

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)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва, 2019

Общая характеристика работы

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 складировается 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 складироваемых отходов за счет их вовлечения в различные отрасли промышленного производства. Перспективными направлениями снижения объемов складироваемых 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, сапропель 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 аппаратурного 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 потенциметрическое 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.

Основное содержание работы

В первой главе рассмотрены современные представления о составе золошлаковых отходов сжигания углей, способах их переработки и использования в различных отраслях промышленности, в том числе в горнодобывающей. Анализ сложившейся ситуации на региональных сырьевых рынках России показал, что ЗШО из накопленных золоотвалов практически не пользуются спросом на потребительском рынке. Из всех отходов сжигания углей, спрос растет в основном на золу сухого отбора. Для сокращения прироста объемов накоплений золошлаковых отходов ТЭС необходим системный подход в организации сбыта золошлаковых отходов на промышленной основе. Мировой опыт показывает, что одним из перспективных направлений крупнотоннажного применения ЗШО является использование их в качестве сырья при производстве строительных материалов, замена природных материалов на золошлаки в промышленном и гражданском строительстве, а также для целей технической и биологической рекультивации нарушенных земель. Золошлаковые отходы можно рассматривать как перспективный рекультивационный материал, который может выступать в качестве заполнителя выработанного пространства и слоевых элементов, выравнивателя горизонтальных и наклонных плоскостных элементов карьера, барьерообразователя в пространстве между структурными элементами разреза, а также как нейтрализатор других отходов-заполнителей. В работах Шпирта М. Я.,

Артемьева В. Б., Юдовича Я. Э., Кетрис М. П. рассматриваются вопросы мобильности компонентов золошлаковых отходов, вследствие которой при контакте ЗШО с водой часть потенциально опасных элементов может попадать в водные объекты, расположенные вблизи золоотвалов. В связи с этим, при использовании ЗШО в условиях их контакта с водой применяют разные способы, препятствующие дополнительной эмиссии загрязняющих веществ в окружающую среду. В работах Лесниковой Е. Б., Кухаренко Т. А., Перминовой И. В., Орлова Д. С., Юдиной Н. В. и других показана способность гуминовых кислот связывать ионы тяжелых металлов в труднорастворимые комплексы. Возможность применения бурых углей и торфов (без выделения из них гуминовых кислот) для целей очистки почв и сточных вод от тяжелых металлов, таких как свинец, никель, марганец и стронций подробно описана в работах Шульгина А. А. и Никитиной И. М. В свою очередь хорошо известно, что окисленные бурые угли отличаются повышенным содержанием гуминовых кислот и кислородсодержащих функциональных групп, что определяет, в перспективе, их высокую сорбционную активность по отношению к ионам металлов в водных средах.

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 бурого угольного разреза.

Во второй главе представлена характеристика объектов исследования и описаны методы, использованные при выполнении работы.

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

Определение химического состава твердых отходов сжигания углей проводили путем их растворения в смеси минеральных кислот с последующим анализом минерализатов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Для проведения испытаний пробы высушивали до воздушно-сухого состояния и доводили до аналитической крупности путем растирания слипшихся агломератов.

Для определения состава водорастворимых веществ из ЗШО, вскрышных и вмещающих пород и углей была разработана методика, заключающаяся в следующем: 10 г пробы, переносят в стакан объемом 800 см³. Затем добавляют в стакан 500 см³ деионизированной воды, стакан устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают в течение 3 часов при постоянной скорости. Затем смесь фильтруют под вакуумом через воронку Бюхнера с двойным фильтром «синяя лента» в колбу Бунзена, промывая стакан примерно 10 см³ деионизированной воды. Промывные воды также помещают на фильтр. После окончания фильтрования, осадок вместе с фильтром отбрасывают. В предварительно взвешенную фарфоровую чашку из полученного фильтрата пипеткой отбирают аликвоту 100 см³, чашку с содержимым нагревают на водяной бане при температуре 100°C и выпаривают содержимое из чашки. Выход водорастворимых веществ (в %) рассчитывают как отношение разницы между массой чашки после выпаривания и массой пустой чашки к массе навески. Сухой остаток из чашки обрабатывают 25 см³ 5% азотной кислоты. В полученном растворе определяют общее содержание элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Для характеристики состава бурых углей (табл. 1) были использованы стандартные методы петрографического, технического и элементного анализов. Перед проведением анализов пробы были усреднены и доведены до воздушно-сухого состояния в соответствии с ГОСТ 10742. Выделение и определение свободных гуминовых кислот из углей проводили по ГОСТ 9517, путем однократной экстракции гуминовых кислот из аналитической пробы 1%-ным раствором гидроксида натрия при нагревании и

последующем осаждении гуминовых кислот избытком соляной кислоты и определении массы полученного осадка.

Таблица 1 – Характеристика углей

Номер пробы	(НА) ^{daf} , %	Технический анализ				Петрографический анализ, %			
		A ^d , %	V ^{daf} , %	S _t ^d , %	Q ^{daf} , ккал/кг	H	I	L	∑OK
№ 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; ∑OK – содержание фюзенизированных компонентов на чистый уголь.

Выход гуминовых кислот из окисленного угля в 7,5 раз больше, чем соответствующее значение для неокисленного угля. 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, что говорит о низком качестве окисленного угля с точки зрения его использования в энергетике. В составе обоих углей в основном содержатся мацералы группы гуминита.

Определение суммарных кислых (СК) групп в углях и гуминовых кислотах проводили методом потенциометрического титрования экстрактов, выделенных при спирто-щелочном гидролизе проб. Для определения содержания карбоксильных (КБС) групп использовали ранее апробированный хемосорбционный метод, основанный на реакции карбоксильных групп с уксуснокислым кальцием. Фенольные группы (ФГ) определяли, как разность между суммарными кислыми и карбоксильными группами.

В таблице 2 приведены результаты исследования химического состава бурых углей и полученных из них гуминовых кислот. Гуминовые кислоты отличаются от материнского угля более низким содержанием углерода и водорода, а также более высоким содержанием кислорода. Содержание в ГК суммарных кислых и карбоксильных групп значительно больше, чем в соответствующих углях. Следует отметить, что гуминовые кислоты, полученные из окисленного угля, отличаются в 3 раза меньшим содержанием фенольных групп по сравнению с ГК из неокисленного угля.

Возможно, это связано с тем, что в процессе природного окисления фенольные группы подвергаются изменению и переходят в карбоксильные группы.

Таблица 2 – Характеристика бурых углей Бородинского разреза и полученных из них гуминовых кислот.

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 угля №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 угля №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.

Сорбционные свойства углей и ГК оценивали по поглощению ими ионов стронция из водных растворов. Концентрацию стронция в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе фирмы Люмэкс «МГА-1000». В ходе эксперимента были приготовлены модельные растворы ионов стронция. Навески бурых углей помещали в конические колбы вместимостью 150 см³. Приливали в колбу 100 см³ раствора ионов 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 см³ коагулянта и выдерживали 30 минут. Затем растворы фильтровали и проводили анализ на содержание стронция на приборе «МГА-1000». В качестве контрольного опыта использовали исходные растворы ионов стронция соответствующей концентрации, в которые также добавляли 3 см³ коагулянта, выдерживали 30 минут, фильтровали и анализировали растворы. При расчете результатов учитывали степень поглощения ионов стронция в присутствии коагулянта

в контрольном опыте. После проведения измерений рассчитывали степень очистки (А, %) водных растворов от стронция по следующей формуле (1):

$$A = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где C_1 – концентрация исходного раствора, мг/дм³;

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

В третьей главе приведены результаты исследований отходов сжигания углей. Текущие золы уноса (ЗУ) и лежалые золошлаковые отходы (ЗШО) из золоотвалов были отобраны на ТЭЦ-3 и ГРЭС-2 Красноярского края.

Исследование (табл. 3) показало, что золы уноса и ЗШО различаются по насыпной плотности и содержанию в них остаточного углерода. Следует отметить, что лежалые отходы отличаются на порядок меньшим выходом водорастворимых веществ и более низким рН водной вытяжки.

Таблица 3 – Характеристика текущих зол уноса и золошлаковых отходов

Наименование показателя	Лежалые ЗШО		Текущие ЗУ	
	ТЭЦ-3	ГРЭС-2	ТЭЦ-3	ГРЭС-2
Общая влага, %	51,14	42,25	-	-
Массовая доля влаги в аналитической пробе, %	7,94	8,55	0,16	1,14
Потери при прокаливании, %	15,52	15,46	0,46	3,39
Насыпная плотность, г/см ³	0,63	0,74	1,15	0,6
рН водной вытяжки	9,9	10,2	12,7	11,3
Выход водорастворимых веществ, %	0,66	0,62	2,8	8,9

Химический состав текущих зол уноса различается для исследуемых предприятий, как по основным макроэлементам (алюминий, железо, кальций и др.), так и по микроэлементам (стронций, никель, ванадий, хром и т.д.). Лежалые отходы ГРЭС-2 отличаются меньшим содержанием в своем составе алюминия, кальция, хрома, калия и стронция, что косвенно указывает на возможность выщелачивания этих элементов при хранении в золоотвалах (рис. 1). Для лежалых отходов ТЭЦ-3 существенных изменений химического состава не выявлено.

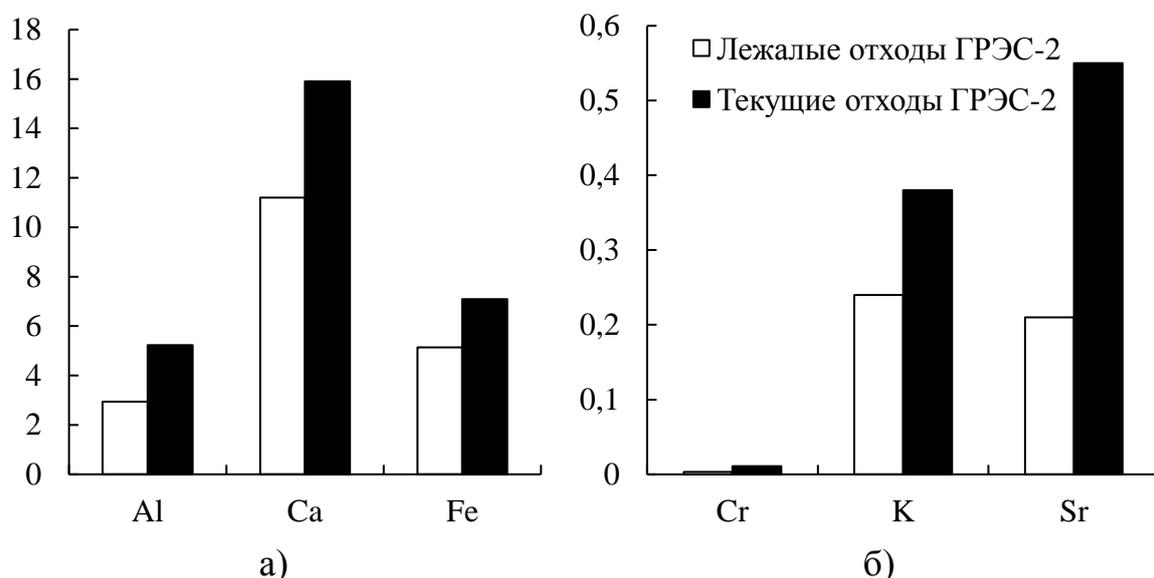


Рисунок 1 – Содержание в лежалых отходах и текущих золах уноса ГРЭС-2: алюминия, кальция, железа (а); хрома, калия и стронция (б)

В таблице 4 приведен состав водорастворимых веществ, выделенных из ЗШО и зол уноса. Текущие золы уноса разных предприятий существенно различаются не только большим выходом водорастворимых веществ (табл.3), но и содержанием в них потенциально опасных элементов, таких как бор, хром, молибден, марганец и, особенно, стронций.

Таблица 4 – Состав водорастворимых веществ, выделенных из лежалых отходов и текущих зол уноса сжигания углей

Элемент	Содержание, мг/дм ³			
	Лежалые ЗШО		Текущие ЗУ	
	ТЭЦ-3	ГРЭС-2	ТЭЦ-3	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

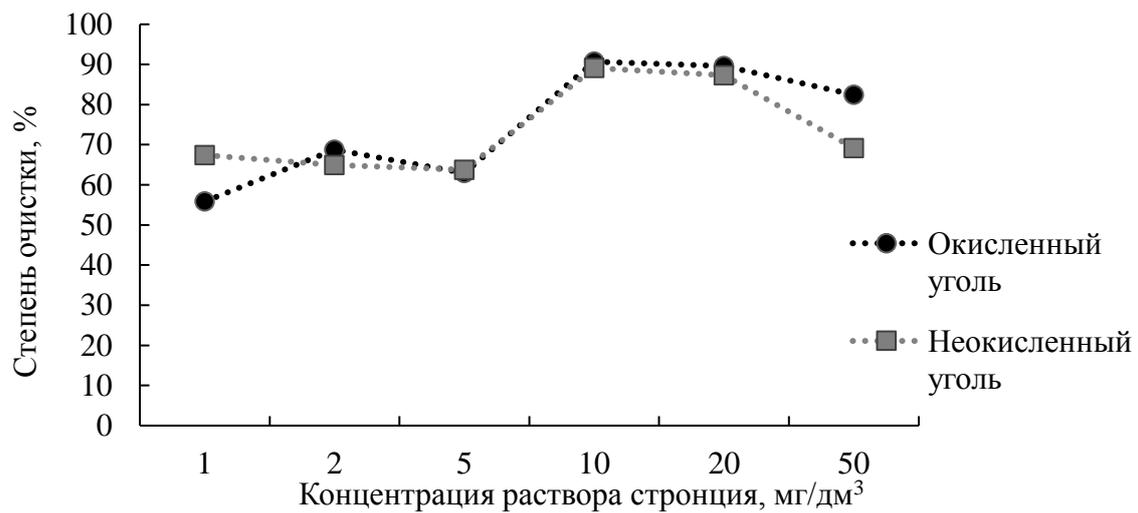
В водорастворимых продуктах лежалых отходов содержание элементов, кроме бора и магния (для ЗШО ТЭЦ-3), снижается по сравнению с соответствующими значениями, полученными для текущих зол уноса.

В четвертой главе приведены результаты исследований сорбционной активности бурых углей и гуминовых кислот на их основе. Исследование сорбционной активности гуминовых кислот и углей проводили по поглощению ими ионов стронция из водных растворов. Концентрация модельных растворов стронция составляла 1, 2, 5, 10, 20 и 50 мг/дм³, рН полученных растворов был равен 6,1. Количество угля для испытаний в пересчете на сухое состояние составляло 0,2; 0,5 и 1,0 г. Такое количество определяли в соответствии с содержанием в углях гуминовых кислот и их потенциальной емкостью по отношению к стронцию.

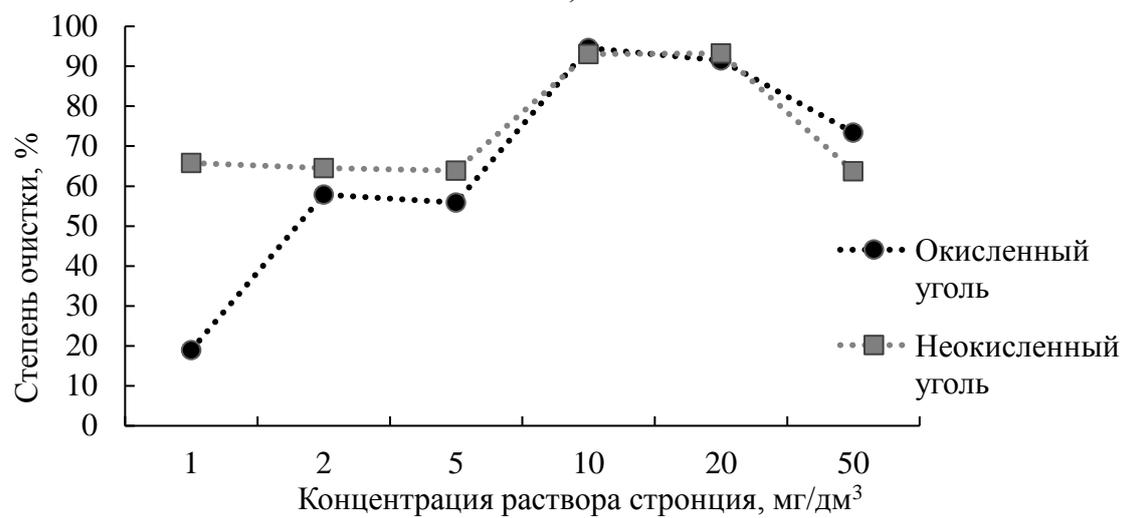
Результаты исследований сорбции стронция в зависимости от количества добавленного окисленного и неокисленного угля Бородинского разреза приведены на рисунке 2. В целом зависимость степени очистки от количества добавленного угля проявляется только в случае окисленного угля. Что касается неокисленного угля, то он проявляет сопоставимую эффективность очистки, как в области низких, так и в области высоких концентраций, вне зависимости от количества добавленного угля. Следует отметить, что в области низких концентраций стронция (от 1 до 5 мг/дм³) увеличение количества окисленного угля от 0,2 до 1 г, приводит к снижению степени очистки растворов, что связано скорее всего с частичным выделением в раствор стронция из окисленного угля. При изучении водорастворимых веществ из углей показано, что в окисленном угле содержание водорастворимого бора, бария, кальция, магния и особенно стронция выше по сравнению с неокисленным углем (табл. 5).

Таблица 5 – Состав водорастворимых веществ, полученных из углей

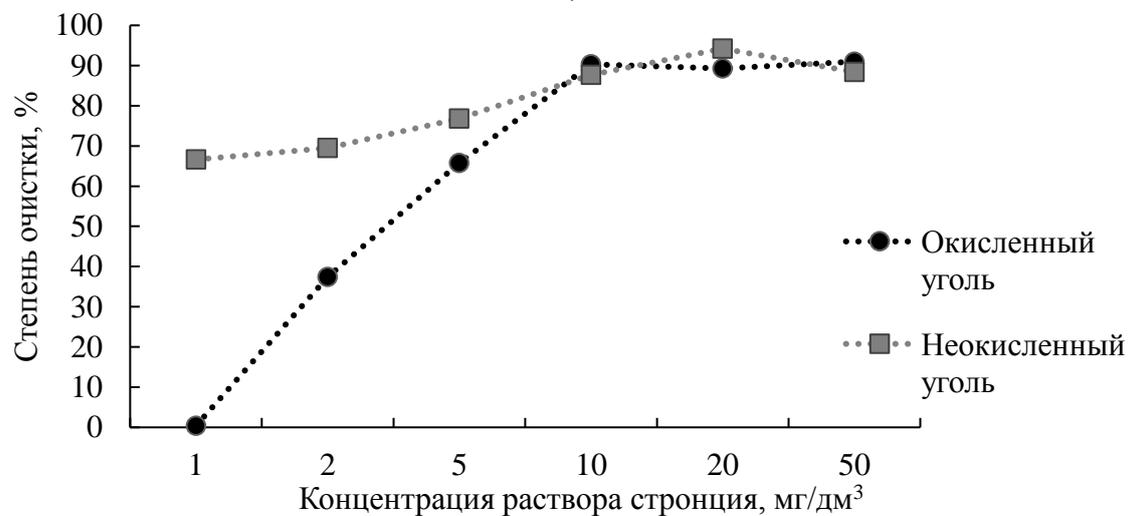
Элемент	Номер пробы	
	Бурый уголь (№1)	Окисленный бурый уголь (№2)
	Содержание водорастворимого элемента, мг/дм ³	
B	0,08	0,20
Ba	0,04	0,08
Ca	7,5	19,0
Fe	0,06	0,04
Mg	3,6	11,0
Mn	0,03	0,04
Sr	0,18	1,52
Zn	0,020	0,006



а)



б)



в)

Рисунок 2 – Изменение степени очистки растворов от стронция в зависимости от количества добавленного бурого угля (навеска угля: 0,2 г (а); 0,5 г (б); 1 г (в))

При низких концентрациях стронция степень очистки растворов от стронция выше при применении неокисленного угля. При высоких концентрациях стронция эффективность очистки практически одинакова как для окисленного, так и для неокисленного угля. Стоит отметить, что при концентрации стронция в растворе 50 мг/дм³ применение окисленного угля приводит к более эффективной очистке растворов по сравнению с неокисленным углем.

Аналогичные испытания сорбционной активности по методике, описанной во второй главе, проводили и для гуминовых кислот. Для достижения значения рН 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 (табл. 6), что степень очистки растворов от стронция при рН 6,1 гуминовыми кислотами из неокисленного угля составила 11,3 %, 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/дм³) составила 90,7%, а для неокисленного угля (при добавлении 1 г) на соответствующей концентрации – 87,7%. 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 удерживания ионов стронция.

Таблица 6 – Степень очистки растворов от стронция гуминовыми кислотами при разных показателях рН

№ образца	Степень очистки от стронция, %	
	рН = 3,0	рН = 6,1
Гуминовые кислоты из угля №1	1,9	11,3
Гуминовые кислоты из угля №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 рН = 6,1 возрастает степень сорбции стронция гуминовыми кислотами. Количество сорбированного окисленным углем стронция также 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% (табл. 7).

Таблица 7 – Сорбционная активность окисленного бурого 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

В пятой главе приведены результаты исследований состава водорастворимых веществ, выделяющихся при контакте золошлаковых отходов с водой в присутствии окисленного и неокисленного бурого угля Бородинского разреза. По разработанной методике, описанной во второй главе, проводили определение состава водорастворимых веществ как для ЗШО, так и для углей. Затем смешивали золошлаковые отходы с углем 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) и проводили анализ водных вытяжек методом АЭС-ИСП. 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. Исходные данные для расчета:

- 1) Выход водорастворимых веществ (в %) из золошлаковых отходов, углей и их смесей;
- 2) Содержание в водорастворимых веществах из ЗШО, углей и их смесей отдельных химических элементов (мг/дм³).

По имеющимся данным определяли содержания (в %) отдельных элементов в общей массе всех водорастворимых веществ. Аналогичный расчет проводили для смесей ЗШО и углей. При этом сопоставляли экспериментально полученные значения эмиссии отдельных элементов с их теоретически возможным значением, которое рассчитывали исходя из предположения, что взаимодействие между водорастворимыми компонентами ЗШО и бурых углей отсутствует. Результаты исследования показывают, что присутствие в смеси с ЗШО от 20 до 50% окисленных углей приводит к заметному снижению эмиссии в водные растворы бора, бария, кальция, ванадия и особенно стронция по сравнению с теоретически возможной эмиссией указанных элементов и их содержанием в водной вытяжке из ЗШО ТЭЦ-3 (рис. 3).

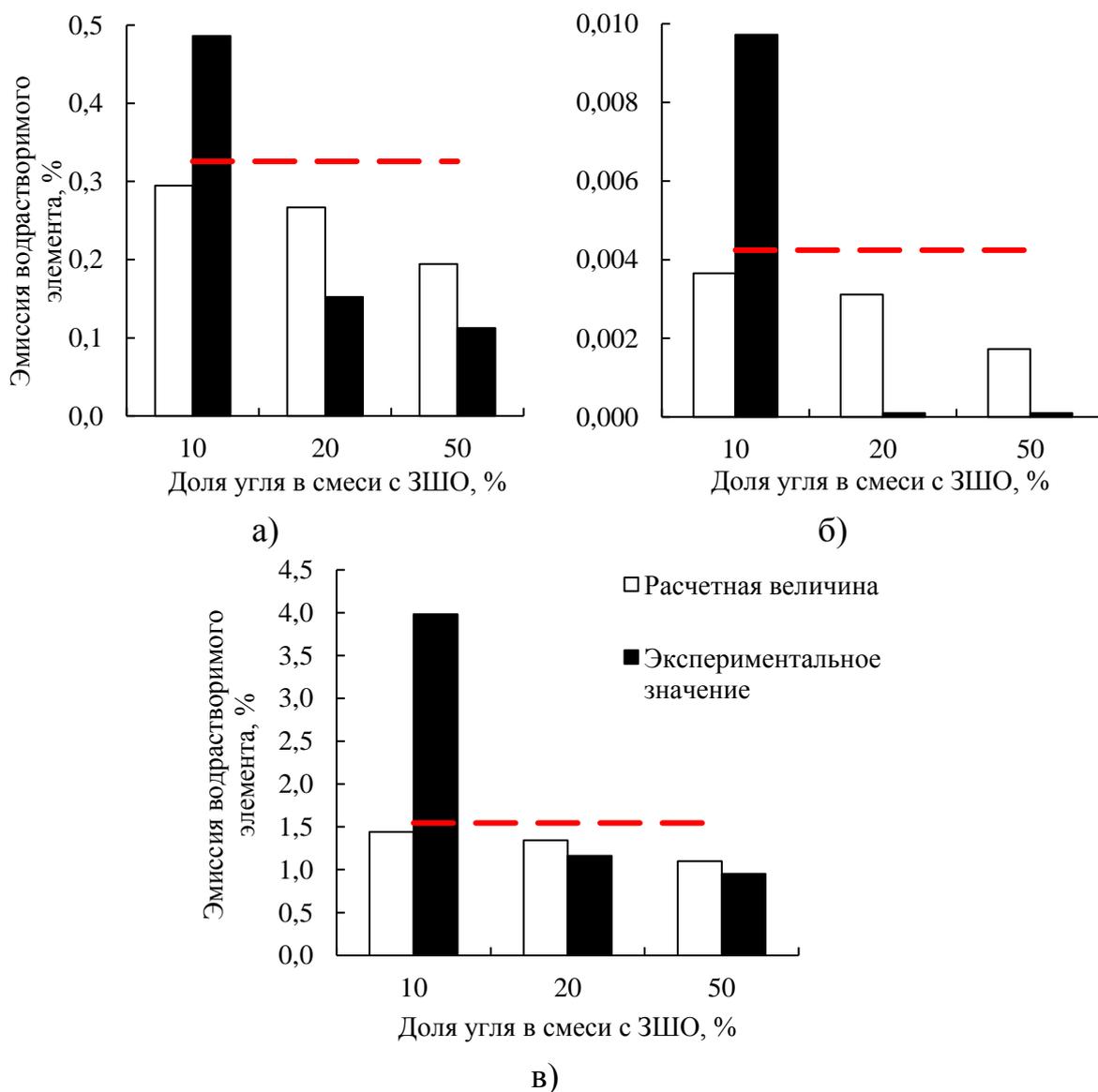


Рисунок 3 – Изменение содержания водорастворимых элементов при смешивании золошлаковых отходов ТЭЦ-3 с окисленным углем (пунктирная линия показывает эмиссию элемента из ЗШО):
а) бор; б) ванадий; в) стронций

Аналогичные результаты получены при исследовании состава водорастворимых веществ, образующихся при добавлении лежалых ЗШО к смесям вскрышных пород, содержащих окисленный бурый уголь. На предприятии были отобраны представительные пробы вмещающих и вскрышных пород Бородинского разреза, а также пробы окисленного угля, используемого в настоящей работе. По геологическим данным были подготовлены смеси вскрышных пород, имитирующие их состав в отвалах (табл. 8). Количество окисленного угля, добавленного к смеси пород составляло 12%.

Таблица 8 – Состав смесей для исследований

№	Наименование пробы	Соотношения
1	Смесь 1 (окисленный бурый уголь + 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

Исследования проводили для лежалых золошлаковых отходов ТЭЦ-3 и ГРЭС-2, которые добавляли в смесь вскрышных пород в количествах равных содержанию окисленного угля (12%). В таблице 9 приведен состав водорастворимых веществ, образующихся из смесей вскрышных пород, окисленного бурого угля и ЗШО при соотношении твердая проба:вода=1:5. 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.8).

Таблица 9 – Содержание макро- и микроэлементов в водорастворимых веществах, полученных из смесей вскрышных пород с окисленным углем и золошлаковыми отходами

Элемент	Содержание элемента в растворе, мг/дм ³							ПДК для вод (рыбохозяйственное 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

При этом содержание стронция в растворах снижается на порядок и находится на уровне предельно допустимой концентрации этого элемента в водах рыбохозяйственного назначения (ПДК = 0,4 мг/дм³) (рис. 4).

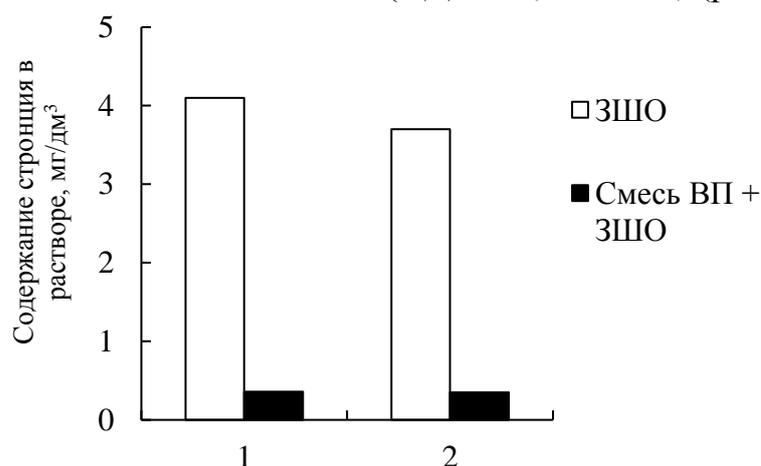


Рисунок 4 – Содержание стронция в водорастворимых веществах, выделяющихся из золошлаковых отходов ТЭЦ-3 (1) и ГРЭС-2 (2) и их смесей с окисленным бурым углем и вскрышными породами.

Содержание таких элементов как марганец, хром, молибден, кобальт и кадмий не изменяется при добавлении в смеси золошлаковых отходов. Отмечено, 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 мг/дм³) в том числе, по сравнению с соответствующими значениями, полученными для водных вытяжек из ЗШО (рис. 5). Это может быть связано с дополнительной эмиссией этого элемента из окисленного угля и пород.

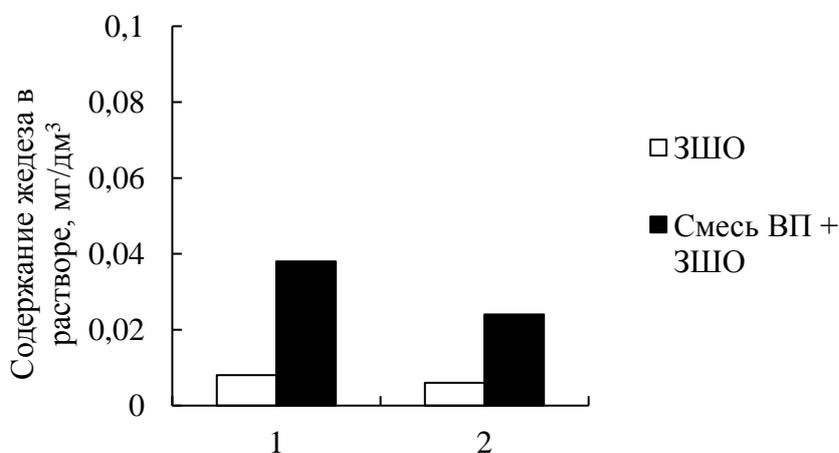


Рисунок 5 – Содержание железа в водорастворимых веществах, выделяющихся из золошлаковых отходов ТЭЦ-3 (1) и ГРЭС-2 (2) и их смесей с окисленным бурым углем и вскрышными породами.

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.

Плодородные свойства вскрышных пород и влияние на них добавления золошлаковых отходов и окисленного угля 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 10. Добавление окисленного бурого угля к золошлаковым отходам и их совместное присутствие в смеси вскрышных пород приводит к увеличению всхожести семян клевера.

Таблица 10 – Всхожесть на смесях-основах

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

*Номера смесей указаны в соответствии с таблицей 8

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 рН до 6,1. Количество сорбированного окисленным углем стронция зависит от показателя рН: увеличение рН 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.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. 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.

2. 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.)

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

4. 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

5. 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»

6. 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»

В прочих изданиях:

7. 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.

8. 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.

9. 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