица 17 – Результаты разделения пробы лигнита в тяжелых жидкостях [108]

Фракция, г/см ³	Выход фракции, %	Зольность фракции, % на сухое состояние	Содержание германия, г/т сухого лигнита
≥ 1.6	12	34,2	133,45
< 1.6	88	5,0	220,14
≥ 1.45	20	23,6	163,34
< 1.45	80	5,2	226,18

Полученные данные указывают, что основное количество германия находится в составе органического вещества лигнита. Это дает основание полагать, что сорбция тяжелых металлов, в частности стронция, бурым углем приведет к образованию достаточно устойчивых комплексных органоминеральных соединений, что обусловит низкую подвижность металлов в части перехода в растворимые формы. Также более подробно эти вопросы были рассмотрены в [87] на примере устойчивости органических комплексов на основе гуминовых кислот с различными металлами.

Выводы:

1. Показано, что окисленный и неокисленный бурые угли Бородинского разреза обладают высокой сорбционной активностью по отношению к ионам стронция в водных растворах.

2. При высоких концентрациях стронция в водных растворах окисленный и неокисленный бурые угли проявляют сопоставимую эффективность очистки. При концентрациях стронция в водных растворах менее 5 мг/дм³ значительно снижается эффективность очистки окисленным углем. При использовании для очистки окисленного угля необходимо контролировать и учитывать содержание в нем водорастворимого стронция.

3. Установлено, что наибольшей сорбционной активностью характеризуются гуминовые кислоты из окисленного бурого угля Бородинского разреза.

4. Показано, что сорбционная активность окисленного угля и гуминовых кислот из бурых углей увеличивается с изменением pH от 3,0 до 6,1.

5. Сорбционная активность в сопоставимых условиях бурых углей Бородинского разреза по отношению к ионам стронция выше, чем сорбционная активность гуминовых кислот, полученных из этих углей.

6. Анализ экспериментальных результатов по оценке приуроченности ионов металлов, на примере германия, к органической массе бурого угля, показал, что гуминовые кислоты в составе бурого угля образуют прочные комплексные связи с ионами металлов в виде гуматов, которые, в свою очередь, труднорастворимы в воде.

**Глава 5 Обоснование применения окисленных бурых углей
Бородинского разреза для повышения экологической безопасности
утилизации золошлаковых отходов ТЭС**

**5.1 Особенности геологии и разработки Бородинского бурогоугольного
месторождения «Разрез Бородинский имени М.И. Щадова»**

Бородинское бурогоугольное месторождение входит в состав Рыбинского угленосного района, который является составной частью Канско-Ачинского бассейна. Месторождение представляет собой мульдообразную синклинальную складку (Бородинская мульда) северо-западного простирания, длиной 13 км и шириной 9 км, выполненную юрскими отложениями на палеозойском основании. Мощность юрских отложений достигает 465 м. Район предприятия «Разрез Бородинский им. М. И. Щадова» представляет собой открытую на северо-восток всхолмленную равнину, пересеченную сетью мелких рек.

Юрские отложения подразделяются на три свиты: переяславскую (нижняя юра), камалинскую и бородинскую (средняя юра). На месторождении выявлено до 20 угольных пластов, 4 из которых имеют рабочую мощность (суммарно до 46 м) и подлежат отработке (сверху вниз): Рыбинский-1, Рыбинский-2, Бородинский-1, Бородинский-2. На выходах мощных пластов угля под четвертичными отложениями встречаются зоны частичного и полного выгорания углей размером от 1-2 до десятков гектар. Верхняя часть пластов угля в этой области, как правило, представлена окисленным углем. Под воздействием кислорода воздуха и грунтовых вод в верхней части массива углей происходит изменение всех его свойств. По химическому составу окисленные угли отличаются повышенным содержанием кислорода, азота и гуминовых кислот, низкой теплотой сгорания, пониженным содержанием углерода и водорода. Содержание в углях гуминовых кислот, по данным угольной базы России [111], может служить показателем степени окисленности углей. Согласно [111], окисленные угли Бородинского разреза

характеризуются высоким выходом гуминовых кислот – более 55%, и относятся к высокой степени окисленности. Мощность сажистых углей чаще всего составляет 1-2 м, но на Бородинском месторождении встречаются участки окисленного угля мощностью до 9-10 м. Нижняя граница незначительно окисленных углей располагается на глубине до 36 м. Запасы окисленных углей, вследствие невозможности их использования в энергетике, либо не учитываются, либо принимаются в качестве забалансовых.

Четвертичные отложения представлены эллювиально-делювиальными и аллювиальными образованиями, которые сплошным чехлом перекрывают коренные породы юрского возраста. Отложения представлены суглинками, супесями, глинами, реже щебнем, дресвой и песком. Мощность четвертичных отложений весьма не выдержана, она колеблется от 0,5 до 15-20 м. Песчаники принимают широкое участие в разрезе пород между угольными пластами. Залегают они в виде слоев мощностью от 0,7 до 4 м в верхней части разреза и до 7-9 м в междупластиях Рыбинского - Бородинского-1 - Бородинского-2. Фациально замещаются алевролитами. Мощность междупластья Бородинский-I и Бородинский-II – до 16 м, при средней мощности – 8 м. Мощность вскрыши над пластом Бородинский-I на участке «Восточный-1» – от 5 до 25 м.

Согласно «Методическим рекомендациям по оценке эксплуатационных запасов подземных дренажных вод месторождений твердых полезных ископаемых» Бородинское угольное месторождение по сложности гидрогеологических условий можно отнести к группе 2 – «сложных». По ландшафтным условиям район относится к лесостепной зоне. Характерным для района расположения предприятия является недостаточное количество осадков (годовая норма меньше или немного превышает 400 мм). Наименьшее их количество приходится на февраль – март. Максимум осадков, в основном, приходится на июль, в отдельных районах на июль – август. Летние осадки носят преимущественно ливневой характер и могут быть очень интенсивными, когда за одни сутки выпадает месячная норма осадков.

Основообразующими породами почв района являются поверхностные слои четвертичных отложений. По механическому составу - почвы суглинистые и супесчано-песчанистые. Для данной территории характерны бурые слабоподзоленные почвы и выщелоченный чернозем.

Весь объем вскрышных пород, включая окисленные угли пласта Боодинский-1, полностью по мере образования утилизируется путем засыпки в выработанное пространство. Формирование внутренних отвалов производится путем заполнения выработанного пространства разреза с учетом последующей рекультивации нарушенных земель и направления их дальнейшего целевого использования.

Отсыпка внутренних отвалов производится до уровня дневной поверхности с учетом усадки пород. Укладка пород производится послойно: в нижней части располагаются малопригодные коренные горные породы (алевролиты и песчаники), далее размещаются потенциально плодородные породы (глины, суглинки). На верхний слой наносится плодородный слой почвы (ПСП), мощность которого определяется направлением дальнейшего целевого использования рекультивированных земель.

Проектом рекультивации земель (2007 г.) на разрезе «Бородинский» предусматривается восстановление нарушенных земель за период 2008-2030 гг. общей площадью 2643,6 га, в том числе под пашню – 51 га, пастбища – 105 га, лес – 981 га, водоем – 520 га, самозарастание – 86,6 га. Это потребует нанесения ПСП в объеме 4014,0 тыс. м³, грубой и чистовой планировки внутренних отвалов в объеме 811,7 и 405,8 тыс. м³ соответственно.

В рамках настоящей работы была рассмотрена возможность утилизации золошлаковых отходов, образующихся при сжигании бурых углей Канско-Ачинского бассейна на ТЭС Красноярского края, для природоохранных и восстановительных мероприятий Бородинского угольного разреза. Для определения возможности безопасной утилизации золошлаковых в условиях их контакта с водой были выполнены следующие исследования:

- изучен состав водорастворимых веществ, образующихся из золошлаковых отходов;
- исследовано влияние окисленного и неокисленного бурого угля на состав водорастворимых продуктов, образующихся при контакте ЗШО с водой;
- проведены экспериментальные исследования влияния золошлаковых отходов на состав водорастворимых веществ, образующихся при контакте с водой смесей вскрышных и вмещающих пород с окисленным углем, составляющих тело отвала.

5.2 Влияние окисленных бурых углей Бородинского разреза на состав водорастворимых продуктов из золошлаковых отходов

В настоящей работе были проведены исследования по изучению состава водорастворимых веществ, образующихся при контакте золошлаковых отходов с водой в присутствии окисленного и неокисленного бурого угля Бородинского разреза (при разных соотношениях ЗШО:Уголь). Исследование проводили по методике определения выхода и компонентного состава водорастворимых веществ, подробно описанной во 2 главе (метод Б). Такое определение проводили как для углей, так и для ЗШО, полученные данные представлены во второй и третьей главе соответственно. Затем смешивали уголь с ЗШО в пропорциях 90:10 (9 г ЗШО и 1 г угля), 80:20 (8 г ЗШО и 2 г угля) и 50:50 (5 г угля и 5 г ЗШО). По представленной ниже методике расчета эмиссии водорастворимого элемента для каждой смеси и ее составляющих рассчитывали теоретический и экспериментальный процентный выход каждого элемента [112]. Цель исследования состояла в оценке эмиссии в воду потенциально опасных элементов, образующихся при контакте золошлаковых отходов с водой, и влиянии на этот показатель бурых углей.

А. Исходные данные для расчета:

- выход водорастворимых веществ (C , %) для смесей и их отдельных компонентов (при соотношении твердая проба:вода=1:50);
- содержание в водных вытяжках смесей (и их отдельных составляющих) химических элементов, определенных экспериментально методом АЭС-ИСП (B , мг/дм³).

Б. По имеющимся результатам проводили следующие расчеты:

- рассчитывали содержание каждого химического элемента в граммах (B_1 , г) в общем объеме водной вытяжки по формуле:

$$B_1 = \frac{B \times V}{1000}, \text{ г} \quad (9)$$

где B – содержание химического элемента в водной вытяжке, мг/дм³;

V – общий объем водной вытяжки (в настоящей работе 0,5 дм³), дм³;

1000 – коэффициент согласования размерности единиц от «мг» в «г».

- рассчитывали количество водорастворимых веществ в граммах (C_1 , г) для смесей и их отдельных компонентов по формуле:

$$C_1 = \frac{C \times M^c}{100}, \text{ г} \quad (10)$$

где C – выход водорастворимых веществ, %;

M^c – масса навески твердой пробы с поправкой на содержание в ней массовой доли аналитической влаги, г

- рассчитывали процентное содержание каждого химического элемента в общей массе всех водорастворимых продуктов (A , %) по формуле:

$$A = \frac{B_1 \times 100}{C_1}, \% \quad (11)$$

При расчете вводили следующие допущения:

а) принимали, что компоненты смеси не взаимодействуют друг с другом при воздействии воды;

б) принимали, что выход водорастворимых веществ из части навески каждого компонента не отличается от выхода из всей навески при воздействии на нее 500 см³ воды. Другими словами, выход водорастворимых

веществ и эмиссия элементов не зависят от соотношения твердая проба:вода.

В. Далее определяли расчетную (теоретическую) эмиссию в раствор каждого элемента смесей в процентах от расчетного выхода водорастворимых веществ из исходных продуктов в зависимости от соотношения компонентов в смеси.

Для этого производили следующие расчеты:

- рассчитывали теоретический выход водорастворимых веществ ($D_{в-в}$, %) для каждой смеси с учетом долевого участия компонентов в ней по формуле:

$$D_{в-в} = C^1 \times \frac{X}{100} + C^2 \times \frac{Y}{100}, \% \quad (12)$$

где C^1 – выход водорастворимых веществ из компонента 1 (уголь) смеси, %;

C^2 – выход водорастворимых веществ из компонента 2 (ЗШО) смеси, %;

X, Y – содержание каждого компонента в смеси, %.

- определяли расчетное количество водорастворимых веществ в граммах ($D_{в-в}^Г$, г) для каждой смеси, по формуле 2, где вместо выхода водорастворимых веществ ($C, \%$), определенного экспериментальным путем, использовали рассчитанный выход водорастворимых веществ ($D_{в-в}, \%$) для каждой смеси. Такой расчет выполняли для всех смесей.

- рассчитывали содержание каждого водорастворимого элемента ($E_{эл}$, г) в граммах для каждой смеси с учетом долевого участия компонентов в ней по формуле:

$$E_{эл} = B_1^1 \times \frac{X}{100} + B_1^2 \times \frac{Y}{100}, г \quad (13)$$

где B_1^1 – содержание водорастворимого элемента в граммах для компонента 1 (уголь), г;

B_1^2 – содержание водорастворимого элемента в граммах для компонента 2 (ЗШО), г;

X, Y – содержание каждого компонента в смеси, %.

- определяли расчетную (теоретическую) величину эмиссии в раствор отдельного химического элемента из смесей ($E_{эл}^{\%}$, %) в процентах от теоретического выхода водорастворимых веществ из этих смесей по формуле:

$$E_{эл}^{\%} = \frac{E_{эл} \times 100}{D_{В-В}^r}, \% \quad (14)$$

Такой расчет производили для всех смесей при различных соотношениях компонентов в них.

Затем сопоставляли экспериментально полученные значения эмиссий отдельных элементов с их теоретически возможным значением. Если теоретические значения больше экспериментальных, значит в условиях эксперимента произошло взаимодействие компонентов смеси, благоприятное для уменьшения эмиссии данного элемента в воду.

Результаты проведенного исследования по влиянию бурых углей на изменение эмиссии в воду потенциально опасных элементов, образующихся при контакте золошлаковых отходов с водой, представлены в таблицах 18-21 [112].

Таблица 18 – Изменение эмиссии потенциально опасных элементов при взаимодействии окисленного бурого угля с золошлаковыми отходами ТЭЦ-3 [112].

Проба	Окисленный уголь	ЗШО 1	Смеси ЗШО 1 с окисленным углем при различных соотношениях (ЗШО:Уголь)					
			90:10		80:20		50:50	
Элемент	А, %	А, %	Е [%] _{эл} , %	А, %	Е [%] _{эл} , %	А, %	Е [%] _{эл} , %	А, %
В	0,10	0,33	0,29	0,49	0,27	0,15	0,19	0,11
Ba	0,04	0,05	0,05	0,16	0,05	0,04	0,05	0,03
Ca	9,9	21,2	19,6	81,9	18,2	18,0	14,5	14,6
Fe	0,021	0,004	0,007	0,051	0,009	0,002	0,014	0,006
Mg	5,7	0,8	1,4	8,4	2,1	3,5	3,7	4,1
Mn	0,0224	0,0003	0,0034	0,0051	0,0062	0,0022	0,0134	0,0053
Sr	0,79	1,55	1,44	3,98	1,34	1,16	1,10	0,95
Zn	0,003	0,001	0,001	0,004	0,002	0	0,002	0,002
V	0	0,004	0,004	0,010	0,003	0	0,002	0

Таблица 19 – Изменение эмиссии потенциально опасных элементов при взаимодействии окисленного бурого угля с золошлаковыми отходами ГРЭС-2 [112].

Проба	Окисленный уголь	ЗШО 2	Смеси ЗШО 2 с окисленным углем при различных соотношениях (ЗШО:Уголь)					
			90:10		80:20		50:50	
Элемент	А, %	А, %	Е [%] _{эл} , %	А, %	Е [%] _{эл} , %	А, %	Е [%] _{эл} , %	А, %
В	0,10	0,65	0,57	2,45	0,50	0,83	0,32	0,45
Ba	0,042	0,14	0,12	0,19	0,11	0,05	0,08	0,04
Ca	9,9	22,1	20,3	66,5	18,6	21,5	14,7	15,9
Fe	0,021	0,005	0,007	0,208	0,010	0,012	0,015	0,019
Mg	5,7	0,2	1,0	4,3	1,7	2,5	3,6	3,7
Mn	0,0224	0,0002	0,0035	0,0085	0,0064	0,0027	0,0137	0,0046
Sr	0,79	1,38	1,29	3,19	1,21	1,13	1,02	0,96
Zn	0,0031	0	0,0005	0,0108	0,0009	0	0,0019	0
V	0	0,0046	0,0039	0,0077	0,0033	0	0,0018	0,0008

Примечание: А – процент содержания каждого элемента в общей массе всех водорастворимых продуктов (экспериментальное значение); Е[%]_{эл} – теоретическая эмиссия в раствор каждого элемента смесей от теоретического выхода водорастворимых веществ этих смесей (расчетная величина)

Таблица 20 – Изменение эмиссии потенциально опасных элементов при взаимодействии неокисленного бурого угля с золошлаковыми отходами ТЭЦ-3 [112].

Проба	Неокисленный уголь	ЗШО 1	Смеси ЗШО 1 с неокисленным углем при различных соотношениях (ЗШО:Уголь)					
			90:10		80:20		50:50	
Элемент	A, %	A, %	E [%] _{эл} , %	A, %	E [%] _{эл} , %	A, %	E [%] _{эл} , %	A, %
B	0,12	0,33	0,31	0,68	0,30	0,15	0,25	0,12
Ba	0,050	0,05	0,05	0,17	0,05	0,04	0,05	0,04
Ca	10,6	21,2	20,6	80,4	19,9	21,0	17,4	18,0
Fe	0,090	0,004	0,009	0,077	0,014	0,010	0,034	0,005
Mg	5,2	0,8	1,0	6,7	1,3	2,1	2,3	2,7
Mn	0,0371	0,0003	0,0023	0,0040	0,0046	0,0018	0,0129	0,0046
Sr	0,26	1,55	1,47	4,14	1,39	0,96	1,09	0,69
Zn	0,0286	0,0011	0,0026	0,0524	0,0043	0,0005	0,0105	0,0019
V	0	0,004	0,004	0,026	0,004	0,005	0,003	0

Таблица 21 – Изменение эмиссии потенциально опасных элементов при взаимодействии неокисленного бурого угля с золошлаковыми отходами ГРЭС-2 [112].

Проба	Неокисленный уголь	ЗШО 2	Смеси ЗШО 2 с неокисленным углем при различных соотношениях (ЗШО:Уголь)					
			90:10		80:20		50:50	
Элемент	A, %	A, %	E [%] _{эл} , %	A, %	E [%] _{эл} , %	A, %	E [%] _{эл} , %	A, %
B	0,12	0,65	0,62	2,72	0,58	0,79	0,46	0,44
Ba	0,05	0,14	0,13	0,23	0,13	0,05	0,10	0,03
Ca	10,6	22,1	21,5	77,2	20,5	21,5	17,8	17,9
Fe	0,0900	0,0051	0,0101	0,0437	0,0155	0,0005	0,0354	0,0070
Mg	5,2	0,2	0,5	1,9	0,8	1,0	2,0	2,1
Mn	0,0371	0,0002	0,0024	0,0016	0,0048	0,0008	0,0134	0,0024
Sr	0,26	1,38	1,32	2,78	1,23	0,69	0,96	0,52
Zn	0,0286	0	0,0017	0,0136	0,0035	0	0,0102	0,0008
V	0	0,005	0,004	0,010	0,004	0,003	0,003	0

Примечание: A – процент содержания каждого элемента в общей массе всех водорастворимых продуктов (экспериментальное значение); E[%]_{эл} – теоретическая эмиссия в раствор каждого элемента смесей от теоретического выхода водорастворимых веществ этих смесей (расчетная величина)

Полученные результаты показывают, что при добавлении 10% бурого (как окисленного, так и неокисленного) угля к золошлаковым отходам происходит увеличение эмиссии в воду бора, бария, кальция, железа, магния, марганца, стронция, цинка и ванадия по сравнению с расчетной величиной эмиссии этих элементов из смеси. По всей видимости, это связано с тем, что при взаимодействии ЗШО с водой pH полученных растворов составляет 8-10 единиц, что приводит к щелочному гидролизу минеральных и органоминеральных веществ в угле и переходу части элементов в растворимые формы

При увеличении количества окисленного бурого угля до 20% в смеси с ЗШО, заметно снижается эмиссия в воду бора (для ЗШО ТЭЦ-3), марганца, стронция и цинка по сравнению с расчетной величиной эмиссии этих элементов. При этом эмиссия в воду остальных элементов практически не изменяется. Увеличение количества окисленного угля до 50 % существенно не изменяет эмиссию водорастворимого кальция и магния, однако приводит к значительному снижению эмиссии в воду бора, железа, марганца, стронция и ванадия по сравнению с расчетной эмиссией этих элементов. Следует отметить, что неокисленный уголь принципиально ведет себя так же, как и окисленный уголь, однако при соотношении с золошлаковыми отходами 80:20 не влияет на эмиссию ванадия в водные растворы по сравнению с теоретической эмиссией этого элемента.

Изменение эмиссии в воду потенциально опасных элементов при добавлении окисленного и неокисленного угля к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 относительно содержания этих элементов в ЗШО ТЭЦ-3 представлено на рисунках 15-23. Штрихпунктирная линия на графиках показывает эмиссию в воду соответствующего элемента из золошлаковых отходов ТЭЦ-3.

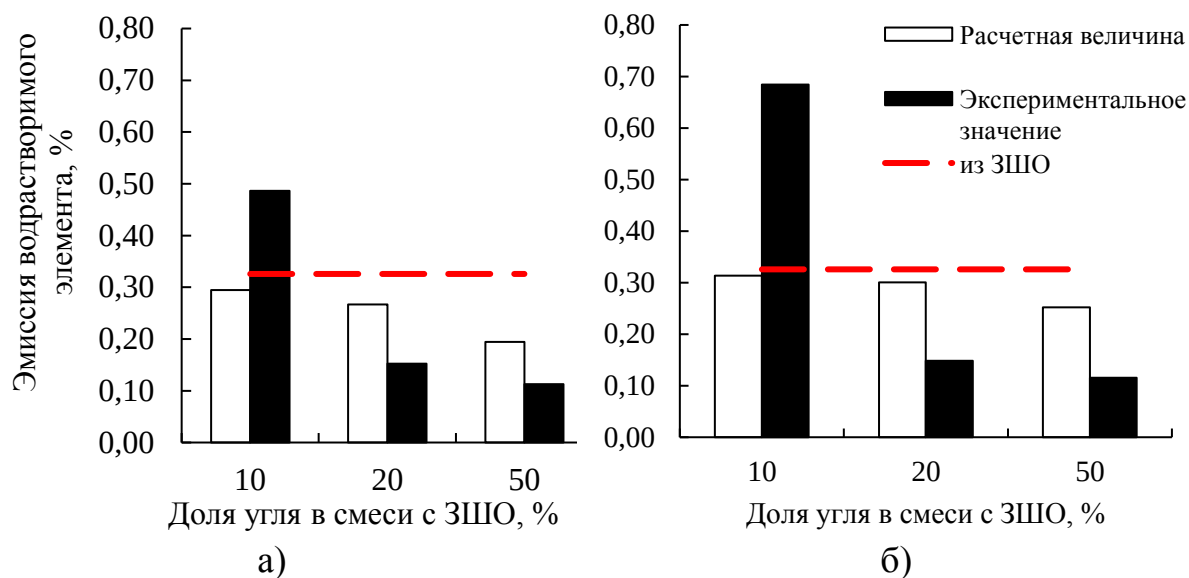


Рисунок 15 – Изменение эмиссии в воду бора при добавлении к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 различного количества а) окисленного угля; б) неокисленного угля

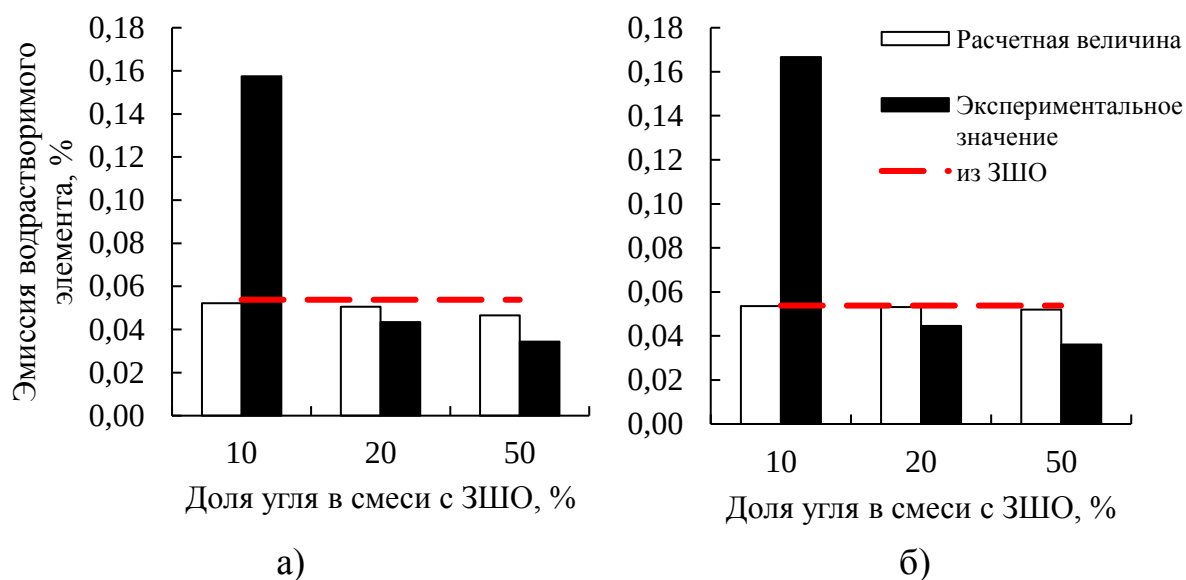


Рисунок 16 – Изменение эмиссии в воду бария при добавлении к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 различного количества а) окисленного угля; б) неокисленного угля

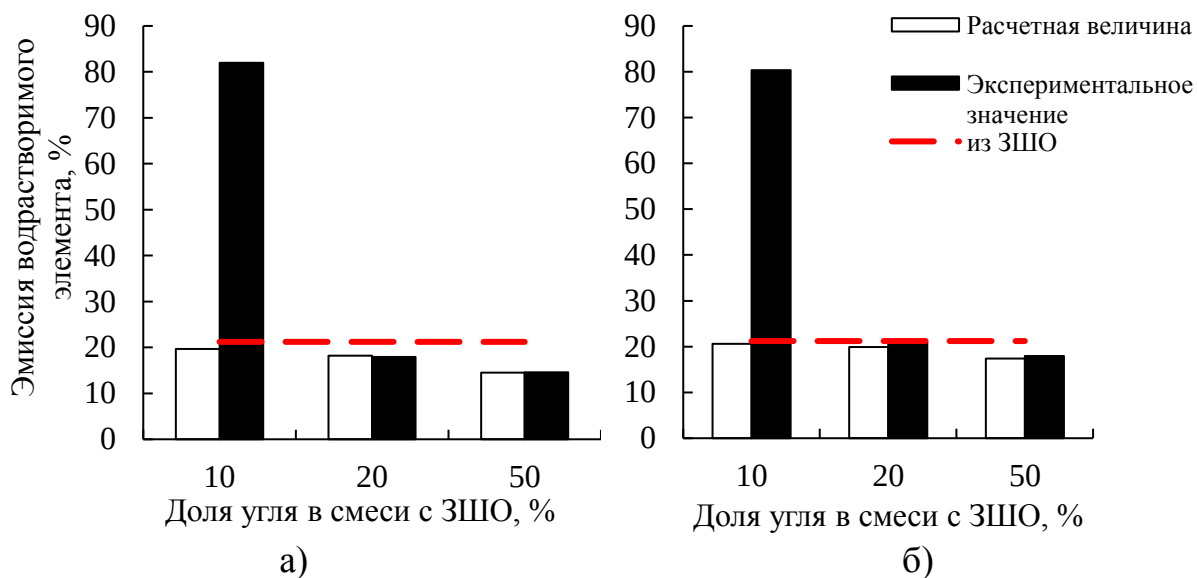


Рисунок 17 – Изменение эмиссии в воду кальция при добавлении к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 различного количества а) окисленного угля; б) неокисленного угля

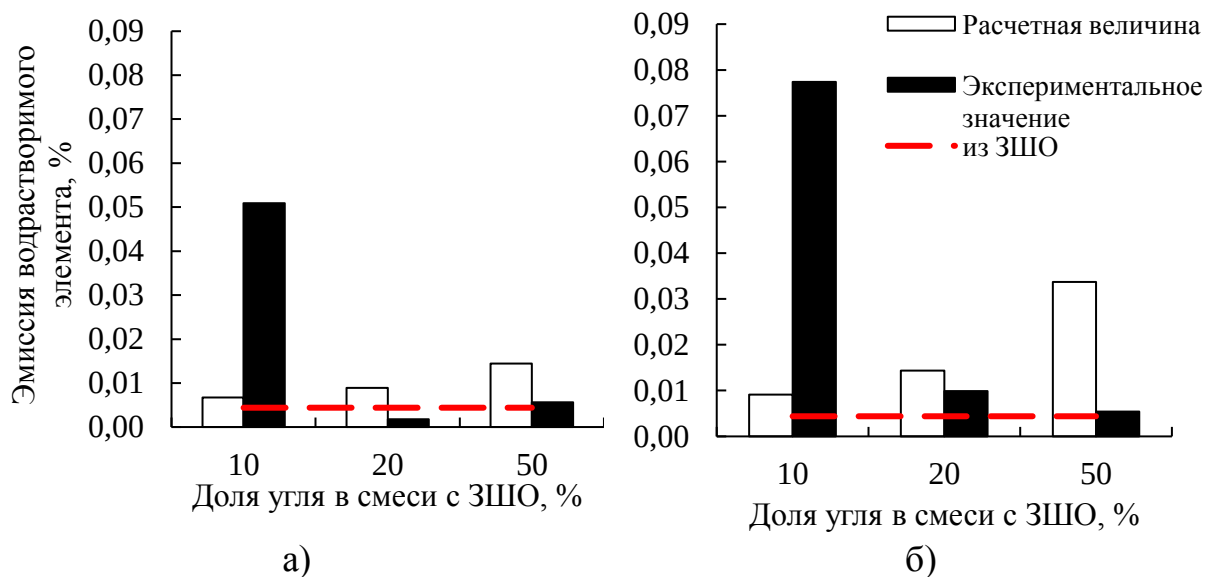


Рисунок 18 – Изменение эмиссии в воду железа при добавлении к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 различного количества а) окисленного угля; б) неокисленного угля

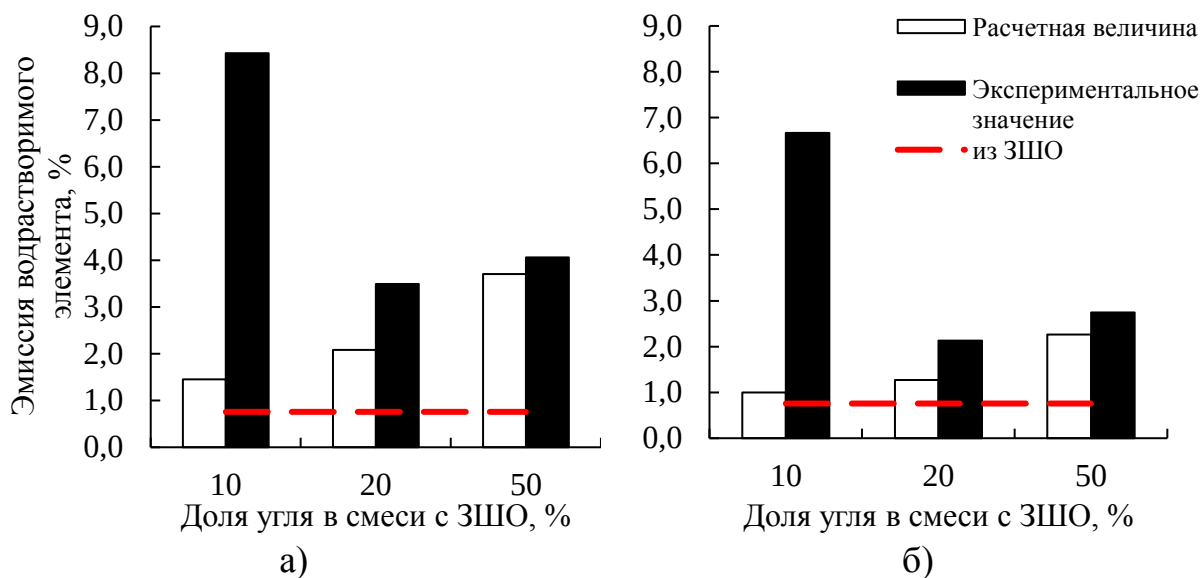


Рисунок 19 – Изменение эмиссии в воду магния при добавлении к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 различного количества а) окисленного угля; б) неокисленного угля

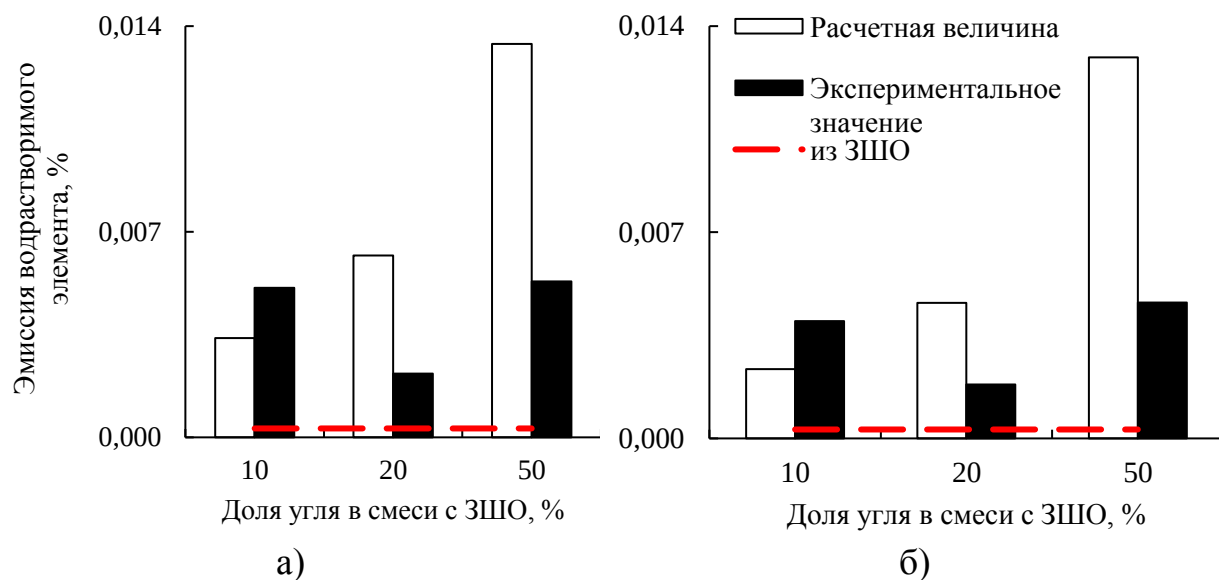


Рисунок 20 – Изменение эмиссии в воду марганца при добавлении к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 различного количества а) окисленного угля; б) неокисленного угля

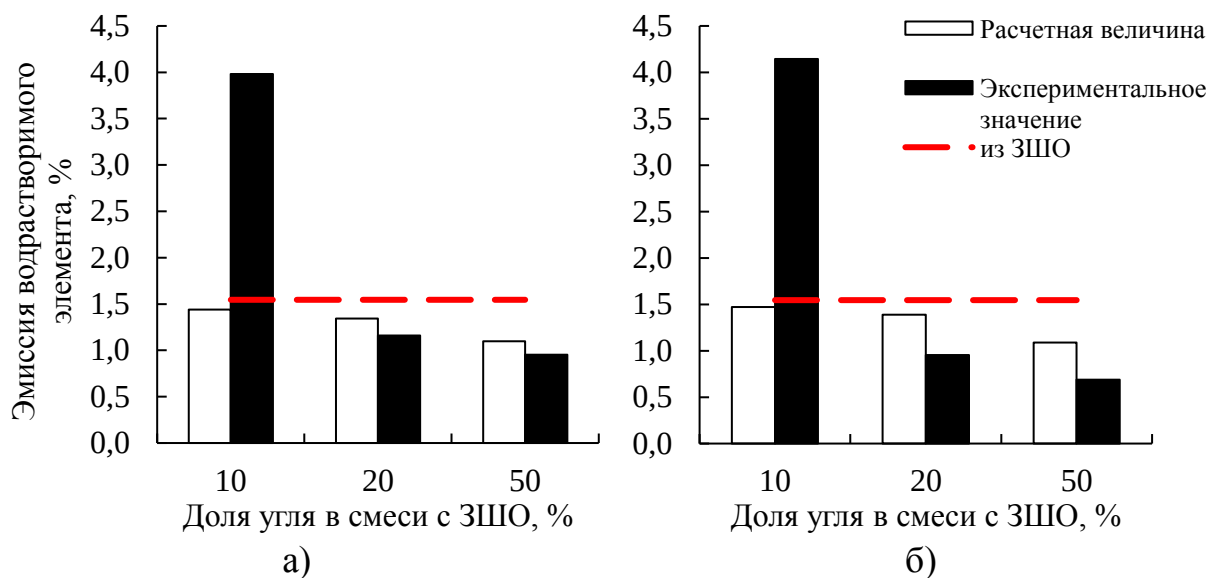


Рисунок 21 – Изменение эмиссии в воду стронция при добавлении к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 различного количества а) окисленного угля; б) неокисленного угля

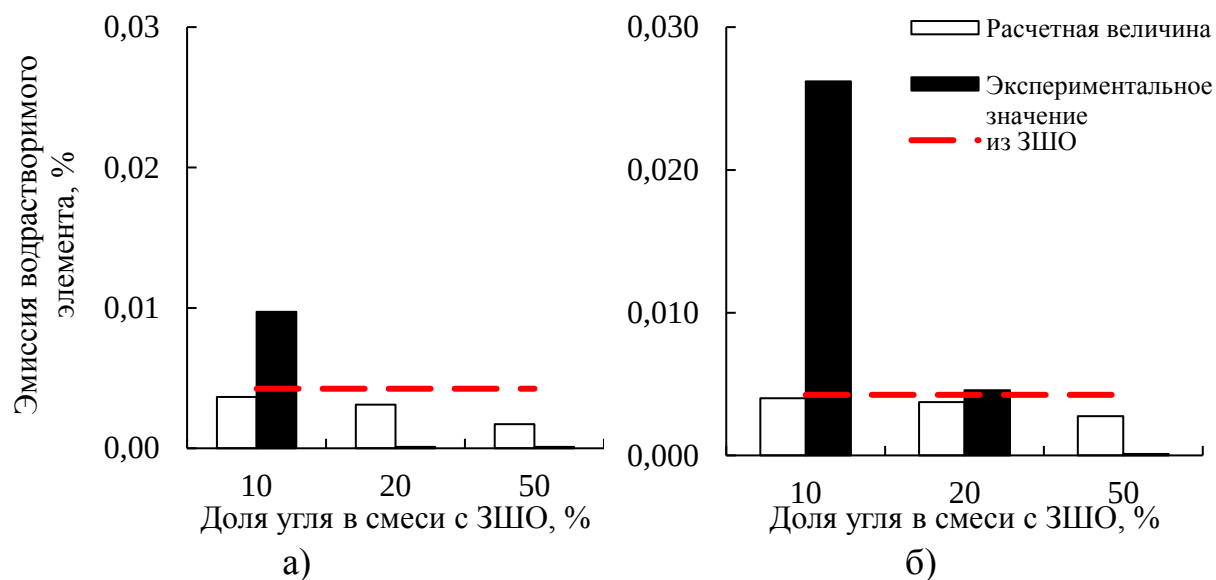


Рисунок 22 – Изменение эмиссии в воду ванадия при добавлении к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 различного количества а) окисленного угля; б) неокисленного угля

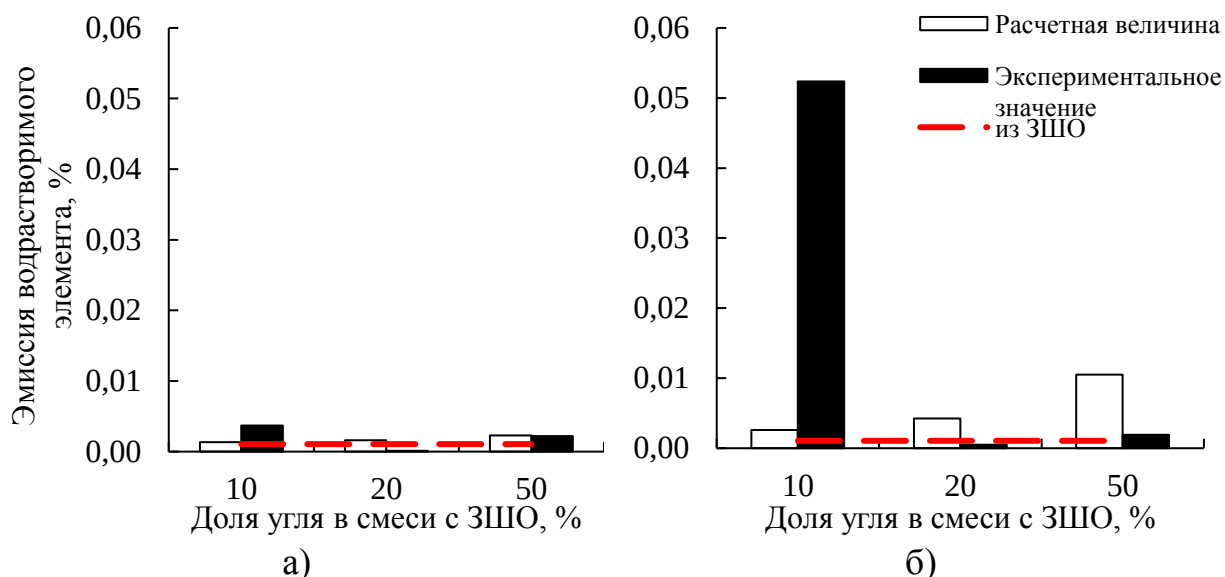


Рисунок 23 – Изменение эмиссии в воду цинка при добавлении к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 различного количества а) окисленного угля; б) неокисленного угля

Полученные данные показывают, что добавление 10% бурых углей к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 приводит к заметному увеличению эмиссии в водные растворы бора, бария, кальция, железа, магния, марганца, стронция, цинка и ванадия относительно эмиссии указанных элементов только из ЗШО. При увеличении количества как окисленного, так и неокисленного угля до 20% и 50 % заметно снижается эмиссия в воду бора, бария, кальция и особенно стронция по сравнению с содержанием указанных элементов в водной вытяжке из ЗШО ТЭЦ-3. Что касается железа, ванадия и цинка, добавление 20% окисленного угля уменьшает эмиссию этих элементов в воду из смеси с ЗШО в отличие от неокисленного угля. Увеличивая количество бурого угля в смеси с ЗШО ТЭЦ-3 до 50%, содержание железа и цинка в водных растворах увеличивается, но уменьшается содержание ванадия относительно содержания этих элементов в ЗШО ТЭЦ-3. Следует отметить, что при добавлении 20% и 50% как окисленного, так и неокисленного угля характерно увеличение эмиссии водорастворимого марганца и магния по сравнению с содержанием этих водорастворимых элементов в ЗШО ТЭЦ-3.

Изменение эмиссии в воду потенциально опасных элементов при добавлении окисленного и неокисленного угля к золошлаковым отходам ГРЭС-2 происходит аналогично изменению указанной эмиссии в ЗШО ТЭЦ-3 при добавлении бурых углей. Однако при добавлении 20% бурых углей к ЗШО ГРЭС-2 не удастся снизить эмиссию бора в воду относительно эмиссии этого элемента из золошлаковых отходов ГРЭС-2.

Исследование по оценке эмиссии водорастворимых элементов из смесей золошлаковых отходов с бурым углем при соотношении твердая проба:вода = 1:50 показывают максимально возможный выход водорастворимых элементов из этих продуктов. Для приближения к реальным условиям, в ходе дальнейшей работы был проведено исследование по оценке перехода в воду потенциально опасных элементов при соотношении твердой пробы к воде 1:5. Такое исследование проводили применительно к вскрышным и вмещающим породам бурого угольного месторождения Бородинского разреза.

5.3 Влияние золошлаковых отходов на состав водорастворимых веществ из смесей вскрышных пород Бородинского разреза

В работе было проведено исследование содержания водорастворимых элементов во вмещающих и вскрышных породах Бородинского разреза, золошлаковых отходах и их смесях, по методике, описанной во второй главе (соотношение твердая проба:вода 1:5). На предприятии были отобраны представительные пробы вмещающих и вскрышных пород Бородинского разреза, а также пробы окисленного угля, используемого в настоящей работе [106]. По геологическим данным были подготовлены смеси вскрышных пород, имитирующие их состав в отвалах (таблица 22). Исследование проводили для лежалых золошлаковых отходов ТЭЦ-3 и ГРЭС-2, которые добавляли в смесь вскрышных пород в количествах равных содержанию окисленного угля (12%).

Таблица 22 – Пробы для определения растворимости элементов [112]

№ раствора	Наименование пробы	Соотношения
1	Смесь 1 (Уголь окисленный + суглинок)	1:5
2	Смесь 2 (Смесь 1 + вскрышные породы)	1:1
3	Межпластье	-
4	ЗШО 1 (ТЭЦ-3)	-
5	ЗШО 2 (ГРЭС-2)	-
6	Смесь 1 + Смесь 2+ Межпластье + ЗШО 1	2:3:2:1
7	Смесь 1 + Смесь 2+ Межпластье + ЗШО 2	2:3:2:1

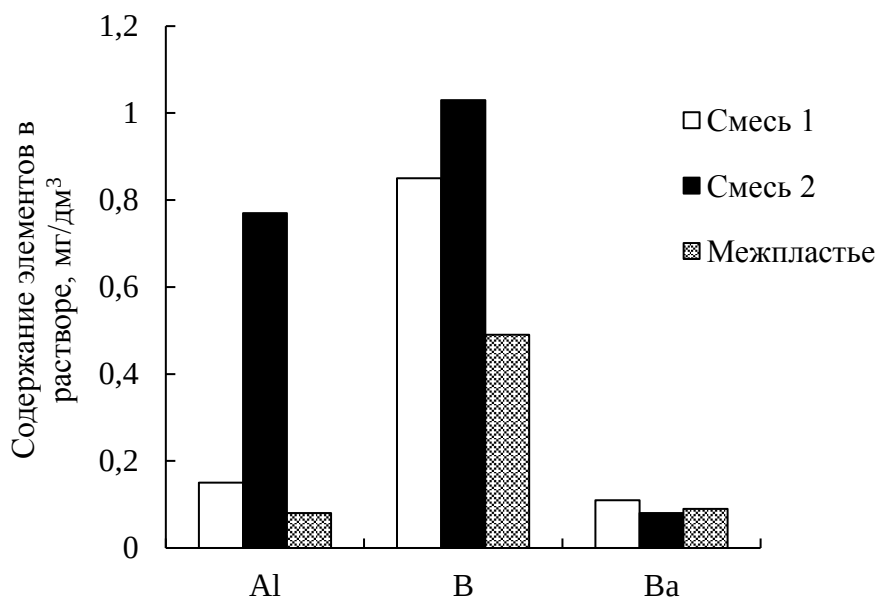
В таблице 23 приведен состав водорастворимых веществ, образующихся из смесей вскрышных пород, окисленного бурого угля и ЗШО при соотношении твердая проба:вода = 1:5.

Таблица 23 – Содержание макро- и микроэлементов в водорастворимых веществах, полученных из смесей вскрышных пород с окисленным углем и золошлаковыми отходами [112]

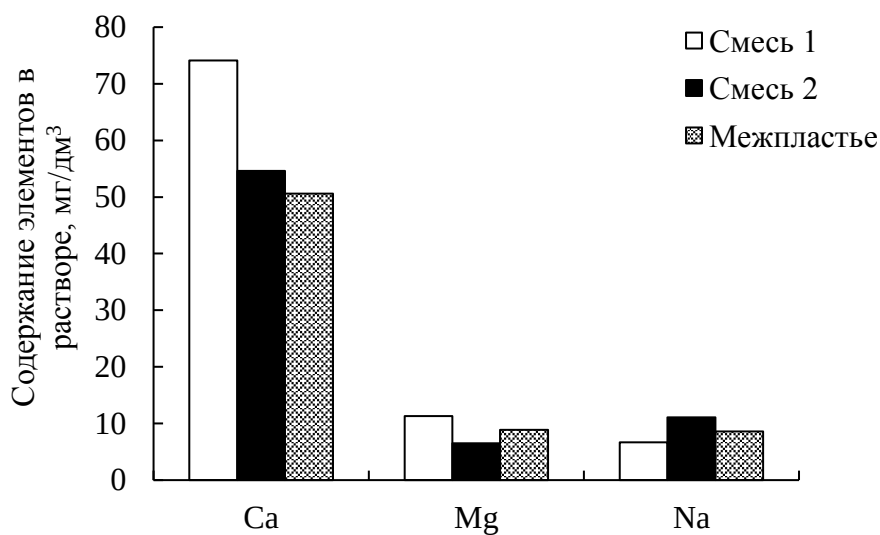
Элемент	Содержание элемента в растворе, мг/дм ³							ПДК для вод (рыбо-хозяйственное назначение), мг/дм ³
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	
Al	0,15	0,77	0,08	0,75	0,34	0,16	0,063	0,04
B	0,85	1,03	0,49	0,99	1,96	1,15	0,35	0,5
Ba	0,11	0,08	0,09	0,07	0,09	0,06	0,05	0,74
Ca	74,1	54,6	50,6	67,7	74,7	35,1	26,6	180
Cd	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	0,005
Co	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	н.п.о	0,01
Cr	н.п.о	0,023	н.п.о	0,041	0,025	н.п.о	н.п.о	0,07
Fe	0,008	0,013	0,005	0,008	0,006	0,038	0,024	0,1
K	4,5	5,4	6,0	12,8	9,7	1,9	1,7	50
Mg	11,3	6,5	8,9	2,5	1,5	4,3	3,1	40
Mn	0,007	0,033	0,016	0,008	0,004	0,019	0,015	0,01
Mo	н.п.о	0,02	н.п.о	0,01	0,01	0,02	0,01	0,001
Na	6,7	11,1	8,6	14,0	7,7	5,0	3,8	120
Sr	3,40	0,81	2,76	4,11	3,56	0,36	0,35	0,4
V	н.п.о	0,012	н.п.о	н.п.о	0,010	0,014	н.п.о	0,001

н.п.о. – ниже предела определения

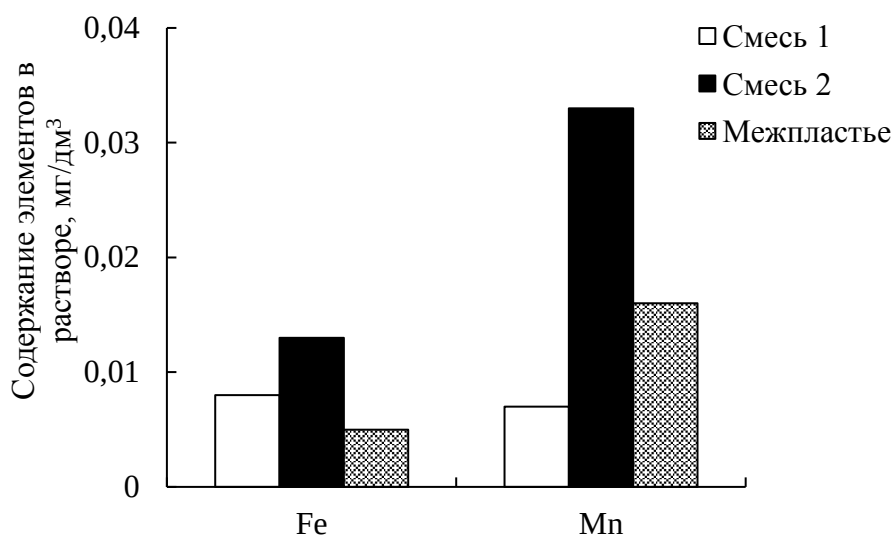
Результаты исследования показывают, что содержание элементов в водных растворах № 1 (смесь 1), № 2 (смесь 2) и № 3 (межпластье) значительно отличаются по содержанию алюминия, бора, кальция, железа, магния, марганца, натрия и стронция.



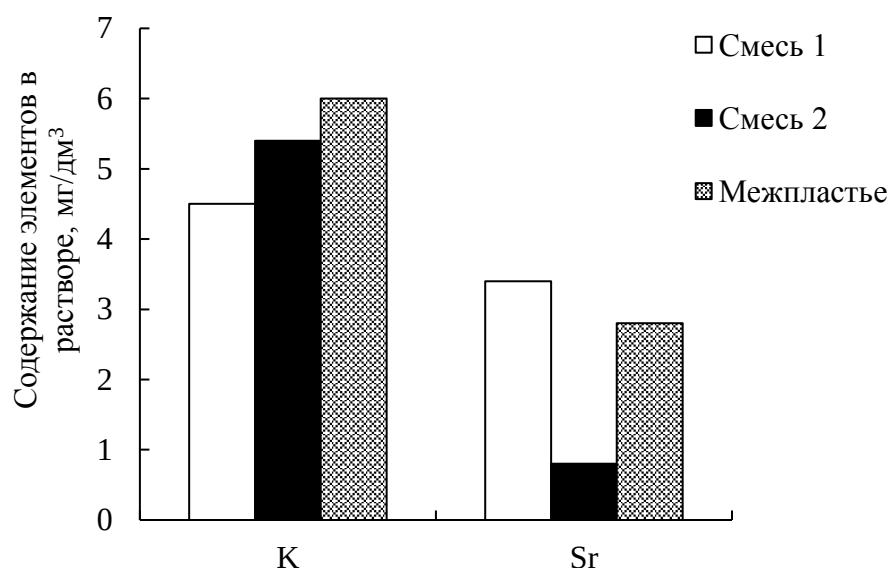
а)



б)



в)



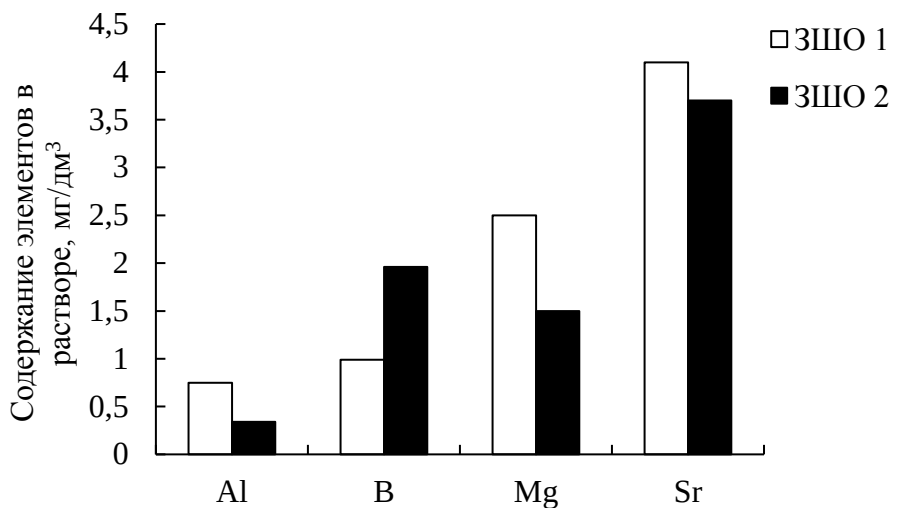
г)

Рисунок 24 – Содержание элементов в водных растворах № 1 (смесь 1), № 2 (смесь 2) и № 3 (межпластье): а) алюминий, бор, барий; б) кальций, магний, натрий; в) железо, марганец; г) калий, стронций.

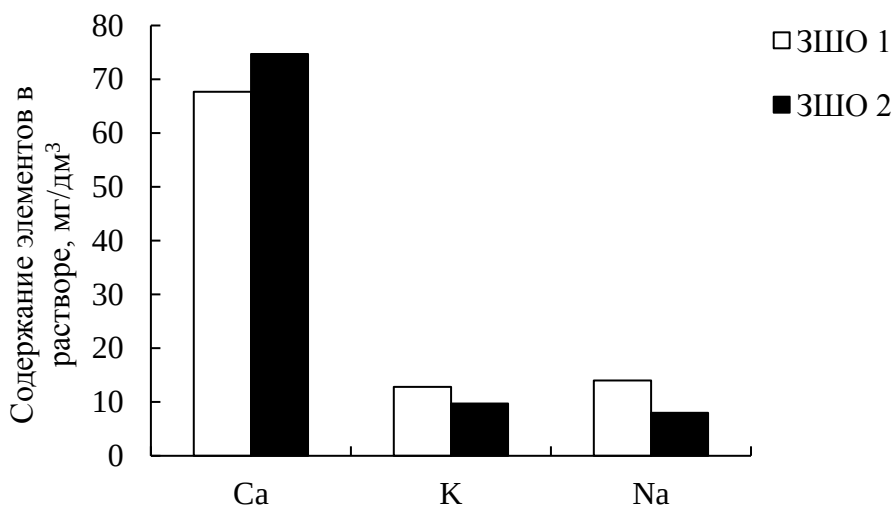
На рисунке 24 показано, что содержание водорастворимого алюминия, бора, железа и марганца выше в растворе № 2 по сравнению с растворами № 1 и № 3. Все полученные растворы характеризуются сопоставимым содержанием водорастворимого бария. Содержание кальция, магния и особенно стронция выше в водном растворе № 1, полученном из смеси суглинка с окисленным углем. В водном растворе № 3, полученном из

вмещающих пород, наблюдается высокое содержание калия по сравнению с растворами № 1 и № 2.

Результаты исследования перехода элементов в воду из лежалых золошлаковых отходов (растворы № 4 и 5) показывают, что при взаимодействии исследуемых ЗШО с водой в раствор переходят как основные золообразующие элементы (натрий, калий, магний, кальций, алюминий, барий, марганец, железо), так и стронций, бор, хром и молибден. Содержание кадмия, кобальта, свинца и некоторых других элементов в водных вытяжках оказались ниже предела определения. Содержания элементов, имеющих существенное отличие в пробах ЗШО 1 и 2 приведены на рисунке 25.



а)



б)

Рисунок 25 – Содержание водорастворимых элементов в ЗШО 1 и ЗШО 2:

а) алюминий, бор, магний, стронций; б) кальций, калий, натрий.

При сравнении лежалых золошлаковых отходов показано, что содержание в водных вытяжках из ЗШО 1 алюминия, калия, магния, марганца, натрия и стронция выше, чем в растворах, полученных из ЗШО 2. Водные вытяжки из золошлаковых отходов 2 отличаются более высоким содержанием бора и кальция. Содержание водорастворимого бария, хрома, железа и молибдена в водных вытяжках сопоставимо для разных ЗШО [107].

В ходе дальнейшей работы было проведено исследование по оценке перехода элементов в воду для лежалых золошлаковых отходов ТЭЦ-3 и ГРЭС-2, которые добавляли в смесь вскрышных пород в количествах равных содержанию окисленного угля (12%).

Данные, представленные в таблице 23, показывают, что при внесении лежалых ЗШО в смеси вскрышных пород с окисленным углем содержание в составе водорастворимых веществ стронция, бария, алюминия, кальция, калия и натрия уменьшается по сравнению с соответствующими значениями, полученными для отдельных компонентов смесей (№1-5 по табл.22).

В смеси вскрышных пород с золошлаковыми отходами ТЭЦ-3 выше содержание в водном растворе алюминия, бора, кальция, железа, магния и натрия по сравнению с содержанием этих элементов в смеси вскрышных пород с ЗШО ГРЭС-2. Содержание в водных растворах бария, марганца, молибдена и стронция сопоставимо для смесей вскрышных пород с ЗШО ТЭЦ-3 и ГРЭС-2.

Изменение содержания водорастворимых макро- и микроэлементов в смеси вскрышных пород с золошлаковыми отходами относительно их содержания в ЗШО представлено на рисунках 26-28.

На рисунке 26 показано, что при добавлении золошлаковых отходов ТЭЦ-3 к смеси вскрышных пород содержание водорастворимого алюминия, бария, кальция, калия и натрия оказалось ниже содержания этих элементов в ЗШО. Уменьшение эмиссии указанных элементов в воду, по-видимому, связано с наличием окисленного угля в смеси вскрышных пород, который выступает в качестве сорбента загрязнителей. Полученные данные

подтверждаются ранее проведенным исследованием по оценке перехода в воду макро- и микроэлементов из смеси золошлаковых отходов с бурыми углями. Для смеси вскрышных пород с золошлаковыми отходами ГРЭС-2 также характерно снижение эмиссии водорастворимого алюминия, бария, кальция, калия и натрия относительно содержания их в ЗШО ГРЭС-2.

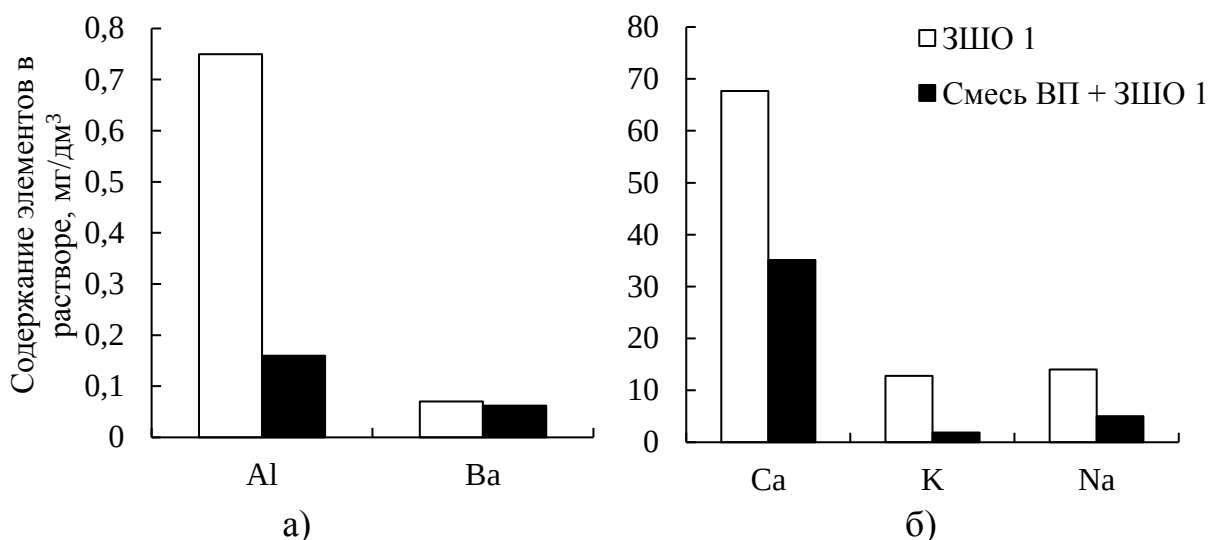


Рисунок 26 – Содержание водорастворимых элементов, выделяющихся из ЗШО ТЭЦ-3 и их смеси с окисленным бурым углем и вскрышными породами, а) алюминий, барий; б) кальций, калий, натрий.

Содержание водорастворимого стронция в смеси вскрышных пород с золошлаковыми отходами 1 и 2 заметно ниже содержания его в исходных золошлаковых отходах (рисунок 27). Следует отметить, что содержание стронция в растворах, полученных из смеси вскрышных пород с золошлаковыми отходами, снижается до уровня предельно допустимой концентрации этого элемента в водах рыбохозяйственного назначения [113]. Предельно допустимая концентрация стронция в водах рыбохозяйственного назначения составляет 0,4 мг/дм³.

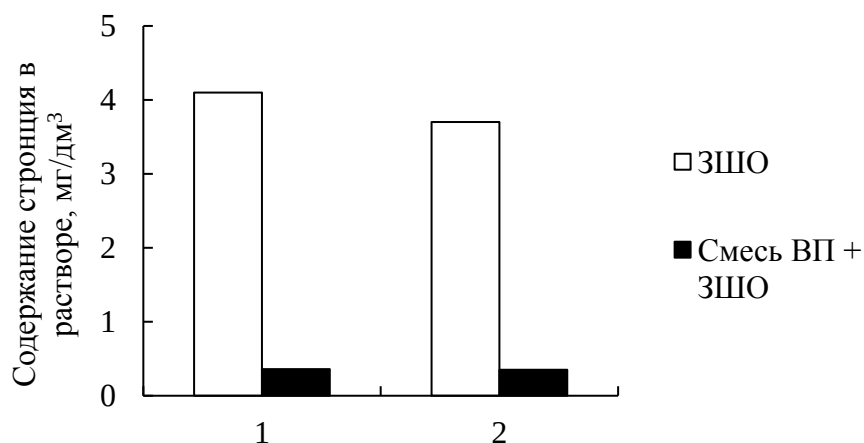


Рисунок 27 – Содержание стронция в водорастворимых веществах, выделяющихся из золошлаковых отходов ТЭС-3 (1) и ГРЭС-2 (2) и их смесей с окисленным бурым углем и вскрышными породами.

Следует отметить, что добавление ЗШО к смеси пород с окисленным углем приводит к увеличению содержания железа в водных вытяжках (при этом полученные значения меньше ПДК железа для вод рыбохозяйственного назначения, составляющей $0,1 \text{ мг/дм}^3$) в том числе, по сравнению с соответствующими значениями, полученными для водных вытяжек из ЗШО (рисунок 28). Это может быть связано с дополнительной эмиссией этого элемента из окисленного угля и пород.

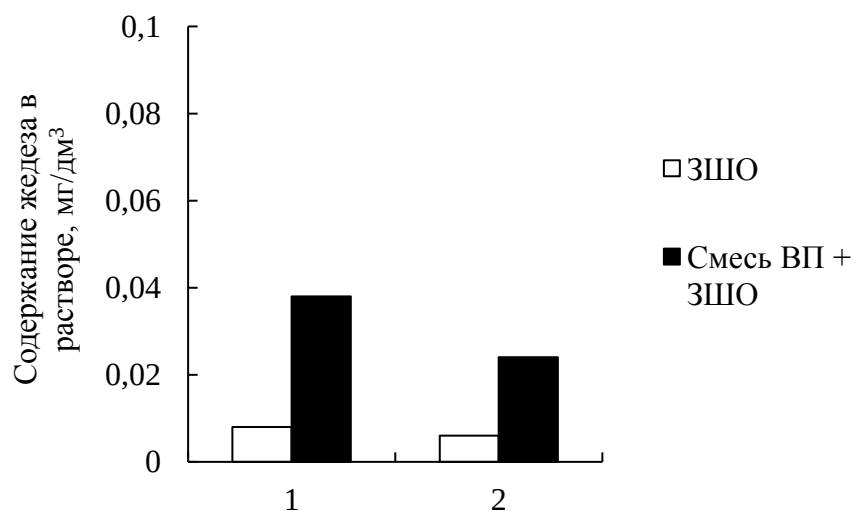


Рисунок 28 – Содержание железа в водорастворимых веществах, выделяющихся из золошлаковых отходов ТЭС-3 (1) и ГРЭС-2 (2) и их смесей с окисленным бурым углем и вскрышными породами.

Полученные результаты показали, что совместное использование золошлаковых отходов с окисленным бурым углем позволяет снизить содержание в водорастворимых веществах, выделяющихся при контакте отходов с водой, таких элементов как стронций, бор, барий и др., что обеспечивает возможность безопасного использования золошлаковых отходов в части дополнительной эмиссии потенциально опасных элементов в водную среду.

5.4 Всхожесть семян на смесях вскрышных пород Бородинского разреза с золошлаковыми отходами

Плодородные свойства вскрышных пород и влияние на них добавления золошлаковых отходов исследовали с использованием методики определения всхожести семян в соответствии с ГОСТ 12038-84 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести.

Сущность метода заключается в определении всхожести семян клевера при проращивании их на ложе разных смесей. Типы смесей приведены в таблице 24. Дополнительно в качестве контрольной пробы использовали ложе из прокаленного кварцевого песка.

Смеси готовили с использованием воздушно-сухих проб аналитической крупности. В качестве семян использовали семена клевера, перед высадкой семена обрабатывали слабым раствором марганцовокислого калия в течение 30 минут. Затем удаляли все всплывшие на поверхность семена.

Таблица 24 – Смеси-основы для проращивания

№ смеси	Наименование
1	Песок кварцевый
2	Смесь 1 + Смесь 2 + Межпластье
3	Смесь 1 + Смесь 2 + Межпластье + ЗШО ТЭЦ-3
4	Смесь 1 + Смесь 2 + Межпластье + ЗШО ГРЭС-2
5	ЗШО ТЭЦ-3
6	ЗШО ТЭЦ-3 + уголь окисленный

Для испытания из общего количества семян отбирали 15 семян для контрольного опыта и 15 х N семян для опытов с различными смесями-основами, где N – количество испытываемых смесей-основ (N = 5).

Высадку семян проводили в чашках Петри (далее растильни), перед проведением анализа растильни были вымыты горячей водой с моющим средством и продезинфицированы спиртом. Растильни на 2/3 высоты заполняли смесями-основами, разравнивали и обильно смачивали дистиллированной водой. Затем раскладывали в каждую чашку Петри по 15 семян клевера лугового и трамбовкой вдавливали их на глубину, равную толщине семя. Растильни с семенами закрывали и помещали в темное место, выдерживали их в течение 3 суток при комнатной температуре. Проверяли состояние увлажненности ложа ежедневно, при необходимости смачивали его водой комнатной температуры, не допуская переувлажнения.

На следующий день от начала эксперимента считали количество проросших семян в каждой чашке. На 3 день все чашки открывали и оставляли на свету при комнатной температуре. С помощью линейки измеряли длину стеблей всех проросших семян. Затем каждый день отмечали количество проросших семян (рисунок 29).



Рисунок 29 – Прорастание семян на смесях-основах

Оценку и учет проросших семян при определении всхожести проводили в сроки по ГОСТ 12038 – 84 (7 суток). В ходе эксперимента учли, что к всхожим относят нормально проросшие семена. Данные о всхожести для высадок приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Всхожесть на смесях-основах [112]

Номер пробы	Расшифровка	Всхожесть, %
1	Песок	68,0
2	1+2+МП	46,7
3	1+2+МП+ЗШО ТЭЦ-3	66,7
4	1+2+МП+ЗШО ГРЭС-2	60,0
5	ЗШО ТЭЦ-3	41,3
6	ЗШО ТЭЦ-3+ окисленный уголь	58,7

Полученные данные показывают, что добавление золошлаковых отходов к смесям вскрышных и вмещающих пород улучшает всхожесть семян. Возможно, это связано с наличием в золошлаковых отходах кальция, магния, калия, натрия и других элементов, необходимых для развития и роста растений. При добавлении к золошлаковым отходам ТЭЦ-3 окисленного угля, всхожесть семян увеличивается, за счет содержания в окисленном угле гуминовых кислот.

Выводы:

1. На Бородинском буроугольном месторождении встречаются зоны частичного и полного выгорания углей, которые представлены окисленными углями. Мощность таких пластов колеблется от 1-2 до 9-10 м.
2. Изучено влияние бурых углей на изменение состава водорастворимых веществ, образующихся при контакте золошлаковых отходов с водой. На основе полученных данных разработана методика расчета эмиссии отдельных водорастворимых элементов в процентах от общего количества водорастворимых веществ.
3. Показано, что добавление 20 и 50% окисленного и неокисленного угля к золошлаковым отходам двух ТЭС Красноярского края приводит к

снижению эмиссии в воду бора, бария, кальция, стронция и ванадия относительно содержания этих элементов в ЗШО. Установлено, что добавление 20% окисленного угля к ЗШО эффективнее снижает эмиссию железа и цинка по сравнению с неокисленным углем.

4. Проведено исследование содержания водорастворимых элементов во вмещающих и вскрышных породах разреза Бородиский. Показано, что в породах присутствуют заметные содержания водорастворимого алюминия, бора, бария, кальция, магния, железа, марганца и стронция.

5. Установлено, что присутствие окисленного угля в смеси ЗШО со вскрышными и вмещающими породами Бородинского разреза приводит к снижению эмиссии в воду алюминия, бария, кальция, калия, натрия и особенно стронция. Отмечено, что при этом происходит увеличение содержания водорастворимого железа, но увеличение этого показателя не превышает ПДК железа для вод рыбохозяйственного назначения (ПДК = 0,1 мг/дм³).

6. Показано, что использование золошлаковых отходов в качестве рекультиванта улучшает условия для развития корнеобитаемого слоя растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, представляющей собой научно-квалификационную работу, в которой на основе изучения взаимодействия окисленных бурых углей с макро- и микроэлементами, выделяющимися при контакте золошлаковых отходов с водой, была решена актуальная научная задача повышения экологической безопасности утилизации золошлаковых отходов.

Основные практические и научные результаты, выводы, полученные лично автором:

1. Исследование отходов сжигания бурых углей показало различие в составе лежалых золошлаковых отходов и текущих зол уноса. Лежалые отходы отличаются от текущих зол уноса на порядок меньшим выходом водорастворимых веществ и более низким рН водной вытяжки.

2. Текущие золы уноса двух ТЭС Красноярска, сжигающих угли Канско-Ачинского бассейна, существенно различаются по выходу водорастворимых веществ и содержанию в них потенциально опасных элементов, таких как бор, хром, молибден, марганец и, особенно стронций. В водорастворимых продуктах лежалых отходов содержание потенциально опасных элементов, кроме бора, магния (для ЗШО ТЭЦ-3) и ванадия (для ЗШО ТЭЦ-3), снижается по сравнению с текущими золами уноса.

3. Исследован состав бурых углей и полученных из них гуминовых кислот. Окисленный бурый уголь отличается меньшим содержанием углерода и водорода, более высоким содержанием азота, серы и кислорода по сравнению с неокисленным углем. Подобные закономерности наблюдаются для гуминовых кислот, полученных из соответствующих углей. По сравнению с углями гуминовые кислоты содержат больше суммарных кислых и карбоксильных групп. Содержание фенольных групп в гуминовых кислотах из окисленного угля значительно уменьшается по сравнению с исходным углем и гуминовыми кислотами из неокисленного угля.

4. Исследована сорбционная активность по отношению к ионам стронция в водных растворах окисленного и неокисленного бурого угля и выделенных из них гуминовых кислот. Сорбционная активность гуминовых кислот, полученных из бурых углей, увеличивается при повышении pH до 6,1. Количество сорбированного окисленным углем стронция зависит от показателя pH: увеличение pH с 3,0 до 6,1 приводит к увеличению степени очистки от стронция углем более чем в 4,5 раза и достигает 90%.

5. Разработана методика определения содержания и состава водорастворимых веществ, выделяющихся из ЗШО и окисленного бурого угля, а также их смесей с различным долевым участием компонентов. Изучено влияние бурых углей Бородинского разреза на изменение состава водорастворимых веществ, образующихся при контакте золошлаковых отходов с водой. Сопоставление экспериментально полученных и теоретически возможных эмиссий в воду отдельных элементов, показало, что присутствие в смеси с ЗШО от 20 до 50 % окисленного бурого угля приводит к существенному снижению в составе водорастворимых продуктов таких элементов, как бор, барий, кальций, ванадий и особенно стронций по сравнению с теоретически возможной эмиссией в воду указанных элементов.

6. Проведено исследование содержания водорастворимых элементов, выделяющихся из вмещающих и вскрышных пород Бородинского разреза, окисленного бурого угля, золошлаковых отходов и их смесей. Установлено, что присутствие окисленного бурого угля в составе вскрышных пород приводит (после добавления золошлаковых отходов) к снижению эмиссии в воду алюминия, бария, кальция, калия, натрия и особенно стронция, выделяющихся из ЗШО. Добавление лежалых отходов и окисленного бурого угля к смеси вскрышных и вмещающих пород практически не влияет на изменение эмиссии бора в воду, но вместе с тем увеличивает содержание в воде железа.

7. Полученные в работе результаты позволили установить, что совместное использование окисленного бурого угля Бородинского разреза с

золошлаковыми отходами позволяет снизить эмиссию в воду из ЗШО таких макро- и микроэлементов как стронций, бор, барий и др., что обеспечивает повышение экологической безопасности утилизации золошлаковых отходов в условиях их контакта с водой.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. А. Б. Бирюков, И. П. Дробышевская, Ю. Е. Рубан. Сжигание и термическая переработка органических топлив. Твердое топливо // Учебное пособие, Донецк. 2014. – С. 231
2. В. Н. Белоусов, С. Н. Смородин, О. С. Смирнова. Топливо и теория горения. Часть 1. Топливо // Учебное пособие, Санкт-Петербург. 2011. – С. 83
3. Г. А. Рябов. Научное обоснование использования технологии сжигания твёрдых топлив в циркулирующем кипящем слое // диссертация доктора технических наук: 05.14.14. М.: 2016. – С. 291
4. НДТ 2017. Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии // Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 38. М.: 2017. – С. 317
5. Шпирт М. Я., Артемьев В. Б., Силютин С. А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей // М.: Издательство «Горное дело» ООО «Киммерийский центр», 2013. – С. 432
6. В. Я. Путилов и др. Современные природоохранные технологии в электроэнергетике: Информационный сборник // под общей редакцией В.Я. Путилова, М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – С. 388
7. Черенцова А. А. Оценка воздействия золоотвалов на окружающую среду (на примере Хабаровской ТЭЦ-3): дисс. ... канд. биол. наук: 03.02.08: защищена 05.10.2013 // Черенцова Анна Александровна. – Хабаровск, 2013. – С. 296
8. Калачёв А. И. Комплексная система утилизации ЗШМ // Консорциум Феникс, июнь 2017. – С. 32
9. World Wide Coal Combustion Products Network
<http://www.wccpn.net/>
10. Production and use of coal combustion products in the U.S. // Historical Market Analysis, prepared by American road & Transportation builders association, May 2015. pp.74

11. Золошлаки в дело// Энергия без границ. №3(38). 2016. – С. 4.
12. «Научно-образовательный центр «Экология энергетики» (НОЦ «Экология энергетики») <http://www.ecopower.ru/>
13. Вдовенко М. И. Жидкие шлаки // М.: Энергия, 1981
14. Лебедев В. В., Рубан В. А., Шпирт М. Я. Комплексное использование углей // М.: Недра, 1980. – С. 241
15. Шпирт М. Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых // М.: Недра, 1986. – С. 255
16. Шпирт М. Я., Рубан В. А., Иткин Ю. В. Рациональное использование отходов добычи и обогащения углей // М.: Недра, 1990. – С. 224
17. Spirt M. Ya., Rainbow A. K. M. Ecological problems caused by coal mining and processing with suggestions for remediation // Millpress Rotterdam Netherlands. 2006. pp. 162
18. Путилов В.Я., Путилова И.В. Золошлаки энергетики: наилучшие доступные технологии, наука и образование // Материалы конференции Coal Ash Asia – 2016. Шуожоу, 23-26 сентября 2016. – С. 312-317
19. Роганков М.П. Об опыте решения проблемы обращения с золошлаками энергетики в странах мирового сообщества (по состоянию на 2014 год). ООО «Экополис», Москва, Россия.
20. Ф.Л. Капустин, В.М. Уфимцев. Российские стандарты по использованию золошлаков теплоэнергетики в производстве строительных материалов. Материалы II научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 23–24 апреля 2009 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2009. С. 57 – 64.
21. В.Н. Левченко. Опыт переработки золы-уноса Рефтинской ГРЭС // Материалы V конференции «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 24–25 апреля 2014 г. — М.: Полиграфический центр МЭИ, 2014. с. 91 – 94.
22. Способ переработки золошлаковых отходов тепловых электростанций для производства строительных изделий: пат. 2515786 Рос.

Федерация: МПК7 С 04 В 18/10 / Ерихемзон-Логвинский Л.Ю., Нойбергер Н., Рахлин М.Я., Целыковский Ю.К., Зыков А.М.; заявитель и патентообладатель ОАО «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт», СТАЙНБАЙС-Трансферцентр «Интернациональное использование знаний и менеджмент технологий». - № 2012146269/03; заявл. 31.10.2012; опубл. 20.05.2014, Бюл. № 14. – 13 с.

23. Сырьевая смесь для приготовления золошлакового бетона: пат. 2553817 Рос. Федерация: МПК7 С 04 В 28/26, С 04 В 28/08, С 04 В 111/20 / Русина В.В., Корда Е.В., Громова А.Н., Корнеев Д.Н.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Братский государственный университет». - № 2013138931/03; заявл. 20.08.2013; опубл. 20.06.2015, Бюл. № 17. – 5 с.

24. Композиция для получения теплоизоляционного материала: пат. 2584538 Рос. Федерация: МПК7 С 08 L 61/10, С 08 К 3/20, С 08 К 5/00, С 08 J 9/14 / Зелинская Е.В., Толмачева Н.А., Барахтенко В.В., Бурдонов А.Е., Головнина А.В., Пронин С.А., Власова К.И., Самороков В.Э., Богданов Д.О., Гаращенко А.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «ИрГТУ». - № 2014140345/05; заявл. 06.10.2014; опубл. 20.05.2016, Бюл. № 14. – 14 с.

25. Способ получения пеносиликата: пат. 2524585 Рос. Федерация: МПК7 С 04 В 38/00, С 04 В 5/06 / Иванов В.В., Павлов В.Ф.; заявитель и патентообладатель ОАО «ПО ЭХЗ». - № 2012122817/03; заявл. 01.06.2012; опубл. 27.07.2014, Бюл. № 21. – 10 с.

26. Плазменный способ получения минеральной ваты и установка для его осуществления: пат. 2533565 Рос. Федерация: МПК7 С 03 В 37/06 / Буянтуев С.Л., Шишулькин С.Ю.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления». - № 2013149810/03; заявл. 07.11.2013; опубл. 20.11.2014, Бюл. № 32. – 17 с.

27. Сырьевая смесь для получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2532112 Рос. Федерация: МПК7 С 04 В

20/06, С 04 В 28/26, С 04 В 38/02, С 04 В 111/40 / Манакова Н.К., Суворова О.В.; заявитель и патентообладатель ИХТРЭМС КНЦ РАН. - № 2013135787/03; заявл. 30.07.2013; опубл. 27.10.2014, Бюл. № 30. – 7 с.

28. В.В. Сиротюк. Стандартизация и перспективы использования золошлаков энергетики для дорожного строительства в России // Материалы III научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 22–23 апреля 2010 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2010. С. 58 – 59.

29. ТУ 21–31–2–82. Зола тепловых электростанций как сырье для производства аглопоритового гравия, керамического кирпича и камней. М.: ВНИИстром, 1982.

30. Указания по испытанию зол тепловых электростанций. Технические требования. М.: НИИкерамзит, 1982.

31. Керамическая композиция для изготовления кирпича: пат. 2588988 Рос. Федерация: МПК7 С 04 В 33/132 / Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З.; заявитель и патентообладатель «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)» (СГАУ). - № 2015113999/03; заявл. 15.04.2015; опубл. 10.07.2016, Бюл. № 19. – 5 с.

32. Сырьевая смесь для приготовления морозостойких стеновых строительных камней и монолитных стен: пат. 2484067 Рос. Федерация: МПК7 С 04 В 18/10 / Коробейников А.П.; заявитель и патентообладатель Коробейников А.П. - № 2011113656/03; заявл. 07.04.2011; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16. – 7 с.

33. Керамическая масса для изготовления керамического кирпича: пат. 2417200 Рос. Федерация: МПК7 С 04 В 33/32 / Денисов Д.Ю., Абдрахимов В.З.; заявитель и патентообладатель СГАСУ. - № 2009140090/03; заявл. 29.10.2009; опубл. 27.04.2011, Бюл. № 12. – 4 с.

34. Костерин А.Я. Применение зол тепловых электрических станций для производства керамических изделий: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05: защищена 28.04.2005 / Костерин Алексей Яковлевич. – Иваново, 2005. – 126 с.

35. Кондиционер почвы: пат. 2547431 Рос. Федерация: МПК7 С 05 F 11/00, С 09 К 17/00 / Смирнов В.М., Смирнов М.В., Смирнов Г.В., Овчаренко М.М., Гарзанов А.Л.; заявитель и патентообладатель ООО «Энергоресурс – СП». - № 2013146908/13; заявл. 21.10.2013; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. – 7 с.

36. Способ получения гранулированного азотного удобрения или мелиоранта из золошлаковой смеси: пат. 2545791 Рос. Федерация: МПК7 С 05 G 3/04 / заявитель и патентообладатель Ли М.А., Жданов А.В., Гиндемит А.М., Шевцов В.Р. - № 2013141432/13; заявл. 09.09.2013; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. – 6 с.

37. Григорьев С. Шлаками дорожка // Энергия без границ. 2016. № 1(36). С. 18-19.

38. Способ тушения и предотвращения пожаров на свалках и торфяниках: пат. 2350369 Рос. Федерация: МПК7 А 62 С 3/02, А 01 С 23/00, В 09 В 1/00 / Сутурин А.Н., Минаев В.В.; заявитель и патентообладатель Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук. - № 2007107015/12; заявл. 26.02.2007; опубл. 27.03.2009, Бюл. № 9. – 8 с.

39. Способ предотвращения распространения пожара на торфяниках: пат. 2432977 Рос. Федерация: МПК7 А 62 С 3/02 / заявитель и патентообладатель Заболотных А.В. - № 2010141973/12; заявл. 14.10.2010; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 31. – 5 с.

40. Изолирующая смесь для полигонов твердых бытовых отходов, способ ее получения и способ захоронения твердых бытовых отходов: пат. 2396131 Рос. Федерация: МПК7 В 09 В 1/00 / Прохоров А.Г.; заявитель и патентообладатель ООО «ТрансЭкопром» - № 2009125021/03; заявл. 01.07.2009; опубл. 10.08.2010, Бюл. № 22. – 10 с.

41. Сорбент-мелиорант для очистки почв: пат. 2303623 Рос. Федерация: МПК7 С 09 К 17/00 / Белоусова А.В., Васильев С.М.; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО «Новочеркасская государственная мелиоративная академия». - № 2005134031/12; заявл. 03.11.2005; опубл. 27.07.2007, Бюл. № 21. – 5 с.

42. Ян Паларски, Артур Заяц. Использование летучей золы и шлака электростанций при производстве горных работ в Польше// Материалы II научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 23–24 апреля 2009 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2009. С. 73 – 79.

43. В. Кумар. Опыт Индии по эффективному решению комплекса вопросов утилизации летучей золы // Материалы IV научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 19–20 апреля 2012 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2012. С. 32 – 38.

44. Кумар В. Преграды, возможности и решения проблемы летучей золы энергетики в Индии // Материалы II научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 23–24 апреля 2009 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2009. С. 31 – 36.

45. Д. Бранденбургер. Практический опыт в области маркетинга ППСУ в Германии// Материалы V конференции «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 24–25 апреля 2014 г. — М.: Полиграфический центр МЭИ, 2014. с. 81 – 85.

46. Фоерборн Х.-Й., Мюллер Б., Вальтер Э. Пути использования кальциевой летучей золы в Германии// Материалы Международной конференции “Eurocoalash 2012”, Салоники, Греция, 25–27 сентября 2012 г.

47. Landfill Directive: Council Directive (1999/31/EC) of 26 April 1999 on the landfill of waste.

48. Oster A., Eyll-Vette M.: Landfilling Technique and Management in the Rhenish Mining Area, Surface Mining, 53 (2001), No. 2, p. 167 – 176.

49. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях // Монография, Екатеринбург: УрО РАН, 2005. — 656 с. — ISBN 5-7691-1521-1

50. Горлова Е. Ю., Грибанова Г. И. Пути масштабной утилизации золошлаковых отходов ТЭЦ// Материалы II региональной научно-практ. конф. Междуреченск, 4 – 5 апреля 2012 г.; изд-во филиала КузГТУ. 2012. С. 32 – 35.

51. Леушина А. А., Лубяная С. В. Перспективы использования и переработки золошлаковых отходов тепловых электрических станций//Сборник тезисов и докладов Всероссийской молодежной конференции «Горение топлива». 2012.

52. Миронов А. С., Федорова Н. В. Золошлаковые отходы и их использование// Техносферная и экологическая безопасность. Сборник материалов межвузовской студенческой научно-практической конференции. 2009 г. С. 66 – 68.

53. Буравчук Н. И. Ресурсосбережение в технологии строительных материалов: учебное пособие/ Н. И. Буравчук. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. - 224 с.

54. Черепанов А. А., Кардаш В. Т. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭЦ (результаты лабораторных и полупромышленных испытаний)// Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2009. №2. С. 98 – 115.

55. Путилин Е. И., Цветков В. С. Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС. Москва. 2003.

56. Эколого-технологическая оценка состава и свойств золошлаковых отходов (на примере Хабаровской ТЭЦ-3) А.А. Черенцова Вестник ТГУ, т. 19, вып. 5 , 2014 1733-1736

57. Журавлева Н. В., Иваныкина О. В., Исмагилов З. Р. Изучение распределения токсичных элементов в золошлаковых отходах предприятий

топливно-энергетического комплекса Кемеровской области // Химия в интересах устойчивого развития 21. 2013. – С 479-486

58. Шпирт М. Я., Рашевский В. В. Формы соединений и поведение микроэлементов в процессах переработки горючих ископаемых // М. Кучково поле, 2010. – С. 384

59. Maria Izquierdo, Nikolas Koukouzas, Sofia Toulou, Kyriakos.D. Panopoulos, Xavier Querol, Grigorios Itskos Influence of coal geochemistry on the leaching of lignite-fired by-products/ Word of Coal Ash (WOCA) Conference – April 22 – 25, 2013 in Lexington, KY.

60. ГОСТ 17.5.1.01-83 «Охрана природы. Рекультивация земель. Термины и определения»

61. Пивняк Г. Г., Гуменик И. Л., Дребенштедт К., Панасенко А. И. Научные основы рационального природопользования при открытой разработке месторождений.

62. Коваленко В.С., Артемьев В.Б., Опанасенко П.И. Землесберегающие и землевоспроизводящие технологии на угольных разрезах. - Москва: Горное дело: (Библиотека горного инженера; т. 8. Горная экология; кн. 2). - 439 с.

63. Чертес К.Л. Комплексная система подготовки и размещения органоминеральных отходов в отработанных карьерах: Автореф. дис. д-ра. техн. наук. – Москва: МГСУ, 2006. – 43 с.

64. Фоерборн Х.-Й. Угольная зола в Европе – юридические и технические требования по применению // Материалы III научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 22–23 апреля 2010 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2010. С. 22 – 28.

65. Верещака Я., Пузински С., Кугларз К., Глуба И. Использование золы каменных углей для грунтового биологического слоя с целью рекультивации деградированных почв // Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование: материалы 3 международного

научно-практического семинара, Москва, 22-23 апр. 2010. – М.: МЭИ, 2010. – С. 72-75.

66. Пепелов И.Л. Воднофизические свойства техногенных почвоподобных тонкодисперсных систем: Автореф. дис. канд. биол. наук. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 23 с.

67. Березин Л.В., Ли М.А., Шевцов В.Р. Перспективы использования золошлаковых материалов в сельском хозяйстве // Материалы IV научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 19–20 апреля 2012 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2012. С. 103 – 105.

68. Озерский Д.А. Складирование золошлаковых отходов ТЭС в карьерах: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Красноярск: Политехнический институт СФУ, 2007. – 21 с.

69. Красавин А.А. Защита окружающей среды в угольной промышленности. – М.: Недра, 1991. – 234 с.

70. Делицын Л. М., Ежова Н. Н., Власов А. С., Сударева С. В. Золоотвалы твердотопливных тепловых электростанций как угроза экологической безопасности // Экология промышленного производства, 2012. – 15-26 с.

71. А.А. Ананко, О.И. Бахирева Биосорбент для извлечения ионов стронция и его применение в многостадийной технологии очистки воды // Химическая технология и биотехнология, №3, 2017. – 18-31 с.

72. Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды - Приказ МПР РФ № 511, 2001.

73. Садовникова Л. К. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении: Учеб. пособие / Л. К. Садовникова, Д. С. Орлов, И. Н. Лозановская. 3-е изд., перерад. – М.: 2006. – 334 с.

74. Дабахов М. В., Дабахова Е. В., Титова В. И. Тяжелые металлы: Экотоксикология и проблемы нормирования // Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 2005. – С. 165

75. Lalhmunsiam, Diwakar Tiwari, Seung-Mok Lee. Physico-chemical studies in the removal of Sr (II) from aqueous solutions using activated sericite // *Journal of Environmental Radioactivity* 147, 2015, pp. 76-84
76. Монгайт И. Л., Текиниди К. Д., Николадзе Г. И. Очистка шахтных вод // М.: «Недра», 1978. – С. 173
77. Shawabkeh R. A., Rockstaw D. A. and Bhada R. K. Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells // *Carbon*, 40 (5), 2002, pp. 781–786
78. Huang T. C., Huang C. C. and Chen D. H. Thermodynamic equilibria of the extraction of chromium (VI) with tri-n-octylphosphine oxide from aqueous solutions // *Solvent. Extr. Ion Exch.*, 15 (5), 1997, pp. 837–862
79. Pavel Janos, Lucia Zavodska, Juraj Lesny, Sylvie Krizenecka, Vaclav Synek, Stanislav Hejda and Miroslav Kubu. Young brown coals for environmental applications: composition, acid-base, ion-exchange, and sorption properties of selected central European coals. // Nova Science Publishers, N. Y., 2011.
80. Olga S. Bezuglova, Sergey N. Gorbov, Svetlana A. Tischenko, Anastasia E. Shimko. Use of brown coal as a detoxifier of soils contaminated with heavy metals // *Journal of Geochemical Exploration* 184, 2018, pp. 232–238.
81. Montserrat Solé, Josep M. Casas, Conxita Lao. Removal of Zn from aqueous solutions by low-rank coal // *Water, Air, and Soil Pollution* 144. Printed in the Netherlands. 2003, pp. 57–65.
82. P. Asokana, Mohini Saxena, Shyam R. Asolekar. Coal combustion residues-environmental implications and recycling potentials // *Resources, Conservation and Recycling* 43, 2005, pp. 239–262.
83. Golovin G.S., Lesnicova E.B., N.I.Artyмова N.I. Sorption preparations from coal for removal of radioactive metals. *Geochim et. cosmochim acta* 1997 Vol.41, No.2, pp.128-136.
84. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых кислот. Гуминовые вещества в биосфере // М., "Наука", 1993, стр.16-27

85. Перминова И. В., Жилин Д. М. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии // Зеленая химия в России, Москва, изд-во Моск. ун-та (2004) – С. 146-162

86. Савельева А. В., Иванов А. А., Юдина Н. В. Влияние структурных характеристик гуминовых кислот на эффективность взаимодействия с катионами поливалентных металлов // Химия растительного сырья, 2015, 4 (дек. 2015), 77-83.

87. I. M. Nikitina, S. A. Epshtein, N. A. Fomenko, E. L. Kossovich. Humic acids of solid fossil fuels – perspectives for application in technology and environment protection // Eurasian Mining. 2016. № 2. pp. 33-36

88. Кухаренко Т. А. Химия и генезис ископаемых углей // Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу. – М: 1960. – С.

89. Greenland, D.J. and Hayes, M.H.B.. 1978. Solids and soil chemistry. In The chemistry of soil constituents. Greenland, D.J. and Hayes, M.H.B. (eds.) .John Wiley & Sons, New York, pp.1-29

90. Hayes, M.H.B., P. MacCarthy, R.L.Malcolm, and R.S.Swift. 1989. Humic Substances II: In Search of Structure. John Wiley & Sons, New York.

91. Suffet, I.H. and P. MacCarthy. 1989. Aquatic Humic Substances: Influence on fate and treatment of pollutants. American Chemical Society, Washington D.C.

92. Шульгин А. А. Обоснование актуальности использования бурых и окисленных в пласте каменных углей в качестве источника получения гуминового концентрата // Сборник магистерских работ. Москва, МГГУ, 2005 г. Выпуск № 5.

93. Никитина И. М. Разработка способа получения реагента на основе торфа для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах горных предприятий // диссертация, М.: 2015. - С. 124

94. Шульгин А. А. Разработка метода активации гуминовых кислот бурого угля с целью их использования для обезвреживания и утилизации токсичных отходов // диссертация, М.: 2009. – С. 157
95. Денисюк Е. А., Кузнецова И. А., Митрофанов Р. А. Технологии получения гуминовых кислот // Вестник НГИЭИ, 2014. – С. 66-79
96. Никитина И. М., Фоменко Н. А., Коссович Е. Л., Ерохов Т. В. Энергетический и технологический потенциал низкосортных ископаемых топлив // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2016. № 12 (специальный выпуск 36). С. 68-82.
97. Эпштейн С. А., Соколовская Е. Е., Фоменко Н. А., Никитина И. М. Оценка сорбционных свойств твердых горючих ископаемых // Труды 2-ой Международной научной школы академика К.Н. Трубецкого «Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр» (20-24 июня 2016 г., Москва). С. 479-481.
98. Лукьянов Н. В., Сыроежко А. М., Ицкович В. А., Славошевская Н. В. Гуминовые кислоты окисленных бурых углей некоторых месторождений России и Монголии // Химия и химическая технология. Органический синтез и биотехнология, С-П.: 2013. – С. 3
99. Исхаков Х. А., Колосова М. М., Котова Г. Г., Игнатьев В. Л. Угли Канско-Ачинского бассейна в качестве источника гуминовых кислот // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2004. – С. 74-75
100. Sozonova T.S., Fomenko N.A., Dobryakova N.N., Nesterova V.G. Determination of sorption activity of coals using potentiometric methods // XVIII International Coal Preparation Congress. Proceedings of the Participants of the Youth Section. 2016. pp. 60–61.
101. Нестерова В. Г. Разработка методов определения признаков окисления углей на ранних стадиях их эндогенного самовозгорания // диссертация, М.: 2011. – С. 108

102. Добрякова Н. Н. Научно-методическое обоснование оценки склонности углей к окислению для управления их качеством при добыче и хранении // диссертация, М.: 2016. – С. 149

103. Сысков К. И., Кухаренко Т. А. Определение конститутивных групп в углях и их составных частях сорбционным способом // Заводская лаборатория т. 13, N 1, 1947. – С. 25-28

104. Фоменко Н. А., Никитина И. М., Эпштейн С. А., Гущина Т. О., Минаев В. И., Агарков К. В. Сорбционная активность бурых углей по отношению к ионам стронция // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2018. – № 10 (специальный выпуск 45). – 20 с. – М.: Издательство «Горная книга»

105. ГОСТ 33045-2014 Вода. Методы определения азотсодержащих веществ

106. Ельчанинов Е. А., Удалова Н. П., Фоменко Н. А. Анализ результатов исследований золошлаковых отходов и вскрышных пород для их использования в рекультивации разреза Бородинский им. М.И. Щадова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. № 1 (специальный выпуск 1). С. 321-334

107. Фоменко Н. А., Никитина И. М., Гущина Т. О., Журавлев А. А. Созонова Т. С. Изменение состава водорастворимых веществ из золошлаковых отходов в присутствии бурого угля // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2018. – № 6 (специальный выпуск 26). – 14 с. — М.: Издательство «Горная книга»

108. Шпирт М. Я., Эпштейн С. А., Фоменко Н. А. Основные характеристики лигнитов Серчанского месторождения // Химия твердого топлива. 2015. № 6. С. 3.(Shpirt M. Y., Epshtein S.A., Fomenko N.A. Main characteristics of lignites from the Serchanskoe deposit (short communication) // Solid Fuel Chemistry. 2015. T. 49. № 6. С. 339-342.)

109. Шпирт М. Я Физико-химические и технологические принципы производства соединений германия // Апатиты: Издательство Кольского научного центра РАН, 2009. – С. 286

110. Мейдель И. М., Эпштейн С. А. Влияние механоактивации торфа на выход и сорбционные свойства гуминовых кислот (краткое сообщение) // Химия твердого топлива. 2014. № 5. – С. 60

111. Угольная база России. Том 3. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. Южная часть. (Красноярский кр., Канско-Ачинский бас., респ. Хакасия, Минусинский бас., респ. Тыва, Улугхемский бас., Иркутская обл, Иркутский бас. и м-я Предбайкалья) // М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. – С. 408

112. Фоменко Н. А. Применение бурых углей для повышения экологической безопасности утилизации золошлаковых отходов в условиях их контакта с водой // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2019. № 4. – 15 с. – М.: Издательство «Горная книга». – Деп. в ГИАБ 14.03.2019, № 1179/04-19

113. Приказ министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 г. N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (зарегистрировано в МИНЮСТЕ России 13.01.2017 N 45203)