

ИНСТИТУТ УГЛЕХИМИИ И ХИМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР УГЛЯ
И УГЛЕХИМИИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

ЖУРАВЛЕВА НАТАЛЬЯ ВИКТОРОВНА

**ОБОСНОВАНИЕ, РАЗРАБОТКА И РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ
ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА
НА ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ**

25.00.36 – Геоэкология

(горно-перерабатывающая промышленность)

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант

Член-корреспондент РАН

Исмагилов Зинфер Ришатович

Кемерово – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ НА ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ	16
1.1. Экологическое состояние природной среды Кемеровской области.....	18
1.1.1. Приоритетные загрязняющие вещества в атмосферном воздухе Кемеровской области	19
1.1.2. Загрязнение почв Кемеровской области тяжелыми металлами.....	20
1.1.3. Состав загрязняющих веществ в поверхностных водах Кемеровской области	22
1.1.4. Структура отходов производства на территории Кемеровской области	22
1.2. Уголь как потенциальный источник поступления загрязняющих веществ в окружающую среду	23
1.3. Подходы к управлению качеством окружающей среды на предприятиях угольной отрасли в условиях изменения природоохранного законодательства РФ	34
1.4. Обоснование перечня загрязняющих веществ, образующихся при добыче и переработке углей для целей совершенствования мониторинга окружающей среды	39
Выводы по главе 1	41
ГЛАВА 2. НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ПОДЛЕЖАЩИХ КОНТРОЛЮ В ЗОНЕ ДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ УГЛЕДОБЫВАЮЩЕЙ И УГЛЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ	43
2.1. Разработка методики определения 2,4,6-тринитротолуола и его метаболитов в поверхностных, сточных водах и отходах горнодобывающих предприятий.....	44
2.2. Оценка распределения 2,4,6-тринитротолуола и его метаболитов в поверхностных водах, сточных водах и отходах горнодобывающих предприятий	46
2.3. Рекомендации по выбору методов определения полициклических ароматических углеводородов в углях Кузнецкого угольного бассейна и почвах региона	51
2.4. Изучение распределения полициклических ароматических углеводородов в почвах Кемеровской области.....	53
2.5. Оценка содержания полициклических ароматических углеводородов в золошлаковых отходах	59

2.6. Оценка содержания полициклических ароматических углеводородов в отходах и сточных водах предприятий высокотемпературной переработки угля	61
Выводы по главе 2	73
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛОВЫХ, ПОДВИЖНЫХ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ТВЕРДЫХ ОТХОДАХ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ	
3.1. Обоснование и выбор методов для комплексной оценки токсичности отходов добычи и переработки углей.....	75
3.2. Определение содержания токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах угольных месторождений Кемеровской области	77
3.3. Определение содержания токсичных элементов и соединений в золошлаковых отходах от сжигания углей Кузнецкого угольного бассейна	85
3.3.1. Изучение распределения макро- и микрокомпонентов в золошлаковых отходах от сжигания Кузбасских углей	85
3.3.2. Оценка загрязнения окружающей среды на территориях, прилегающих к полигонам золошлаковых отходов предприятий топливно-энергетического комплекса Кемеровской области.....	97
3.4. Оценка распределения макро- и микроэлементов в отходах углеобогащения	109
Выводы по главе 3	120
ГЛАВА 4. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОСТАВА ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗООБРАЗНЫХ, ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ОТХОДАХ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ	
4.1. Разработка методики определения гранулометрического состава тонкодисперсных угольных частиц методом лазерной гранулометрии.....	122
4.2. Распределение частиц по размерам в сточных водах, промышленных выбросах, отходах предприятий по добыче и переработке угля	132
4.2.1. Распределение частиц по размерам в сточных шахтных водах.....	132
4.2.2. Гранулометрический состав частиц в выбросах угольных обогатительных фабрик	135
4.2.3. Гранулометрический состав частиц в отходах угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий	136

Выводы по главе 4	138
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ПОСТУПАЮЩИХ В АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ ИЗ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД	139
5.1. Изучение газоносности и состава газа угольных пластов с точки зрения определения его экологических и технологических показателей	140
5.2. Определение метана и углекислого газа в атмосферном воздухе на границах санитарно-защитных зон промышленных предприятий	154
Выводы по главе 5	155
ГЛАВА 6. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДОВ И ПОДХОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ НА ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ	157
6.1. Разработка комплексной программы оценки токсичности отходов горной промышленности с использованием химических, физико-химических и биологических методов.....	157
6.2. Разработка мероприятий по снижению воздействия на окружающую среду предприятиями по добыче и переработке углей.....	164
6.2.1. Использование микросфер зол уноса от сжигания углей для извлечения нефтепродуктов из загрязненных вод.....	164
6.2.2. Программа изучения алюмосиликатных микросфер из золы уноса электростанций, использующих угли Кузбасса, для определения направлений их рационального использования	177
6.2.3. Оценка токсичности отходов высокотемпературной переработки углей для выбора направлений их рациональной переработки	190
6.2.4. Утилизация тонкодисперсных угольных материалов путем экологически безопасного сжигания в составе суспензионного угольного топлива	201
6.3. Информационное обеспечение деятельности органов государственного экологического контроля и надзора регионального и муниципального уровней.....	208
6.4. Оценка загрязнения снежного покрова полициклическими ароматическими углеводородами и токсичными элементами в условиях г. Новокузнецка	211
Выводы по главе 6	228
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	231

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	233
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Методика выполнения измерений. Определение 2,4,6-тринитротолуола и его метаболитов в поверхностных водах и отходах производства и потребления методом хромато-масс-спектрометрии.	279
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Статистическая обработка результатов распределения элементов в золошлаковых отходах.....	290
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Методика выполнения измерений. Определение дисперсного состава сухих материалов и суспензий методом лазерной дифракции.....	309
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Комплексная программа исследования отходов.....	321
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Справки о внедрении и использовании результатов диссертационной работы.....	330

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

В Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2035 года, утвержденной Президентом РФ 1 декабря 2016 г. [1], указано, что наиболее значимыми с точки зрения научно-технологического развития Российской Федерации большими вызовами являются, в том числе, возрастания антропогенных нагрузок на окружающую среду до масштабов, угрожающих воспроизводству природных ресурсов, и связанный с их неэффективным использованием рост рисков для жизни и здоровья граждан. В данном документе подчеркивается, что в ближайшие 10-15 лет приоритетами научно-технологического развития Российской Федерации следует считать те направления, которые позволят получить научные и научно-технические результаты и создать технологии, являющиеся основой инновационного развития внутреннего рынка продуктов и услуг, устойчивого положения России на внешнем рынке, и обеспечат, в частности, переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии [1].

Все вышесказанное является особенно актуальным для Кемеровской области, которая по оценкам Минприроды России, входит в список наиболее проблемных субъектов Российской Федерации в части суммарного нанесенного экологического ущерба. Особенности экологической обстановки в Кузбассе обусловлены высокой техногенной нагрузкой на территорию, связанной преимущественно с функционированием предприятий горного, горно-перерабатывающего и теплоэнергетического комплексов. Влияние на окружающую среду предприятий данных отраслей в рамках всего региона трудно дифференцировать. Наибольшую нагрузку на окружающую среду оказывают угледобывающие и углеперерабатывающие предприятия региона.

Экологическая ситуация в Кемеровской области остается достаточно напряженной. К числу основных экологических проблем области относятся: загрязнение атмосферного воздуха; загрязнение и истощение водных объектов; несовершенство системы обращения с отходами производства и потребления; загрязнение и деградация почвенно-земельных ресурсов. При этом сценарий долгосрочного социально-экономического развития Кемеровской области показывает дальнейшее увеличение техногенной нагрузки на все компоненты природной среды.

С другой стороны, существенное изменение природоохранного законодательства, обязывает горнодобывающие и перерабатывающие предприятия осуществлять: государственную экологическую экспертизу документации; комплексную оценку воздействий на окружающую среду; нормирование допустимых загрязняющих веществ на уровне наилучших доступных технологий (НДТ); оснащение источников выбросов в атмосферу средствами автоматизированного контроля; разработку программ экологического контроля и повышения экологической эффективности; отчетность об объемах воздействия на окружающую среду и др. На деятельность предприятий отрасли будет выдаваться комплексное экологическое разрешение. Выполнение новых требований должно обеспечиваться высококачественным экологическим управлением на предприятиях и государственным экологическим контролем и надзором. Отмеченное предполагает наличие надежного, научно-обоснованного информационного и системного обеспечения методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды. Такое обеспечение невозможно без эффективных инструментов его реализации.

На сегодняшний день работы по оценке экологической нагрузки на окружающую среду угледобывающими и углеперерабатывающими предприятиями проводятся по традиционным схемам, которые не изменялись десятки лет и во многом не удовлетворяют современным требованиям. Практически отсутствуют методические подходы по анализу многокомпонентных природных систем для дифференцированного количественного определения отдельных показателей загрязнения. Возможности современных физико-химических методов анализа, существенно повышающих точность, надежность и информативность исследований состояния объектов окружающей среды, сегодня еще слабо используются в экологическом контроле.

Таким образом, обоснование и разработка новых методических, технических и организационных решений по созданию и совершенствованию инструментов эффективного контроля и мониторинга окружающей среды имеет важное значение для обеспечения экологической безопасности и эффективного проведения природоохранных мероприятий в угледобывающих регионах.

Цель диссертационной работы заключается в обосновании и разработке методов, подходов и инструментов, обеспечивающих комплексное и системное определение

загрязняющих веществ, оказывающих негативное влияние на окружающую природную среду при добыче и переработке углей (на примере Кузнецкого угольного бассейна).

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- научное обоснование перечня загрязняющих веществ, образующихся при добыче, переработке углей, для целей совершенствования мониторинга окружающей среды, обеспечения экологической безопасности и эффективного осуществления природоохранных мероприятий;
- проведение анализа и выбор наиболее эффективных методов оценки концентраций токсичных неорганических и органических загрязняющих веществ в углях и объектах окружающей среды в зоне действия предприятий по добыче и переработке углей;
- комплексная оценка токсичности промышленных отходов угледобывающей и углеперерабатывающей промышленности, включающая определение валового содержания элементов, их подвижных и водорастворимых форм, токсичных органических соединений, биотестирование отходов;
- установление взаимосвязей между валовым содержанием токсичных элементов и их подвижными формами, определение ряда активности водорастворимых форм токсичных элементов в отходах добычи и переработки углей;
- разработка методики определения 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) и его метаболитов в объектах окружающей среды и оценка уровней их концентраций в зоне влияния горнодобывающих предприятий;
- изучение распределения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды в зоне влияния предприятий отрасли и обоснование подходов к оценке техногенной нагрузки на окружающую среду;
- установление границ применимости методики определения гранулометрического состава тонкодисперсных угольных материалов методом лазерной дифракции для целей экологического мониторинга и технологического контроля;
- изучение экологически значимых характеристик (содержания тяжелых углеводородов, серосодержащих соединений) газа, добываемого из угольных пластов;
- реализация разработанных методических, технических и организационных решений для информационного обеспечения экологической безопасности промышленных

предприятий, а также деятельности органов государственного экологического контроля и надзора регионального и муниципального уровней.

Научные положения, представленные к защите:

1. Оценка влияния процессов добычи и переработки углей на экологическое состояние природной среды должна производиться на основе научно обоснованного перечня загрязняющих веществ, образующихся при функционировании угольных предприятий, который должен включать помимо показателей, традиционно используемых в экологическом контроле, такие загрязняющие вещества, как ПАУ, взвешенные частицы размерами менее 2,5 мкм и менее 10 мкм, 2,4,6-тринитротолуол и его метаболиты.

2. Токсичность твердых отходов добычи и переработки углей определяется, прежде всего, содержанием в них подвижных и водорастворимых форм токсичных элементов и концентраций органических веществ. При этом вскрышные и вмещающие породы угольных месторождений Кузбасса характеризуются следующим рядом активности водорастворимых форм токсичных элементов: $Mo > Cu > V > Zn > Mn > As > Cr > Ni > Pb$. Для золошлаковых отходов существуют тесные корреляционные связи между подвижными формами кобальта и никеля, а также валовыми и подвижными формами марганца и свинца.

3. Техногенная нагрузка на территорию в зоне влияния предприятий угольной отрасли может быть установлена на основе изучения распределения концентраций приоритетных ПАУ в почвах. При этом в качестве основного информативного показателя указанной нагрузки следует использовать концентрацию фенантрена в почвах.

4. Для оценки влияния тонкодисперсных угольных материалов на объекты окружающей среды необходимо иметь информацию о распределении частиц по размерам, а также доле их наиболее опасных классов, для определения которых целесообразно использовать метод лазерной дифракции.

5. Для определения направлений рационального экологически безопасного использования газа угольных пластов необходимо, наряду с его теплофизическими и физико-химическими свойствами определять компонентный состав основных загрязнителей.

Научная новизна работы состоит:

- в разработке программы комплексных исследований отходов добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна, включающей оценку валового содержания

экологически опасных элементов, их подвижных и водорастворимых форм, содержания токсичных органических соединений;

- в установлении комплекса токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах угольных месторождений Кузбасса и степени активности их водорастворимых форм;

- в установлении корреляционных связей между подвижными формами кобальта и никеля, а также между валовыми и подвижными формами марганца и свинца для золошлаковых отходов от сжигания углей;

- в определении приоритетных полициклических ароматических углеводородов в экологических объектах региона и обосновании методики оценки техногенной нагрузки на окружающую среду с учетом уровня концентрации фенантрена в почвах;

- в установлении ряда токсичных нитрозамещенных ароматических углеводородов (ТНТ и его метаболитов), подлежащих мониторингу в экологических объектах;

- в установлении экологических параметров газа, добываемого из угольных пластов Талдинского угольного месторождения, в частности, содержания тяжелых углеводородов, серосодержащих соединений.

Методы исследований.

В работе использован комплекс химических и физико-химических методов исследования: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с испарением пробы из канала угольного электрода, атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, атомно-абсорбционная спектрометрия «холодного пара», хромато-масс-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая и газожидкостная хроматография, лазерная гранулометрия, ИК-спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, метод низкотемпературной адсорбции азота, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, потенциометрия, фотоколориметрия. Реализация указанных методов осуществлялась с применением как стандартизованных, так и разработанных в ходе исследований методик выполнения измерений. Для оценки токсичности объектов окружающей среды использованы методы биотестирования с применением зеленых водорослей – сценедесмус (*Scenedesmus quadricauda* Turp. Breb.) и ракообразных – дафний (*Daphnia magna* Straus).

Расчет класса опасности промышленных отходов выполнялся с использованием лицензионного программного обеспечения (ООО «Фирма «Интеграл», г. Санкт-Петербург), которое учитывает требования Федерального закона № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» и утвержденные 04.12.2014 г. приказом МПР России № 536 «Критерии отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду» [2] и «Порядок отнесения отходов I - IV классов опасности к конкретному классу опасности» [3].

Для изучения природной газоносности угольных пластов использована термовакуумная дегазационная установка, изготовленная в соответствии с требованиями отраслевого стандарта. Для отбора проб угольных кернов изготовлены специальные керногазонаборники и герметичные стаканы. Параметры газа угольных пластов определялись с помощью специализированного оборудования: анализатора влажности (гигрометра), одориметра.

Обоснованность и достоверность научных положений и результатов, приведённых в работе, подтверждаются: использованием современного аналитического оборудования с высокими метрологическими характеристиками; применением аттестованных методик, допущенных для целей экологического контроля; использованием представительного объема проб; репрезентативной статистической выборкой обрабатываемых данных; значимым уровнем корреляции между подвижными формами кобальта и никеля, а также валовыми и подвижными формами марганца и свинца в золошлаковых отходах; широкой апробацией полученных результатов и положительной оценкой их обсуждения на ряде представительных научных конференций.

Практическая значимость и реализация полученных результатов.

Разработаны методики определения гранулометрического состава тонкодисперсных угольных материалов, 2,4,6-тринитротолуола и его метаболитов в поверхностных водах и отходах. Методики используются ОАО «ЗСИЦентр» для контроля и экспертизы экологического состояния природной среды.

Полученные результаты использованы при разработке ГОСТа Р 55955-2014 «Стандартная практика определения содержания газа в угле», который применяется ОАО «ЗСИЦентр» для оценки газоносности углей.

Результаты диссертационной работы использованы при разработке: Комплексной программы охраны окружающей среды и экологической безопасности города Новокузнецка (2013 г.); Программы мероприятий по сокращению выбросов бенз(а)пирена в атмосферу г. Новокузнецка (2014 г.); Программы развития ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» на 2016-2020 гг.; планов природоохранных мероприятий Департамента природных ресурсов и экологии и Росприроднадзора по Кемеровской области.

Результаты комплексных экологических исследований отходов предприятий угольной отрасли использованы при формировании Банка данных об отходах и технологиях утилизации, обезвреживания отходов.

Методы и подходы, разработанные автором, используются для: исследования отходов переработки углей при определении направлений их дальнейшего использования (ООО «Экомаш»); измерения гранулометрического состава взвешенных частиц в промышленных выбросах углеобогащительных фабрик и угольных шламах (ООО «Сибнии-углеобогащение» и ООО «Промэнергопроект»); подтверждения экологичности сжигания пылеугольного топлива с определением концентраций ПАУ в промышленных выбросах (ЗАО «НПП «Сибэкотехника»); оценки состава и структуры микросфер зол уноса и их сорбционных свойств при извлечении нефтепродуктов из загрязненных вод (ООО «ПромИнТех»); оценки соответствия экологическим требованиям газа угольных пластов (ООО «Газпром добыча Кузнецк»).

Основные научные положения и практические решения диссертационной работы включены в учебные программы дисциплин «Методы контроля и анализа веществ», «Химия окружающей среды», «Методы экологических исследований» и др., которые используются в учебном процессе в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», а также при подготовке выпускных квалификационных работ студентов в ФГБОУ ВО Новокузнецкий филиал (институт) Кемеровского государственного университета по направлению подготовки «Экология и природопользование» (профили «Геоэкология» и «Экологическое проектирование и экспертиза»).

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы и результаты исследований докладывались и обсуждались на международных, всероссийских и региональных научных конференциях, в том числе: на Международном научном симпозиу-

ме «Неделя горняка» (Москва, Горный институт НИТУ «МИСиС», 2014, 2015, 2017 гг.); Международной научно-практической конференции «Наукоемкие технологии разработки и использования минеральных ресурсов» (Новокузнецк, 2015, 2016 гг.); Всероссийской конференции «Проблемы рационального использования отходов горнодобывающего производства» (Москва, 2013 г.); Международной научно-практической конференции «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе» (Новокузнецк, 2005, 2008, 2010, 2012 гг.); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты» (Новокузнецк, 2003, 2006, 2009 гг.); Международной научно-практической конференции «Безопасность жизнедеятельности: экологические, производственные, правовые, медико-биологические и социальные аспекты» (Новокузнецк, 2005 г.); Международной научно-практической конференции «Металлургия России на рубеже XXI века» (Новокузнецк, 2005 г.); Международном симпозиуме «Углекислотная и экология Кузбасса» (Кемерово, 2011-2015 гг.); Международной конференции «Сопряженные задачи механики, информатики и экологии», (Томск, 2004 г.); Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии» (Самара, 2005 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», (Москва, 2005 г.); X Международной конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии», (Москва, 2006 г.); Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Томск, 2008 г., Красноярск, 2012 г., Барнаул 2016 г.); Российско-американском семинаре по проблемам черного углерода «Workshop on Black Carbon» (Кемерово, 2016 г.); межрегиональной научно-практической конференции «Роль образовательных центров в распространении экологических знаний, специфика подготовки специалистов в промышленно-развитом сырьевом регионе» (Кемерово, 2004 г.); конференции молодых ученых «Актуальные вопросы углекислотной и химического материаловедения» (Кемерово, 2013-2015 гг.).

Публикации. Основополагающими по теме диссертации являются 44 научные публикации, в том числе, 26 статей в журналах по перечню ВАК Минобрнауки России.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 435 источников и приложений, содержит 40 рисунков и 78 таблиц.

Тема диссертации соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники РФ «Рациональное природопользование», а также Перечню критических технологий РФ: «Технологии мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения» и «Технологии поиска, разведки, разработки месторождений полезных ископаемых и их добычи» (Указ Президента РФ № 899 от 7 июля 2011 г.) [4].

В данной работе решаются задачи Государственной программы Кемеровской области «Экология и природные ресурсы Кузбасса» на 2014-2018 годы (утвержденной Коллегией Администрации Кемеровской области от 25 октября 2013 г. № 460, в редакции от 09.09.2015 г. № 290) [5] в части создания и реализации эффективной системы регулирования и управления в области охраны окружающей среды и обеспечения экологической безопасности, а также обеспечения потребностей населения, органов государственной власти, секторов экономики Кемеровской области в информации о состоянии окружающей среды.

Личный вклад автора. Автором в период с 1998 по 2016 гг. лично осуществлены: постановка задач, планирование и выполнение экспериментов, организация и руководство исследованиями на базе ОАО «ЗСИЦентр», обобщение результатов и формулирование выводов, координация и планирование исследований, осуществляемых по заказам Департамента природных ресурсов и экологии Кемеровской области, Росприроднадзора по Кемеровской области, Комитета охраны окружающей среды и природных ресурсов Администрации г. Новокузнецка, предприятий горно-металлургической отрасли региона, разработка программ экологического мониторинга водных объектов, почв, атмосферного воздуха, промышленных выбросов в целях объективной оценки их состояния, написание экспертных заключений по результатам исследований.

Благодарности. Автор приносит благодарность научному консультанту члену-корреспонденту РАН З.Р. Исмагилову и коллегам, принимавшим участие в обсуждении результатов: д.т.н., профессору Е.П. Волынкиной, д.х.н., профессору В.Ф. Горюшкину, д.т.н., профессору В.В. Сенкусу, д.т.н., профессору Л.Б. Павлович.

Автор выражает благодарность всему коллективу ОАО «ЗСИЦентр» за содействие в выполнении исследований и особую признательность А.Н. Чиркину, А.Г. Завадкину, Т.Н. Воропаевой, Г.Н. Суворовой, к.х.н. Р.Р. Потокиной, О.В. Иванныкиной, Е.Р. Хабибули-

ной, А.А. Осокиной, А.Ю. Старыгиной, С.Ю. Ефремовой, к.г.-м.н. Е.Я. Цукановой, к.г.-м.н. А.И. Афонину. Автор благодарит И.А. Зацепина за помощь при оформлении диссертации.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ НА ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Большой вклад в оценку воздействия горного производства на природные ресурсы регионов внесли К.Н. Трубецкой, Ю.П. Галченко, А.Д. Рубан, В.И. Папичев, Н.Н. Чаплыгин, Б.С. Ксенофотов, В.И. Ефимов, С.В. Сластунов и др. [6-14]. Авторами предложены и раскрыты новые идеи и методы горной экологии. В их основу положено представление об основной причине возрастающей экологической напряженности при освоении недр – отсутствие конкретного понимания развивающегося взаимодействия био- и техносферы, и, в этой связи, о технических средствах, технологиях и допустимых условиях сохранения необходимых параметров такого взаимодействия. Наиболее масштабным изменениям в количественном и качественном смыслах подвергается литосфера, часть которой извлекается на поверхность и включается в оборот вещества и энергии уже вне внутренне равновесной системы самой литосферы [15]. Для описания этого процесса авторы вводят новое понятие о техногенно-измененных недрах. Главной отличительной чертой геоэкологии при освоении недр является объемный характер внешнего воздействия на окружающую среду. При этом активно нарушается состояние всех сфер Земли: литосферы, гидросферы, атмосферы, биосферы, а также антропосферы (сферы интересов человека) [16].

Комплексный подход к изучению отходов горного производства с оценкой содержания в них подвижных и водорастворимых форм элементов, определением токсичных органических веществ рассмотрен в работах [17, 18]. Автор использовал современные аналитические методы исследования (ИК-спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию), что позволило получить объективную информацию о составе и концентрациях органических загрязняющих веществ в отходах горного производства.

Вопросы уменьшения нагрузки на окружающую среду предприятиями угольной отрасли рассмотрены в работе [19]. Автор предлагает использовать комплексный подход, включающий переработку углей, их обогащение, газификацию, утилизацию отходов.

Эколого-экономический риск воздействия техногенных массивов на природную среду (R) предлагается определять, как сумму рисков воздействия (R_{ij}) на n компонен-

тов природной среды (рецепторов, принимающих воздействия) с учетом возникновения последствий воздействия [20]. В качестве объектов природной среды, на которые распространяется негативное воздействие угольных предприятий (рецепторов воздействия), выступают: человек, земли, природные воды, атмосферный воздух, минеральное сырье, визуальный ландшафт. Авторы считают, что методология определения экологического риска позволит количественно оценить опасность техногенной нагрузки предприятий ТЭК и, соответственно, уровень экономических затрат, необходимых для ее предотвращения.

Исследования геоэкологических систем Кузбасса проводились в работах [21, 22]. Авторами созданы математические модели рассеивания загрязнений (пыли) от угольных предприятий и разработана локальная модель расчета осаждения загрязняющих веществ на подстилающую поверхность, проведена апробация модели с использованием реальной информации, относящейся к природным и техногенным объектам Кемеровской области. Автором [22] впервые созданы геоинформационные системы мониторинга, оценки и прогноза геоэкологического состояния угледобывающих районов Кузбасса.

В работах [23-25] отмечается, что в угольной промышленности существует большой ряд невостребованных ресурсосберегающих технологий и способов добычи угля с минимальными воздействиями на окружающую среду, а также способов и средств защиты атмосферы, водной среды, горных и земельных отводов, которые необходимо положить в основу пересмотра природоохранной деятельности предприятий угольной промышленности.

Комплексный геоэкологический мониторинг угледобывающего региона (КГЭМУР) предложен в работе [26] и представляет собой систему регистрации и контроля за состоянием окружающей, в том числе геологической среды, прогноза изменений ее состояния и возникновения возможных экстремальных ситуаций на угледобывающих предприятиях, позволяющих разработать обоснованные рекомендации и предложения по снижению негативных последствий их деятельности. В состав КГЭМУР автор предлагает ввести следующие виды мониторинга: газовый; подземных и поверхностных вод; геодинамический; почвенный; радиационный и фоновый, а в перечень контролируемых показателей ввести: физико-географические, геолого-структурные, гидролого-гидрогеологические, инженерно-геологические, горнотехнические параметры, а также состояние атмосферы и биоты.

Оценка экологической емкости Кемеровской области в зависимости от интенсивности техногенной нагрузки показала [27-30], что современное состояние большинства районов Кемеровской области относятся к зонам чрезвычайной экологической ситуации или экологического бедствия и свидетельствуют об исчерпании геоэкологического ресурса природной среды. Авторы выполнили анализ динамики изменения добычи угля и выбросов загрязняющих веществ от предприятий угольной отрасли и показали, что увеличение добычи на 1 % вызывает увеличение образования выбросов от предприятий угольной отрасли на 2,4 % [30].

Таким образом, современные методы и подходы оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды включают использование математических моделей рассеивания примесей, комплексного геоэкологического мониторинга угледобывающего региона, оценок экологической емкости Кемеровской области. Для снижения воздействия угольной отрасли на окружающую среду региона предлагается использовать комплексные ресурсосберегающие технологии добычи и переработки углей.

1.1. Экологическое состояние природной среды Кемеровской области

Кемеровская область расположена в юго-восточной части Западно-Сибирской низменности, в пределах бассейна реки Томь и занимает площадь 95,7 тысяч кв. км, что составляет 0,56 % территории Российской Федерации. Рельеф области отличается большим разнообразием: на западе находится Салаирский кряж, на востоке – Кузнецкий Алатау, между ними расположена Кузнецкая котловина, которая на севере сливается с Западно-Сибирской низменностью. Территория области простирается с севера на юг на 510 км и с запада на восток – на 300 км [31]. Особенности климата и географического расположения способствуют тому, что большая часть промышленных выбросов загрязняющих веществ не рассеивается в атмосферном воздухе, а осаждается в Кузнецкой котловине, оказывая негативное влияние на окружающую среду региона.

Уголь является главным полезным ископаемым области. На территории Кузбасса расположен Кузнецкий каменноугольный бассейн и Западная часть Канско-Ачинского бурогоугольного бассейна. Запасы каменного угля в Кузбассе составляют 693 млрд тонн, из них 207 млрд т – коксующиеся угли. На сегодняшний день более 80 % коксующихся

углей России добывается в Кузбассе. Кузбасские угли уникальны по своему качеству. Они представлены практически всеми технологическими марками и группами от бурых до антрацитов. Но самое главное их преимущество перед углями других бассейнов – это сочетание таких показателей качества как высокая теплота сгорания (6250 ккал/кг), низкое содержание серы (0,4-0,6 %) и средняя зольность (15,3-23,2 %).

По данным Территориального агентства по недропользованию (Кузбасснедра) по состоянию на 01.01.2015 г. на территории Кемеровской области зарегистрирована 271 лицензия на право пользования недрами с целью геологического изучения, разведки и добычи каменного угля [31].

По оценкам Минприроды России, Кемеровская область входит в список наиболее проблемных субъектов Российской Федерации в части суммарного нанесенного экологического ущерба. К числу основных экологических проблем области относятся: загрязнение атмосферного воздуха; загрязнение и истощение водных объектов; несовершенство системы обращения с отходами производства и потребления; загрязнение и деградация почвенно-земельных ресурсов. При этом сценарий долгосрочного социально-экономического развития Кемеровской области показывает дальнейшее увеличение техногенной нагрузки на все компоненты природной среды региона.

1.1.1. Приоритетные загрязняющие вещества в атмосферном воздухе Кемеровской области

На территории области насчитывается более 23 тыс. организованных и неорганизованных стационарных источников выбросов, от которых в атмосферный воздух поступает более 250 наименований загрязняющих веществ различных классов опасности. Распределение объемов выбросов по административным территориям Кемеровской области неравномерно, наибольший объем выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух отмечается в городах Новокузнецк, Кемерово, Калтан, Мыски, Белово, Междуреченск, Ленинск-Кузнецкий, Полысаево.

Основным загрязнителем атмосферного воздуха Кемеровской области, присутствие которого в атмосферном воздухе приводит к появлению парникового эффекта, является метан. Данный газ неопасен для человека, однако, его воздействие на климат существенно превосходит углекислый газ. Метан поступает в атмосферный воздух обла-

сти в основном в результате угледобычи. Начиная с 2007 года, в области осуществляется учет выбросов метана. В процессе добычи угля средствами вентиляции и дегазации на поверхность выбрасывается более 700 тыс. т метана, выбросы которого составляют более 50 % от общего объема выбросов загрязняющих веществ по области.

За последние 10 лет [32] объем выбросов метана от стационарных источников увеличился на 329,421 тыс. т (77,2 %). Основная масса выбросов метана от стационарных источников приходится на Новокузнецкий район (223,813 тыс. т), г. Междуреченск и Междуреченский район (82,533 тыс. т).

Оксид углерода является вторым загрязнителем атмосферного воздуха по объему выбросов в окружающую среду (19,4 %). Главные источники его поступления в атмосферу региона – предприятия черной и цветной металлургии, автотранспорт.

Основными парниковыми газами являются диоксид углерода, метан, закись азота, гидрофторуглероды, перфторуглероды и гексафторид серы. К газам с косвенным парниковым эффектом относятся оксид углерода, оксиды азота, неметановые летучие органические соединения, а также диоксид серы.

1.1.2. Загрязнение почв Кемеровской области тяжелыми металлами

Концентрации тяжелых металлов в 2014 году определялись на 25 тыс. га сельскохозяйственных угодий на 10 реперных (постоянных) участках в шести муниципальных районах Кемеровской области: Кемеровском, Промышленновском, Юргинском, Крапивинском, Топкинском, Беловском (таблица 1.1).

Площадь почв сельскохозяйственных угодий, загрязненная тяжелыми металлами свыше ПДК по валовому их содержанию, составляет: кадмием – 76,4 тыс. га, свинцом – 31,3 тыс. га, цинком – 17,6 тыс. га, марганцем – 15,8 тыс. га, никелем – 6,1 тыс. га. Загрязненные земли расположены в основном вблизи промышленных центров. Почвы, загрязненные цинком, преобладают в Беловском районе, кадмиевое загрязнение встречается практически во всех районах области. Это связано с загрязнением атмосферы промышленными выбросами. Площади земель, загрязненных тяжелыми металлами, в последние годы не увеличились.

Таблица 1.1 – Объемы исследования и результаты определения содержания тяжелых металлов в почвах Кемеровской области [31]

Наименование элементов загрязнителей	Обследованная площадь всего тыс. га	Площадь почв с содержанием тяжелых металлов выше ПДК, тыс. га	
		валовое	подвижные формы
Свинец	1605,2	31,3	3,9
Кадмий	1605,2	76,4	-
Марганец	1605,2	15,8	5,2
Никель	1605,2	6,1	4,2
Хром	1605,2	-	2,3
Цинк	1605,2	17,6	4,1
Кобальт	1605,2	-	-
Медь	1605,2	0,1	-
Ртуть	1605,2	-	-

Содержание подвижных форм тяжелых металлов в почвах не превышает ПДК (ОДК) (таблица 1.2). В 2014 году наблюдалось значительно более низкое содержание подвижных форм тяжёлых металлов в почве, что возможно связано с частичным вымыванием их при большом количестве осадков в летне-осенний период.

Таблица 1.2 – Среднее содержание подвижных форм тяжелых металлов в пахотном слое реперных участков (мг/кг) [31]

Элементы	ПДК, (ОДК по Cd)	2012 г.	2013 г.	2014 г.	2014/2012, ±
Медь	3,0	0,11	0,20	0,09	-0,02
Цинк	23,0	0,88	0,68	0,55	-0,33
Кадмий	0,3	0,19	0,05	0,11	-0,08
Свинец	6,0	1,56	1,28	1,09	-0,47
Никель	4,0	1,87	1,47	1,07	-0,80
Хром	6,0	1,37	0,31	0,47	-0,90

Необходимо отметить, однако, что программа мониторинга загрязнения почв Кемеровской области не включает определение такого важного показателя как мышьяк. Данный элемент является углефильным, попадает в окружающую среду при добыче и переработке углей и его определение в почвах должно быть обязательным.

Для региона актуальна проблема рекультивации земель, нарушенных горными выработками. В Кемеровской области в результате хозяйственной деятельности нарушено более чем 62 тыс. га земель [31]. Примерно 90 % (57 тыс. га) нарушено при разработке месторождений полезных ископаемых.

1.1.3. Состав загрязняющих веществ в поверхностных водах Кемеровской области

По территории Кемеровской области протекает 32109 рек общей протяженностью более 245152 км. Для рек Кемеровской области характерным является присутствие соединений железа, марганца и меди.

Сточные воды предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической, химической промышленности являются приоритетными загрязнителями поверхностных и подземных вод области. Очистные сооружения угольных предприятий долгое время не подвергались техническому перевооружению, объем сброса шахтных вод превышал проектную мощность действующих очистных сооружений. Со сточными водами шахт и разрезов в водные объекты поступало большое количество взвешенных веществ, нефтепродуктов, фенолов, минеральных солей и токсичных элементов [33]. С 2009 г. в Кемеровской области на угольных предприятиях был реализован ряд крупных проектов по строительству очистных сооружений сточных вод (шахта «Южная», разрез «Виноградовский», шахта им. А.Д. Рубана и др.). Эти мероприятия позволили увеличить с период с 2000-го по 2010 год объем нормативно очищенных сточных вод в три раза (до 42,69 млн м³) [33].

1.1.4. Структура отходов производства на территории Кемеровской области

Кемеровская область занимает первое место в России по количеству образующихся отходов производства, объем которых ежегодно растет и в 2014 году составил 2622947,834 тыс. т, при этом 99,33 % – это отходы от деятельности угольных предприятий региона, вскрышная порода. Объем отходов угольных предприятий в 1998 году составлял 397707,5 тыс. т, а в 2013 году – уже 2625498,681 тыс. т за счет увеличения объемов вскрышной породы [33].

На территории Кемеровской области была разработана программа «Оценка экологической емкости природной среды Кемеровской области с учетом перспективы развития угольной промышленности до 2020 года в структуре производительных сил области», а также проект концепции ФЦП «Реабилитация территории Кемеровской области (рекультивация нарушенных земель, утилизация отходов угольной, металлургической и химической промышленности) на 2008-2013 годы».

В области была разработана также концепция комплексной целевой программы «Обращение с отходами производства и потребления на территории Кемеровской области на 2011-2016 годы и на период до 2020 года».

1.2. Уголь как потенциальный источник поступления загрязняющих веществ в окружающую среду

Большой вклад в изучение элементного состава углей и продуктов их переработки внесли Арбузов С.И., Кетрис М.П., Кизильштейн Л.Я., Клер В.Р., Нифантов Б.Ф., Рихванов Л.П., Середин В.В., Шпирт М.Я., Юдович Я.Э. и другие.

В России принята следующая классификация химических элементов неорганического вещества углей [34]:

- ценные компоненты – Ge, U, в комплексе с ними Ga, Pb, Zn, Mo, Se, Au, Ag;
- потенциально ценные элементы (ПЦЭ) – V, Cr, Ni, W, B, Hg;
- токсичные элементы – Hg, As, Be, F, которые при сжигании углей образуют опасные концентрации в атмосфере, водах и почвах;
- потенциально токсичные элементы (ПТЭ) – токсичные в содержаниях, ниже предельно допустимых, а также Pb, V, Ni, Cr, Mn;
- технологически вредные элементы – S, P, As, Cl. Элементы, ухудшающие качество кокса, чугунов и сталей (S, P), энергетических углей (As, Cl);
- технологически полезные элементы – Mo, Ni, Co, Sn, Zn, которые катализируют процессы превращения углей в жидкое топливо.

Таким образом, одни и те же химические элементы могут выступать в разном качестве, в зависимости от начальных концентраций и направлений использований углей.

Систематизация средних содержаний элементов в углях месторождений всех стран показала, что многие потенциально ценные элементы являются типоморфными, т.е. существенно превышают их кларки в глинистых породах и в углях – Ge, U, Au, Mo,

Ag, W, Re и др. Выявлены основные закономерности поведения потенциально ценных элементов при переработке углей, а для некоторых из них – типы соединений в углях. Организация промышленного производства товарных соединений ПЦЭ из углей основывается на использовании их органических веществ с применением образующихся побочных продуктов или отходов в качестве исходного сырья для извлечения ПЦЭ в их товарные соединения [35].

Поскольку некоторые микроэлементы относят и к ПТЭ и к ПЦЭ извлечение подобных микроэлементов, например, ванадия, одновременно будет сопровождаться устранением их неблагоприятного экологического воздействия на окружающую среду. Работами многочисленных отечественных и зарубежных исследователей, установлено, что в твердых горючих ископаемых (ТГИ), т.е. в углях, сланцах, торфах, вмещающих их породах, содержатся при повышенных концентрациях многие ПЦЭ [36].

В работах [37-40] изучено распределение ценных элементов в углях. Авторы провели актуализацию кларков элементов-примесей в углях и ранжировали угли в соответствии с коэффициентами углефилльности. Выделены следующие группы элементов (перечислены в порядке увеличения зольных КК) [37]:

- а) неуглефильные (зольные $КК < 1$): Cl, Mn, Br, Rb, Cs;
- б) слабо или умеренно углефильные ($КК 1-2$): Ti, Zr, F, Cd, V, Ta, Cr, Y, Li, P;
- в) углефильные ($КК 2-5$): Ni, Hf, Sn, La, Co, Ba, Sc, Nb, Sr, Th, Ga, Cu, Zn, W, Au, In, Pb, U, B, Be;
- г) высоко углефильные ($КК > 5$): Ag, Sb, Tl, As, Mo, I, Ge, Hg, Bi, Se.

В настоящее время особое внимание уделяется исследованию потенциально токсичных элементов углей (Hg, As, Sb, Se, Be, F, Pb, V, Ni, Cr, Mn), в том числе и радиоактивных (U, Th) [41, 42].

Микроэлементами (малыми или следовыми (trace) элементами) углей называют все элементы, концентрация которых в твердых горючих ископаемых (ТГИ – углях, сланцах, торфах) меньше 0,1 мас.%. Обычно микроэлементы разделяют на потенциально токсичные (ПТЭ) – As, Be, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, V, Pb, Sr, Sb, Se, Tl, V, Zn, U, Th, Ra, Rn, ^{40}K , образующие при добыче и переработке каустобиолитов соединения, которые могут представить опасность для человека, животного, растительного мира, и потенциально ценные (ПЦЭ) – Ge, Ga, U, Re, Se, Co, Ni, V, Re, Hg, Mo, W, Zn, Pb, Cr, Bi, Zr,

Nb, Ta, благородные металлы, редкоземельные элементы, представляющие интерес для промышленного извлечения [43].

Рассмотрены содержания микроэлементов в углях месторождений из различных угольных бассейнов [44-46] и отмечено, что типоморфными для всех бассейнов являются Be, Ge, Mo, в большинстве углей – Ga, Sc, в углях половины бассейнов – Co, Pb. Показано, что для Кузнецкого угольного бассейна типоморфными являются мышьяк и селен. Отмечено также, что для всей массы углей Кузнецкого бассейна степени концентрирования микроэлементов невелики, однако угли отдельных пластов или участков пластов могут характеризоваться высокими величинами степени концентрирования для многих микроэлементов.

В работах [47-49] изучено распределение ртути в углях. Было показано, вопросы определения ртути в углях и продуктах их переработки являются очень актуальными, поскольку почти все заслуживающие внимание данные были получены только в последние декады XX века. Проблема в том, что анализ золы углей на ртуть не имеет смысла, так как почти 90 % ртути удаляется при озолении. В тоже время эмиссионный спектрографический анализ углей на содержание ртути без озоления также приводил к большой потере ртути [48]. В работе [48] авторы установили кларк ртути в бурых и каменных углях (0,1 г/т) и показали, что ртуть является высокоуглефильным элементом. Вследствие высокой токсичности ртути и ее соединений, а также практически полного перехода ее в газовую фазу при сжигании, изучение концентрации ртути в углях и продуктах их переработки имеет важное значение для охраны окружающей среды. В работе [47] авторы выполнили оценку среднего содержания ртути в нефтях (от 0,001 до 2 г/т) и углях (от 0,05 до 0,3 г/т) и показали, что при коксовании углей растет вероятность перехода части ртути в смолы и надсмольные воды. При изучении работы теплоэлектростанций Чехии показано, что такие элементы как ртуть, хлор, бром и селен являются наиболее летучими при сжигании углей в котлах с циркулирующим кипящим слоем [49].

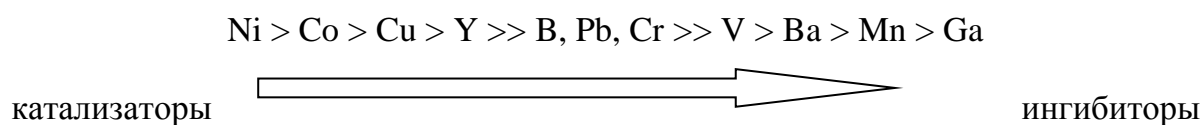
В работе [50] изучены вопросы загрязнения окружающей среды мышьяком при переработке углей. Авторы оценили загрязнение территории Челябинска и его окрестностей мышьяком при сжигании угля и показали, что содержание мышьяка в почвах данной территории выше предельно допустимой концентрации (2 мг/кг) в 7-19 раз. При изучении распределения мышьяка при сжигании подмосковных углей в работе [46] ав-

торы выполнили термодинамические расчеты и установили формы нахождения мышьяка в минеральной и газовой фазе.

Изучены аспекты, связанные с содержанием радиоактивных элементов в углях [51-55]. Угли разных марок существенно отличаются по содержанию радиоактивных элементов. При возрастании степени метаморфизма углей наблюдается снижение концентраций урана и снижение торий-уранового отношения [51].

В работах [56-59] изучено неорганическое вещество углей и показано, что основными компонентами минеральной части углей являются диоксид кремния, триоксид алюминия, триоксид железа, оксид кальция, оксид магния, диоксид титана, оксид калия, оксид натрия. Распределение главных золообразующих элементов в углях определяет направления возможной утилизации образующихся при сжигании зол углей. Например, авторы [59] установили, что низкосернистые золошлаковые отходы Кызылской ТЭЦ с высоким содержанием кремния, алюминия, железа, кальция и недожога можно рекомендовать в качестве сырья в производстве строительных материалов, пористых заполнителей, строительстве дорог, а также для извлечения ценных ферромагнетиков и алюмосиликатных микросфер.

В работах [60, 61] рассмотрено влияние микроэлементов на процессы каталитического превращения углей. Установленные ряды каталитической активности микроэлементов при гидрогенизации и газификации углей доказывают функциональную зависимость реакционной способности углей от их естественной системы микроэлементов. Например, при гидрогенизации ископаемых углей установлен ряд относительной каталитической активности микроэлементов [61]:



В работах [62-64] изучено распределение элементов в углях Кузнецкого угольного бассейна. Исследования по определению элементного состава углей проводились группами ученых Томского политехнического университета (С.А. Арбузов, Л.П. Рихванов, Е.А. Ершов, и др.) и Института угля СО РАН (Б.Ф. Нифантов, В.П. Потапов, Б.А. Анферов и др.). Систематизация данных о распределении микроэлементов в углях Кузбасса и продуктах их переработки была выполнена на основании исследований преимущественно методами полуколичественного спектрального анализа [62, 63] и на сего-

дняшний день требует уточнения. В работе [64] авторы изучали распределение редких и рассеянных элементов в углях Кузбасса (скандия, тантала, гафния, рубидия и цезия, редкоземельных элементов, радиоактивных элементов и благородных металлов). Авторами показано, что среднее содержание урана в углях Кузнецкого бассейна оценивается в 2,8 г/т, а тория 3,4 г/т. Содержание этих элементов в углях Кузбасса ниже, чем в углях большинства угольных бассейнов России.

Анализ литературных данных показал, что информация о распределении и уровне концентраций микроэлементов в углях постоянно пересматривается, чему способствует развитие аналитических методов определения элементного состава углей и зол углей. Изучение элементного состава углей Кузнецкого угольного бассейна и продуктов их переработки является основой для разработки новых геотехнологий комплексного освоения угольных месторождений и планирования мониторинга объектов окружающей среды в зоне действия предприятий по добыче и переработке углей.

Одними из наиболее опасных токсикантов, которые могут накапливаться в объектах окружающей среды, являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [65]. Токсичность и устойчивость ПАУ, а также их значительная распространенность в окружающей среде обуславливают необходимость постоянного контроля данных соединений в атмосферном воздухе [66], водах природного происхождения [67-69], почве [70, 71], растительном покрове [72, 73]. Исследование снежного покрова предпочтительнее [74, 75], поскольку ПАУ в течение всего зимнего периода не разрушаются во внешней среде и накапливаются в снеге, что позволяет получить ценную информацию о перечне индивидуальных представителей данного класса соединений. Особое внимание уделяется определению данных загрязнителей в снеге фоновых территорий Арктики, Антарктики, Тибета, Альп [76-81], поскольку ПАУ являются удобными трассерами для оценки направлений перемещения загрязненных воздушных масс. Данные о концентрациях ПАУ в снеговом покрове на территории Сибири для зон с высокой антропогенной нагрузкой [82-87] и фоновых районах Байкала [88, 89] позволяют получать информацию о степени антропогенной нагрузки на территорию и выявлять источники загрязнения окружающей среды соединениями данного класса.

Представителем ПАУ, обладающим сильным канцерогенным действием, является бенз(а)пирен [65]. Наиболее распространенными и устойчивыми углеводородами явля-

ются фенантрен, флуорантен, пирен, хризен. Эти углеводороды являются преобладающими компонентами выбросов систем, связанных с пиролизом органического вещества и служат удобными трассерами для оценки загрязнения атмосферы, поверхностных вод, почв. Последние выполняют функцию своеобразного накопителя, куда ПАУ попадают в результате глобального переноса выбросов из антропогенных источников и природных поступлений в атмосферу [90-93]. Поэтому почвы являются наиболее представительными объектами для исследования накопления ПАУ, наличие которых может играть индикаторную роль, отражая наличие источника загрязнения [94].

Нормирование содержания бенз(а)пирена в почвах существенно различается в разных странах. В таблице 1.3 приведены данные по нормам содержания бенз(а)пирена в почвах России и зарубежных стран.

Таблица 1.3 — Сравнительные данные по нормам содержания бенз(а)пирена в почвах России и зарубежных стран, мг/кг [95]

Страна	Норматив	Категории объектов и рекомендации
Россия	0,02	
Казахстан	0,02	
Беларусь		Нормируется содержание фенантрена в торфяной почве – 1,5 мг/кг
Дания	0,1	При содержании выше 1,0 мг/кг (cleanup level) рекомендуется проводить мероприятия по рекультивации или ремедиации
Нидерланды	0,052	Содержание 7 мг/кг и выше определяется как экотоксикологический риск (Ecotoxicological Serious Risk Concentration - SRCeco for soil)
Германия	2-12	Детские площадки – 2 мг/кг, жилые зоны – 4 мг/кг, парки и рекреационные зоны – 10 мг/кг, промышленные объекты – 12 мг/кг

Окончание таблицы 1.3

Страна	Норматив	Категории объектов и рекомендации
США	0,7-100	Почвы детских площадок и сельхозугодий – 0,7 мг/кг, почвы под временным или постоянным покрытием – 0,7 мг/кг, почвы лесопарков и зеленых зон – 100,0 мг/кг
Финляндия	2-15	Пороговое значение – 0,2 мг/кг, низшая рекомендация – 2,0 мг/кг, высшая рекомендация – 15,0 мг/кг

Авторы [96] одними из первых изучили «подвижную» фазу угля и показали, что концентрации ПАУ достигают своего максимума для битумного угля, а затем уменьшаются при дальнейшей углефикации. В обзоре [97] показано, что каменный уголь редко рассматривается в качестве возможного источника ПАУ в окружающую среду, однако уголь может содержать до сотен, а в некоторых случаях и до тысяч мг/кг этих токсичных соединений.

В работе [98] изучено распределение ПАУ в 50 образцах углей 11 угольных бассейнов мира. Авторами показано, что риски для окружающей среды от эмиссии частиц угля не всегда связаны только со степенью зрелости угля, а зависят также от его происхождения.

В [99] авторами были изучены органические соединения в пластовых водах, используемых для добычи метана угольных пластов в Австралии. Исследования показали наличие полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в 27 % проб воды при концентрациях <1 мкг/дм³, и, скорее всего, эти соединения вымываются из углей. ПАУ, идентифицированные в скважинных водах, включают нафталин, фенантрен, хризен и дибензо(а, h)антрацен. Авторами показана вероятность выщелачивания ПАУ в грунтовые воды в экспериментах с использованием углей различных марок. Эксперименты показали, что высокомолекулярные ПАУ (включая бенз(а)пирен), выщелачиваются из высших углей, в то время как ПАУ с более низкой молекулярной массой выщелачиваются при больших концентрациях от более низкого ранга угля.

В работе [100] изучены 15 углей, начиная от бурого угля до антрацита. ПАУ извлечены с использованием дихлорметана при комнатной температуре. Концентрации приоритетных ПАУ найдены в диапазоне от 35 до 11000 нг/г угля (сухой вес) или от 38

до 12 000 нг/г углерода и изменяются со степенью углефикации, достигая максимума для битуминозных углей. Поскольку частицы угля часто сочетается с другими источниками углеводородов в почвах и донных отложениях, данные, найденные авторами, могут оказаться полезными при сравнении источников угольных и неугольных ПАУ на основе баланса масс.

В работе [101] было исследовано восемь каменных углей с содержанием углерода от 65 % до 90 %. Угли экстрагировали дихлорметаном в экстракторе Сокслета в течение 6 часов и затем экстракты количественно анализировали с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии. Авторами были выявлены более 20 видов ПАУ, общее содержание которых варьировалось от 1,2 до 28,3 мг/кг для различных типов угля. Общее количество ПАУ, извлекаемых из углей, уменьшалось с ростом содержания углерода в диапазоне 65-80 %, затем резко возрастало с увеличением содержания углерода в диапазоне 81-85 %. При содержании углерода в углях выше 85% общее количество ПАУ вновь уменьшалось. В данной работе показано, что двух- и трех кольцевые ПАУ извлекаются из исследованной серии углей, и наиболее вероятно, могут поступать в окружающую среду во время процессов подготовки и транспортировки углей.

В работе [102] определено соотношение между количеством полициклических ароматических углеводородов в исходном угле и угле, подвергнутом процессу пиролиза. Изучены три пробы китайских углей, экстракция проводилась хлористым метиленом. Экспериментальные результаты показали, что концентрация ПАУ в углях в процессе их пиролиза составляет 523, 327 и 1707 мкг/г, что значительно выше, чем концентрация свободных полициклических ароматических углеводородов, извлекаемых из их соответствующих исходных углей. В исходных углях преобладали ПАУ с 4,5-кольцами, в то время как в результате пиролиза угля генерировались полициклические ароматические углеводороды преимущественно с 2,3-кольцами.

Содержания 16 ПАУ были определены в 14 пробах китайских и американских углей [103] разных марок. Экстрагирование проводили в аппарате Сокслета в течение 48 часов, затем экстракт анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Результаты показали, что общее содержание ПАУ варьировалось в диапазоне от 0,31 до 57,6 мкг/г угля (по сухому веществу), оно зависило от степени углефикации и являлось самым высоким для битуминозных углей. Высокомолекулярные ПАУ преобладали в низкосортных углях, в то время как низкомолекулярные ПАУ преобладали в углях вы-

сокого ранга. Угли с низким содержанием серы имели более высокое содержание ПАУ, чем высокосернистые угли. Это может быть объяснено увеличением связи между дисульфидными мостиками и полициклическими ароматическими углеводородами в высокосернистых каменных углях. Кроме того, авторы считают, что содержание ПАУ в углях может быть связано с их осадконакоплением в окружающей среде.

Большое значение имеет изучение путей переноса ПАУ из углей в окружающую среду. Исследованиям выбросов ПАУ в окружающую среду от коксовых печей уделяется достаточно много внимания. Так в работе [104] авторы показали, что существует корреляционная зависимость между общим содержанием ароматических углеводородов в неорганизованных выбросах в атмосферу и содержанием в них бенз(а)пирена.

Полевые исследования на четырех коксохимических заводах показали [105], что выбросы ПАУ в процессах загрузки шихты, выталкивания кокса и сжигания коксового газа колебалась от 45,776 до 414,874 мкг/м³. Низкомолекулярные ПАУ (такие как нафталин, фенантрен, антрацен, пирен, флуорантен) были доминирующими в газовой фазе выбросов, в то время как высокомолекулярные ПАУ (такие как бенз(а)пирен, бенз(в)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)антрацен, индено(с,d)пирен, бенз(g,h,i)пирен) имели относительно значительные средние концентрации в твердой фазе выбросов.

В работе [106] авторы изучили состав выбросов ПАУ при переработке нефтяного кокса и показали, что в выбросах завода обнаружены 10 ПАУ от нафталина до бенз(в)флуорантена, при этом массовый поток бенз(а)пирена составлял 1,42 г/час.

В отечественных научных публикациях сведения об изучении распределения ПАУ в углях и объектах окружающей среды, испытывающих нагрузку при добыче и переработке углей, крайне ограничены. Экологическое воздействие ПАУ, связанных в угле, плохо изучено, поэтому исследования в этом направлении являются актуальными, и мы уделяем значительное внимание этому вопросу.

В последнее время большое внимание уделяется проблемам загрязнения атмосферного воздуха мелкодисперсными взвешенными частицами PM₁₀ и PM_{2,5}. Признано, что именно мелкие частицы, попадая в организм человека и проникая глубоко в дыхательный тракт, наносят существенный вред здоровью. В Российской Федерации утверждены предельно допустимые концентрации взвешенных частиц PM₁₀ и PM_{2,5} (постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации

от 19.04.2010 г. № 26 ГН 2.1.6.2604-10, дополнение N 8 ГН 2.1.6.1338-2003 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест»). Для целей организации мониторинга загрязнения атмосферного воздуха взвешенными частицами PM10 и PM2,5 принят нормативный документ [107], который устанавливает методику измерения гравиметрическим методом массовой концентрации взвешенных веществ диаметром менее 10 мкм PM10 и менее 2,5 мкм PM2,5 в атмосферном воздухе.

Внедрение систем мониторинга взвешенных частиц PM10 и PM2,5 в атмосферном воздухе населенных мест в РФ на сегодняшний день осуществляется слабо. Так пока такой мониторинг проводится только в единичных городах [108]. Исследовательские работы по оценке уровня загрязнения атмосферного воздуха тонкодисперсными частицами подтверждают, что контроль за данными загрязнителями должен вестись на регулярной основе. Так, при исследовании атмосферного воздуха г. Белгорода установлено, что концентрации PM10 и PM2,5 не превышают гигиенических нормативов, за исключением ситуаций, когда имеют место залповые выбросы пыли на ЗАО «Белгородский цемент» [109]. Авторы считают, что актуальной остается оценка дисперсного состава пылевых выбросов конкретных производств с учетом химического состава частиц.

На территории Кемеровской области, испытывающей значительную пылевую нагрузку от действующих шахт, разрезов, предприятий по переработке углей, мониторинг взвешенных частиц PM2,5 и PM10 в атмосферном воздухе не проводится. Поэтому изучение дисперсного состава угольной пыли, шламов, взвешенных веществ в сточных водах угледобывающих предприятий имеет важное значение для оценки вклада в загрязнение окружающей среды взвешенными частицами PM2,5 и PM10 предприятиями угольной отрасли.

В зарубежных исследованиях проблеме загрязнения атмосферного воздуха угольной пылью уделяется значительное внимание. Так в отчете [110] представлены данные по мониторингу концентраций частиц угольной пыли PM10 и PM2,5 на территориях, примыкающих к железнодорожным магистралям. Авторы показали, что среднесуточная концентрация частиц PM2,5 на объектах мониторинга в течение отчетного периода колебалась от 5 мкг/м³ до 15 мкг/м³. При изучении загрязнения атмосферного воздуха угольной пылью при транспортировке угля железнодорожным транспортом авторы

установили [111], что максимальная концентрация частиц $PM_{2,5}$ достигала значения $232,3 \text{ мкг/м}^3$.

В работе [112] выполнены микроскопические исследования распределения частиц по размерам в пробах воздуха, отобранного на рабочих местах в лаве шахты ГП «Макеевуголь». Автором показано, что размеры частиц угольной пыли находятся в диапазоне $6,48\text{--}4,32 \text{ мкм}$ (среднее значение $5,4 \text{ мкм}$). Установлен прямолинейный характер графиков функций распределения массы шахтной пыли от размера частиц пыли.

При изучении тонкодисперсных пылей в промышленных выбросах предприятий теплоэнергетики, металлургии, химической промышленности, переработки отходов и др. [113] было показано, что доля частиц в выбросах с размерами менее 10 мкм составляет до 90% , доля частиц с размерами менее $2,5 \text{ мкм}$ составляет от 50 до 90% . Для предприятий теплоэнергетики, использующих бурый уголь, мазут, древесину, доля частиц с размерами менее $1,0 \text{ мкм}$ составляет от 20 до 60% .

Выполняются также исследования по определению наночастиц в атмосфере угольных предприятий. Наличие наночастиц угля в атмосфере шахт может оказывать серьезное влияние на процессы возгорания пыли. Авторами выполнены измерения в галерее угольной шахты Кузнецкого угольного бассейна и показано, что 90% частиц (от общего количества 10^5 частиц/см^3) имеют размеры менее 200 нм [114].

Однако частицы угля поступают не только в атмосферный воздух, но и в сточные воды предприятий. Так в работе [115] показано, что дисперсный состав взвешенных веществ в шахтных водах Донбасса представлен частицами с размерами от 10 до 50 мкм ($22\text{--}77 \%$), от 5 до 10 мкм ($15\text{--}35 \%$) и менее 5 мкм ($17\text{--}53 \%$). Частицы крупностью более 50 мкм могут быть в основном уловлены в отстойниках без добавки реагентов; частицы в диапазоне $10\text{--}50 \text{ мкм}$ – в отстойниках, но с добавкой реагентов; частицы размером $5\text{--}10 \text{ мкм}$ – в фильтрах без добавки реагентов; частицы менее 5 мкм – в фильтрах с добавкой реагентов.

Таким образом, взвешенные вещества, поступающие в атмосферный воздух и сточные воды при добыче, транспортировке и переработке угля, представляют собой тонкодисперсный материал, который содержит, в том числе, частицы размерами $PM_{2,5}$ и PM_{10} . Изучение распределения частиц по размерам в промышленных выбросах, сточных водах, шламах угледобывающих предприятий Кузнецкого угольного бассейна является необходимым условием при внедрении производственного технологического кон-

троля и экологического мониторинга тонкодисперсных угольных частиц в объектах окружающей среды региона.

1.3. Подходы к управлению качеством окружающей среды на предприятиях угольной отрасли в условиях изменения природоохранного законодательства РФ

В 2014-2015 гг. в Российской Федерации были приняты федеральные законы, которые вносят существенные изменения в природоохранное законодательство [116, 117]. Федеральный закон от 21.07.2014 № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации» (Федеральный закон № 219-ФЗ) содержит большое количество новых требований, которые будут вступать в силу в 2015–2020 гг.

В соответствии с данным законом вступают в силу ряд статей Федерального закона от 10.01.2002 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» (Федеральный закон № 7-ФЗ), в которых определены 4 категории объектов, оказывающих негативное влияние на окружающую среду: I категория – объекты, оказывающие значительное воздействие на окружающую среду и относящиеся к областям применения наилучших доступных технологий (НДТ); II категория – объекты, оказывающие умеренное воздействие на окружающую среду; III категория – объекты, оказывающие незначительное воздействие на окружающую среду; IV категория – объекты, оказывающие минимальное воздействие на окружающую среду.

Предприятия, относящиеся к объектам первой категории, должны осуществлять оценку воздействия на окружающую среду, государственную экологическую экспертизу документации, нормирование на принципах НДТ, оснащение источников негативного воздействия средствами автоматизированного контроля, разработку программ экологического контроля (ПЭК), программ повышения экологической эффективности (ППЭЭ), отчетность об объемах воздействия. Для данных предприятий будет выдаваться комплексное экологическое разрешение.

С 1 января 2015 г. для предприятий, относящихся к объектам I, II и III категорий, установлены дополнительные обязательства по разработке и утверждению программы производственного экологического контроля [118], которая должна содержать следующую информацию: об инвентаризации выбросов (сбросов) загрязняющих веществ и их источниках; об инвентаризации отходов производства и потребления и объектах их раз-

мещения; о подразделениях и должностных лицах предприятия, отвечающих за осуществление ПЭК; о собственных или привлекаемых лабораториях, аккредитованных в соответствии с законодательством Российской Федерации об аккредитации; о периодичности и методах осуществления ПЭК, местах отбора проб и методиках измерений [119]. Производственный экологический мониторинг проводится в рамках ПЭК и включает мониторинг загрязнения атмосферного воздуха, поверхностных вод, почв, территорий складирования отходов [120-122].

Все эти изменения в полной мере относятся к предприятиям угольной отрасли, поскольку в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 28 сентября 2015 г. № 1029 «Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий» предприятия по добыче угля, включая добычу и обогащение каменного угля, антрацита и бурого угля (лигнита) отнесены к объектам, оказывающим значительное негативное воздействие на окружающую среду и относящимся к областям применения наилучших доступных технологий, к объектам I категории.

Федеральный закон № 219-ФЗ вносит также изменения в Федеральный закон от 04.05.1999 г. № 96-ФЗ «Об охране атмосферного воздуха». Так с 1 января 2015 г. в соответствии с Федеральным законом № 219-ФЗ вступила в силу новая статья «Требования охраны атмосферного воздуха при эксплуатации установок очистки газа», а в новой редакции статьи 22 конкретизируются условия инвентаризации стационарных источников выбросов и предполагается подготовка нового порядка и методик расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Введено также дополнение в статью 30 Федерального закона № 96-ФЗ, согласно которому юридические лица обязаны внедрять НДТ и соблюдать правила эксплуатации установок очистки газа и предназначенного для контроля за выбросами загрязняющих веществ в атмосферный воздух оборудования.

В 2014 г. были внесены изменения и дополнения в Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» (Федеральный закон № 89-ФЗ). Согласно новому законодательству, государственная политика в сфере обращения с отходами будет основана на следующих принципах: максимальном использовании исходного сырья, предотвращении образования отходов, внедрении раздельного сбора отходов, экологическом обучении, разработке и реализации региональных программ и территориальных схем обращения с отходами, внедрении НДТ. Производственный кон-

троль в области обращения с отходами должен стать составной частью ПЭК, который проводится в соответствии с требованиями законодательства в области охраны окружающей среды.

С 1 февраля 2015 г. вступили в силу дополнения, которые касаются прав и обязанностей предприятий при недропользовании. Согласно этим дополнениям законодательно установлена возможность использования вскрышных и вмещающих пород и отходов производства черных металлов IV и V классов опасности для ликвидации горных выработок на основании разработанного проекта. При этом сам проект ликвидации горных выработок, если он предусматривает использование отходов производства черных металлов, становится объектом государственной экологической экспертизы федерального уровня.

Внесены основные изменения в Земельный кодекс Российской Федерации (ЗК РФ) в отношении рекультивации земель (Федеральный закон № 171-ФЗ) и в отношении земельного надзора и контроля (Федеральный закон № 234-ФЗ). Так, в соответствии ЗК РФ договор аренды земельного участка, предоставленного для проведения работ, связанных с использованием недрами, должен предусматривать проведение работ по рекультивации такого участка. Требования к рекультивации земель устанавливаются в порядке, определенном Правительством Российской Федерации (Постановление Правительства РФ от 23.02.1994 № 140 «О рекультивации земель, снятии, сохранении и рациональном использовании плодородного слоя почвы»).

Внесены изменения в Закон РФ от 21.02.1992 № 2395-1 «О недрах», которые вступили в силу в 2015 г. Для предотвращения загрязнения окружающей среды и охраны недр при использовании вскрышных и вмещающих пород и отходов производства черных металлов IV и V классов опасности для ликвидации горных выработок предусматривается разработка соответствующего проекта, который становится объектом государственной экологической экспертизы федерального уровня.

С 1 января 2018 г. должны вступить в силу изменения, внесенные в Федеральный закон № 174-ФЗ, согласно которым будут установлены дополнительные объекты государственной экологической экспертизы федерального уровня: проектная документация объектов капитального строительства, относящихся в соответствии с законодательством в области охраны окружающей среды к объектам I категории; материалы обоснования

комплексного экологического разрешения, разрабатываемые в соответствии с законодательством в области охраны окружающей среды.

В рамках реформ, определенных в Законе РФ №219-ФЗ от 21.07.2014 г. «О внесении изменений в ФЗ «Об охране окружающей среды» и смежное законодательство, подзаконные акты», а также согласно ст.23 №7-ФЗ, регламентирующей нормирование воздействия на основе технологических нормативов и наилучших доступных технологий (НДТ – ГОСТ 54097-2010 Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии [123]), вопросы обеспечения экологической безопасности становятся приоритетными в производственной сфере.

Процесс перехода на наилучшие доступные технологии (НДТ) займет от 7 до 14 лет и в конечном итоге даст снижение экологического воздействия на окружающую среду по стране на 75-80 %. Внедрение НДТ позволит стабилизировать экологическую ситуацию и улучшить качество среды обитания. Отраслевые справочники НДТ будут создаваться поэтапно в период 2015-2017 гг.

Так, с 2019 г. проектирование новых предприятий будет только на основе НДТ. Распоряжением правительства РФ № 2178-р от 31 октября 2014 г. утвержден поэтапный график создания справочников НДТ по отраслевому принципу. От оперативности внедрения, эффективности замены устаревших ресурсоемких производств и технологий на современные будет зависеть и размер платы за НВОС, и объемы господдержки, механизмов экономического стимулирования (льготы по внесению платы за НВОС, вплоть до отказа, снижение процентов по инвестиционным кредитам, налоговые послабления, амортизационные амнистии и т.п.). Соответственно увеличатся штрафные санкции за несоблюдение законодательства, будут установлены повышающие коэффициенты в 25 и 100 раз, увеличение платы за негативное воздействие и т.д.

Поэтапная разработка и утверждение правил и норм в сфере природопользования, в части использования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям, позволит промышленности постепенно адаптироваться к новым технологиям (т.е. предприятия смогут внедрять технологии до того, как их применение станет обязательным), а также послужит эффективным инструментом снижения негативного воздействия на окружающую среду за счет внедрения наивысших достижений науки и техники при переходе на передовые технологии.

В соответствии с концепцией системы справочников НДТ «Горнодобывающая промышленность» осуществляется поэтапная разработка отраслевых информационно-технических справочников по НДТ. Применительно к угольной отрасли будут разработаны следующие документы: «16. Обращение с вскрышными и вмещающими горными породами» и «37. Добыча и обогащение угля» [124].

На период 2015-2020 годов сформулированы основные направления формирования и развития системы мониторинга, отчетности и проверки объема выбросов парниковых газов [125]. Определена база для разработки целевых показателей сокращения выбросов парниковых газов как по России в целом, так и по отдельным секторам экономики. К 2020 году планируется достичь уровня не более 75 процентов объема антропогенных выбросов парниковых газов в 1990 году.

Одна из основных целей формирования системы – повышение осведомленности заинтересованных лиц об объемах антропогенных выбросов парниковых газов в процессе хозяйственной и иной деятельности организаций.

Утвержден перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [126]. В Перечне отдельными разделами выделены летучие органические соединения, стойкие органические загрязнители, загрязняющие вещества для водных объектов и для почв, обладающие особой токсичностью, устойчивостью к разложению, способностью к биологической аккумуляции и трансграничному переносу. Перечень сформирован с учетом уровня токсичности, канцерогенных и (или) мутагенных свойств химических и иных веществ, в том числе имеющих тенденцию к накоплению в окружающей среде, а также их способности к преобразованию в окружающей среде в соединения, обладающие большей токсичностью, данных государственного экологического мониторинга и социально-гигиенического мониторинга при наличии методик (методов) измерения загрязняющих веществ.

В целях привлечения внимания общества к вопросам экологического развития, сохранения биологического разнообразия и обеспечения экологической безопасности издан Указ Президента РФ № 7 от 5 января 2016 года «О проведении в Российской Федерации Года экологии» в 2017 году [127].

Таким образом, существенные изменения в природоохранном законодательстве, произошедшие в последнее время, делают актуальными для предприятий угольной отрасли выполнение мероприятий по следующим направлениям:

- комплексные изучения состава и свойств вскрышных и вмещающих пород для обоснования безопасного их использования для ликвидации горных выработок;
- комплексные изучения состава и свойств отходов производства черных металлов IV и V классов опасности (т.е. шлаков и других отходов по коду 3 50 000 00 00 0 нового ФККО) для обоснования безопасного их использования для ликвидации горных выработок;
- обеспечение объективного экологического мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды на территориях размещения отходов добычи и переработки угля;
- определение диапазона концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах в атмосферу для внедрения автоматизированных систем контроля;
- разработка программ производственного экологического контроля с учетом перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды (PM10 и PM2,5 в том числе);
- определение уровня концентраций метана, диоксида углерода в источниках выбросов в атмосферу для ведения отчетности и проверки объема выбросов парниковых газов;
- осуществление рекультивации нарушенных земель;
- внедрение НДТ с учетом выбросов частиц PM10 и PM2,5 в атмосферный воздух (пылеподавление).

1.4. Обоснование перечня загрязняющих веществ, образующихся при добыче и переработке углей, для целей совершенствования мониторинга окружающей среды

На основании анализа литературных данных о содержании токсичных элементов в углях может быть предложен их приоритетный ряд для определения в объектах окружающей среды в зоне действия предприятий по добыче и переработке углей. Перечень должен содержать токсичные элементы и потенциально токсичные элементы углей (As, Be, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, V, Pb, Sr, Sb, Se, Tl, V, Zn, U, Th, Ra, Rn, ⁴⁰K) [43]. Этот ряд

может быть дополнен элементами, являющимися высоко углефильными (Ag, Sb, Tl, As, Mo, I, Ge, Hg, Bi, Se.), углефильными (Ni, Hf, Sn, La, Co, Ba, Sc, Nb, Sr, Th, Ga, Cu, Zn, W, Au, In, Pb, U, B, Be), слабо или умеренно углефильными (Ti, Zr, F, Cd, V, Ta, Cr, Y, Li, P) [37].

При осуществлении экологического мониторинга в зоне влияния предприятий по добыче и переработке углей необходимо также учитывать перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [126]. Данный нормативный документ содержит перечни токсичных элементов для их определения в атмосферном воздухе (V, Cd, Co, Mn, Cu, As, Ni, Hg, Pb, Cr, F, Cl), водных объектах (Be, B, Bi, V, W, Cd, Co, Li, Mn, Cu, As, Ni, Hg, Pb, Sb, Se, Sr, Cr, F, Zn), почвах (V, Cd, Co, Mn, Cu, As, Ni, Hg, Pb, Sb, Cr, F, Zn) [126].

Содержание токсичных элементов в углях может существенно отличаться в пределах даже отдельного угольного месторождения, поэтому изучение элементного состава углей Кузнецкого угольного бассейна и продуктов их переработки является основой для разработки новых геотехнологий комплексного освоения угольных месторождений и планирования мониторинга объектов окружающей среды в зоне действия предприятий по добыче и переработке углей.

Перечень токсичных органических соединений, помимо традиционно определяемых (фенола, нефтепродуктов, СПАВ и др.), должен быть дополнен рядом соединений класса ПАУ. На сегодняшний день в РФ существуют методики, допущенные для целей экологического контроля, которые позволяют определять все 16 приоритетных ПАУ в атмосферном воздухе, промышленных выбросах, водных объектах, почвах, однако, нормируется содержание в них только бенз(а)пирена и нафталина. Таким образом, несовершенство нормативной базы приводит к необъективным оценкам уровня содержания канцерогенных соединений в объектах окружающей среды. Особенно актуальна эта информация для предприятий по добыче и переработке углей, учитывая тот факт, что угли разных марок могут содержать значительные концентрации ПАУ.

Определение азотсодержащих органических соединений в объектах окружающей среды является актуальным для предприятий угольной отрасли. Использование соединений данного класса в составе взрывчатых веществ, применяемых для разрушения горных пород, приводит к тому, что остатки данных соединений остаются в окружающей

среде, происходит их метаболизм с образованием новых, еще более токсичных веществ. Например, 2,4,6-тринитротолуол и его метаболиты обнаруживаются в поверхностных и сточных водах горнодобывающих предприятий. Такие соединения также должны быть включены в перечень загрязняющих веществ, образующихся при добыче и переработке углей, для целей совершенствования мониторинга окружающей среды.

Определение взвешенных частиц PM₁₀ и PM_{2,5} в атмосферном воздухе должно быть обязательным для предприятий по добыче и переработке угля. Содержание этих частиц в атмосферном воздухе нормировано, разработаны методики определения, доступны средства измерения. Однако, на территории Кемеровской области определение данных показателей в атмосферном воздухе населенных мест и на границах санитарно-защитных зон промышленных предприятий не проводится. Взвешенные частицы PM₁₀ и PM_{2,5} также включены в перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [126].

Выводы по главе 1

Таким образом, к числу основных экологических проблем Кемеровской области относятся: загрязнение атмосферного воздуха; загрязнение и истощение водных объектов; несовершенство системы обращения с отходами производства и потребления; загрязнение и деградация почвенно-земельных ресурсов. При этом сценарий долгосрочного социально-экономического развития Кемеровской области показывает дальнейшее увеличение техногенной нагрузки на все компоненты природной среды региона.

Отмечено, что в области изучения влияния состава и свойств Кузбасских углей и отходов их добычи и переработки на состояние окружающей среды имеются следующие проблемы:

- основной массив аналитических данных по элементному составу Кузбасских углей был получен в основном полуколичественными спектральными методами анализа и требует уточнения;

- вопросы определения подвижных и водорастворимых форм токсичных элементов в отходах добычи и переработки углей Кузбасса исследователями ранее не рассматривались. При оценке техногенного влияния на окружающую среду в местах складирования отходов добычи и переработки углей определение подвижных форм токсичных

элементов проводится по сокращенному перечню показателей, а водорастворимые формы токсичных элементов не определяются;

- содержание токсичных индивидуальных полициклических ароматических углеводородов в углях, продуктах их добычи и переработки не определялось;

- отсутствие надежного методического обеспечения в части оценки тонкодисперсных углеродсодержащих материалов (угольной пыли, шламов, выбросов в атмосферу углеобогащительных фабрик и др.), а также в части определения высокотоксичных органических загрязнителей (ТНТ и его метаболитов) явилось основанием для разработки соответствующих методик определения.

Таким образом, отсутствие надежных данных о составе загрязнителей, формах их накопления в экологических объектах в зоне влияния предприятий угледобывающей и углеперерабатывающей отрасли обуславливает актуальность исследований в этом направлении.

Современные методы и подходы оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды включают использование математических моделей рассеивания примесей, комплексного геоэкологического мониторинга угледобывающего региона, оценок экологической емкости Кемеровской области. Для снижения воздействия угольной отрасли на окружающую среду региона предлагается использовать комплексные ресурсосберегающие технологии добычи и переработки углей.

Современные требования природоохранного законодательства делают актуальными для предприятий угольной отрасли выполнение целого комплекса мероприятий по снижению воздействия на окружающую среду.

ГЛАВА 2. НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ПОДЛЕЖАЩИХ КОНТРОЛЮ В ЗОНЕ ДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ УГЛЕДОБЫВАЮЩЕЙ И УГЛЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ

Одними из актуальных для экологического контроля органических веществ являются токсичные нитросодержащие соединения, к которым относится, в частности, 2,4,6-тринитротолуол.

Разрушение пород с помощью энергии взрыва является универсальным и практически единственным высокоэффективным способом подготовки скальных горных пород к выемке. Крупные заряды взрывчатых веществ все шире применяются в решении повседневных задач горнодобывающей промышленности, когда одновременно взрываются заряды до 1000 т на открытых работах и до 100 т – на подземных [128]. Как следствие, горнодобывающая промышленность является одним из основных источников поступления нитросоединений в окружающую среду.

Наиболее важное бризантное взрывчатое вещество для взрывных работ – 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ). Данное соединение отличается выраженными токсическими свойствами и устойчивостью к биodeградации [129]. Вызываемое ксенобиотиком нарушение общей экологической ситуации проявляется, в частности, в изменении биологической активности почвы с [130, 131]. Для этого вещества существенно снижено значение ПДК в водных объектах хозяйственно-питьевого назначения с 0,5 мг/дм³ до 0,01 мг/дм³ [132] с отнесением ко 2 классу опасности (высоко опасные).

Следовательно, актуальной является разработка метода определения 2,4,6-тринитротолуола в отходах и сточных водах горнодобывающей промышленности методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) и исследование геоэкологических объектов Кемеровской области на содержание ТНТ и сопутствующих соединений.

2.1. Разработка методики определения 2,4,6-тринитротолуола и его метаболитов в поверхностных, сточных водах и отходах горнодобывающих предприятий

Поскольку сточные воды и отходы горных предприятий являются сложными многокомпонентными объектами, то исследование их качественного и количественного состава является актуальной проблемой аналитической химии для решения экологических задач. Из группы современных инструментальных методов анализа газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) является одним из основных методов идентификации органических загрязнителей [133]. Определение проводится на основании двух критериев: времени удерживания на колонке и характера масс-фрагментации с помощью стандартных веществ.

Такие достоинства масс-спектрометрии, как высокая чувствительность, селективность, возможность анализа проб в разных агрегатных состояниях, быстрота анализа, возможность структурных определений, делают ее незаменимым методом при анализе объектов окружающей среды на различных стадиях исследования: определение структуры неизвестных соединений, качественный и количественный анализ смесей, мониторинг и скрининг [134].

В данной работе идентификацию и количественное определение органических веществ проводили с использованием следующего оборудования: хроматомасс-спектрометра SATURN 2000 фирмы «Varian» (США), состоящего из хроматографа высокого разрешения STAR 3400 и масс-спектрометра SATURN 2000; колонки капиллярной кварцевой DB-5 ms длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной слоя 0,25 мкм фирмы J&W Scientific, США (фаза: 5 % дифенил- 95 % диметилполисилоксан).

Масс-спектры электронного удара органических соединений получали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре ионизационной камеры 160°C. Идентификацию индивидуальных соединений осуществляли при помощи библиотечного поиска по библиотеке масс-спектров NIST92 программного обеспечения и по времени удерживания стандартных веществ. Масс-спектр ТНТ приведен на рисунке 2.1. Основные хроматографические и масс-спектрометрические характеристики ТНТ указаны в таблице 2.1.

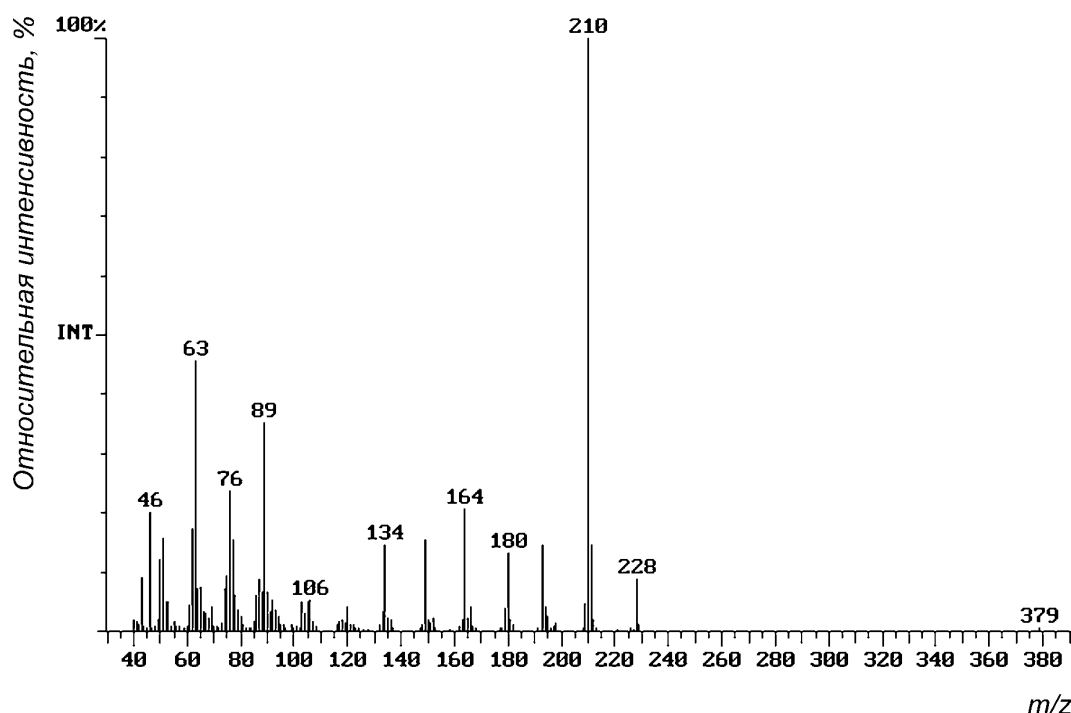


Рисунок 2.1. — Масс-спектр 2,4,6-тринитротолуола

Таблица 2.1 — Хроматографические и масс-спектрометрические характеристики ТНТ (получены на хроматографической колонке DB-5 ms)

Вещество	Время удерживания, мин	Массовые числа ионов, а.е.м.	
		Основной ион	Подтверждающие ионы
2,4,6-тринитротолуол	18,16	210	63, 89

Для установления градуировочной характеристики использовали 5 серий градуировочных растворов ТНТ, один из которых имел концентрацию, близкую к нижней границе определения измеряемого содержания. Показано, что калибровочная зависимость линейна в диапазоне концентраций $1,6 - 160 \text{ мкг/см}^3$, при этом коэффициент корреляции прямой равен 0,997.

Степень извлечения и коэффициент экстракции ТНТ устанавливали по градуировочным растворам вещества в воде. Градуировочные растворы подвергали экстракции и

анализу и рассчитывали содержание извлеченного из воды вещества. Степень извлечения ТНТ составила 65,8 %.

К исследуемой воде объемом 1 дм³ добавляли 50% -ный раствор серной кислоты до pH = 2. Экстракцию пробы воды проводили хлористым метиленом, встряхивая делительную воронку в течение 2 минут. После расслоения органической и водной фаз экстракт отделяли от воды и переносили в круглодонную колбу объемом 100 см³. Пробу воды последовательно экстрагировали еще два раза порциями по 20 см³ хлористого метилена как описано выше. Объединенные экстракты (60 см³) осушали пропусканием через колонку со слоем 10 г безводного сульфата натрия. Экстракт упаривали в токе азота до объема 1 см³ и этот раствор подвергали хромато-масс-спектрометрическому анализу. Анализ отходов на содержание водорастворимой части ТНТ проводили из водных вытяжек образцов (50 г отхода выдерживали 24 ч в 500 см³ дистиллированной воды).

Методика определения 2,4,6-тринитротолуола и его метаболитов в поверхностных водах и отходах производства и потребления методом хромато-масс-спектрометрии приведена в Приложении А.

2.2. Оценка распределения 2,4,6-тринитротолуола и его метаболитов в поверхностных водах, сточных водах и отходах горнодобывающих предприятий

Проведено исследование 25 проб поверхностных и сточных вод, 12 проб отходов предприятий, осуществляющих добычу железной руды и угля открытым и подземным способом. Исследования выполнялись в 2005-2010 гг. на юге Кузбасса.

Типичная хроматограмма пробы поверхностной воды, загрязненной ТНТ приведена на рисунке 2.2. В исследованных пробах кроме ТНТ идентифицированы также и другие азотсодержащие органические соединения: 2-амино-4,6-динитротолуол (2АДНТ) и 2,4-динитротолуол (ДНТ). Масс-спектры этих соединений представлены на рисунках 2.3 и 2.4. Количественная оценка содержания данных соединений в исследованных объектах не проводилась. Однако, из рисунка 2.2 видно, что содержание этих соединений относительно ТНТ мало.

По поводу происхождения указанных соединений в исследованных объектах можно высказать следующие предположения. Известно, что эти вещества могут применяться в качестве таггантов [135]. При легальном промышленном производстве взрывчатых веществ в их состав во многих случаях намеренно вводят более летучие компоненты, имеющие сходное строение, но отличающиеся более высоким давлением насы-

щенного пара. Наличие таких веществ, называемых таггантами, или маркерами, существенно облегчает выявление взрывчатых веществ и часто позволяет установить источник их происхождения. Показано, что основным путем биотрансформации этого ксенобиотика является его восстановительное превращение широким кругом микроорганизмов с образованием amino-динитротолуолов, гидроксилamино-динитротолуолов, динитротолуолов и других производных [136-142]. При изучении биотрансформации ТНТ в почвах авторами [143] показано, что основными продуктами метаболизма являются 2-аминодинитротолуол и 4-аминодинитротолуол, причем количество экстрагируемого ацетонитрилом ТНТ в течение месяца снижается от 30-40 % до 0-6 %, что связано с его сорбцией и частичной микробной трансформацией. В работе [144] установлено, что основным метаболитом ТНТ в почве при его конверсии бактериями *Bacillus* sp. 1 и *Bacillus* sp. 2 является 2-амино-4,6-динитротолуол. Таким образом, помимо самого ТНТ актуальными являются вопросы по изучению распределения его возможных метаболитов в объектах окружающей среды.

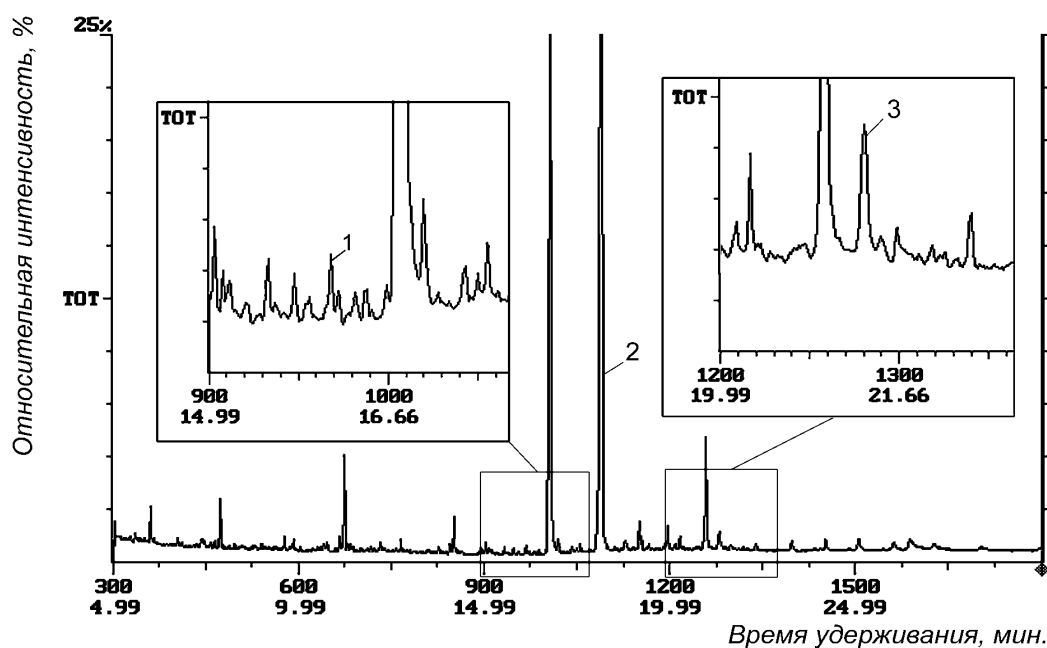


Рисунок 2.2 — Типичная хроматограмма по полному ионному току пробы поверхностной воды, загрязненной 2,4,6-тринитротолуолом. Компоненты на хроматограмме: 1 – 2,4-динитротолуол (время удерживания 16,13 мин, кратность увеличения фрагмента – 16 раз), 2 – 2,4,6-тринитротолуол (время удерживания 18,16 мин), 3 – 2-амино-4,6-динитротолуол (время удерживания 21,35 мин, кратность увеличения фрагмента – 8 раз). Место отбора пробы: р. Кондома, Таштагольский район, апрель 2007 г.

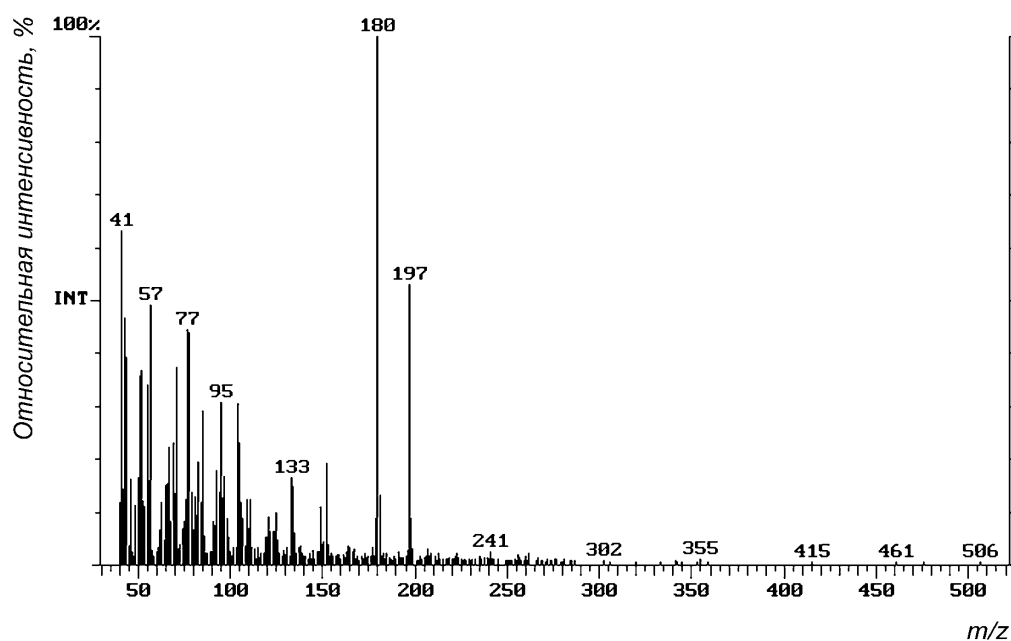


Рисунок 2.3 — Масс-спектр 2-амино-4,6-динитротолуола

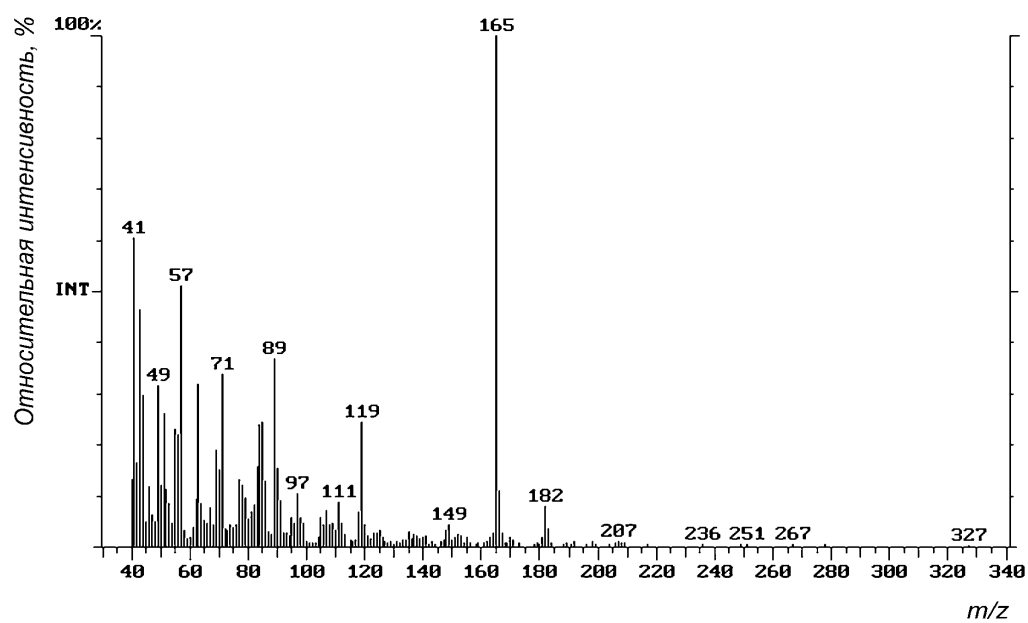


Рисунок 2.4 — Масс-спектр 2,4-динитротолуола

Распределение ТНТ в сточных водах горнодобывающих предприятий и поверхностных водах приведено в таблице 2.2 [145].

Таблица 2.2 — Распределение ТНТ в сточных водах горнодобывающих предприятий и поверхностных водах

Способ добычи	Объект исследования	Содержание ТНТ, мг/дм ³	ПДК _в [131], мг/дм ³	Идентифицированные азотсодержащие соединения
Подземная добыча железных руд. Казское железорудное месторождение.	шахтные воды до очистки	0,200		2АДНТ, ДНТ
	шахтные воды после очистки	0,198		2АДНТ, ДНТ
	шахтный водоотлив (фон)	0,051		2АДНТ
	речная вода до сброса шахтных вод (р. Большой Каз)	< 0,0016	0,01	—
	речная вода после сброса шахтных вод (р. Большой Каз)	0,0223	0,01	2АДНТ
Подземная добыча железных руд. Таштагольское железорудное месторождение.	речная вода ниже сброса сточных вод (р. Кондома)	1,130	0,01	2АДНТ, ДНТ
Открытая добыча угля. Ольжерасское угольное месторождение.	карьерная вода до фильтрующего массива (участок 1)	0,0091		—
	карьерная вода после фильтрующего массива (участок 1)	0,0124		—
	карьерная вода до фильтрующего массива (участок 2)	0,0690		2АДНТ, ДНТ
	карьерная вода после фильтрующего массива (участок 2)	< 0,0016		—

Из полученных данных следует, что шахтные воды при подземной добыче железных руд содержат высокие концентрации ТНТ, причем применяемый способ очистки

сточных вод не способствует уменьшению концентрации ТНТ [146]. Показано, что обнаруживается ТНТ и в поверхностных водах после сброса шахтных вод. Причем, концентрации ТНТ могут многократно превышать ПДК, установленные для воды хозяйственно-питьевого назначения.

Пробы карьерной воды при открытом способе добычи угля также содержат ТНТ, однако в значительно меньших концентрациях. Обнаруживается данный загрязнитель и в отходах горнодобывающих предприятий (таблица 2.3).

Таблица 2.3 — Распределение ТНТ в отходах горнодобывающих предприятий

Способ добычи	Объект исследования	Содержание ТНТ, мг/кг	Идентифицированные азотсодержащие соединения
Открытая добыча железных руд. Тейское железорудное месторождение.	вскрышная порода	0,0015	—
	иловые карты очистных сооружений карьерного водотока	0,0624	2АДНТ, ДНТ
	шлам шламохранилища	2,882	2АДНТ, ДНТ

Таким образом, разработана методика количественного определения 2,4,6-тринитротолуола в поверхностных, сточных водах и отходах с использованием газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием; изучено распределение 2,4,6-тринитротолуола в образцах сточных вод и отходов горных предприятий. Показано, что высокие концентрации ТНТ содержатся в пробах сточных вод при подземной добыче железных руд; установлено присутствие данного соединения в поверхностных водах; в исследованных образцах дополнительно идентифицированы 2-амино-4,6-динитротолуол и 2,4,-динитротолуол, которые можно отнести к продуктам метаболизма ТНТ.

Полученные данные могут быть использованы при оценке антропогенной нагрузки на окружающую среду и поиске источников загрязнения, особенно в Кузбассе, поскольку до настоящего времени определение ТНТ и его метаболитов не входит в программы по исследованию отходов, поверхностных и сточных вод Кемеровской области.

Разработанная методика и полученные в данной работе результаты позволяют ввести количественное определение ТНТ и его метаболитов в программы мониторинга

поверхностных и сточных вод, отходов в районах действия горнодобывающих предприятий Кемеровской области и РФ.

2.3. Рекомендации по выбору методов определения полициклических ароматических углеводородов в углях Кузнецкого угольного бассейна и почвах региона

Кузнецкий угольный бассейн располагает большими запасами каменных углей всех марок, от длиннопламенных до тощих. Совместно с Е.Р. Хабибулиной [147-151] для исследования были выбраны пробы разных марок угля (Д, ДГ, ГЖО, Ж, К, КС, ОС), представляющие в совокупности практически полный ряд метаморфического превращения. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определено содержание ПАУ в углях (таблица 2.4). Максимальное суммарное значение ПАУ найдено для углей марок К, КС, где $\Sigma(\text{ПАУ})=363,4-432,0$ мкг/кг. В пробах угля обнаружено канцерогенное вещество – бенз(а)пирен, содержание которого в углях находится в диапазоне 3,6-47,6 мкг/кг. Максимальные концентрации обнаружены для фенантрена, его содержание на порядок выше, по сравнению с другими соединениями ряда. Доля фенантрена составляет до 50 % от суммы общего количества обнаруженных ПАУ. Таким образом, фенантрен является приоритетным ПАУ для углей различных марок угля и может быть использован для оценки влияния процессов добычи и переработки углей на окружающую среду.

Таблица 2.4 — Содержание ПАУ в пробах угля Кузнецкого угольного бассейна разной степени метаморфизма

Соединения класса ПАУ	Содержание ПАУ, мкг/кг								
	№1 Д	№2 ДГ	№3 ГЖО	№4 ГЖО	№5 Ж	№6 К	№7 КС	№8 КС	№9 ОС
Фенантрен	80,8	14,3	86,2	50,6	33,0	204,2	199,6	103,2	124,9
Пирен	36,9	1,2	14,0	12,6	19,6	69,2	66,2	6,7	32,1
Бенз(а)антрацен	32,0	9,7	21,6	5,2	7,8	16,4	34,2	4,3	3,1
Хризен	< 3,0	< 3,0	< 3,0	17,9	11,9	62,6	59,6	32,4	28,0
Бенз(б)флуорантен	< 6,0	6,2	13,0	26,0	18,8	11,0	24,8	7,6	5,6
Бенз(а)пирен	< 1,0	3,6	10,6	6,6	4,4	< 1,0	47,6	24,3	21,4
Σ ПАУ	149,7	35,0	145,4	118,9	95,5	363,4	432,0	178,5	215,1

По результатам исследования выявлена закономерность изменения суммарного состава ПАУ при увеличении зрелости углей ($R_o=0,599-1,425\%$), имеющей вид близкий к параболической зависимости. При этом наибольшее содержание зафиксировано для $R_o=1,185-1,310\%$.

С ростом стадии метаморфизма углей количество ароматических ядер и количество атомов углерода в них быстро возрастают, уменьшается удельное количество функциональных групп и вследствие этого происходит сближение ароматических ядер. Эта закономерность проявляется в содержании ПАУ: при увеличении зрелости угля – увеличивается концентрация исследуемых соединений, достигая максимума для углей марок К, КС, где $З(ПАУ)=363,4-432,0$ мкг/кг (рисунок 2.5). При дальнейшем переходе к тощим углям система становится жестко связанной и химически мало реакционноспособной, это выражается в уменьшении суммы ПАУ.

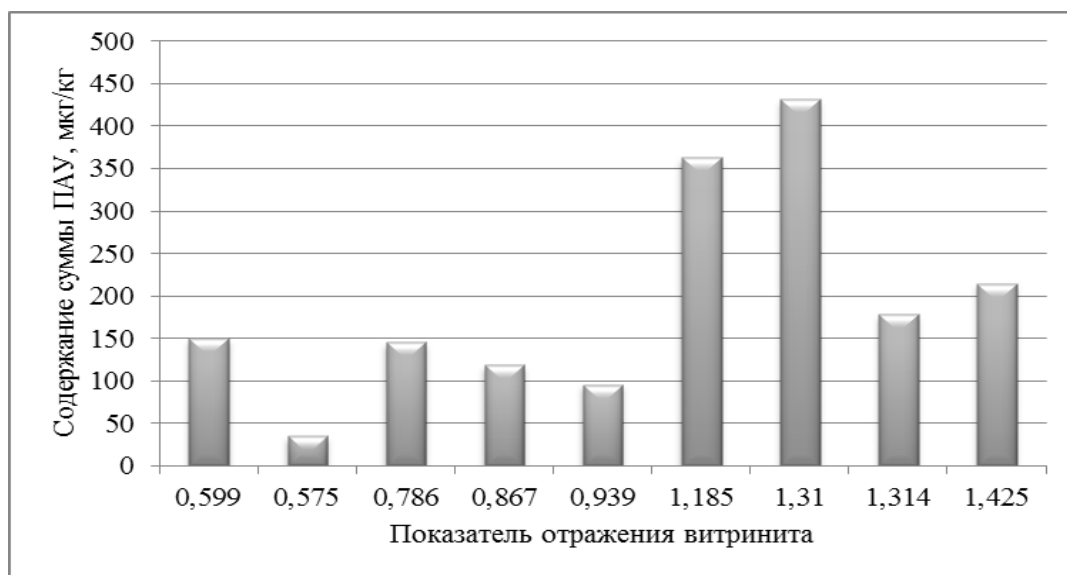


Рисунок 2.5 — Зависимость суммарного содержания ПАУ в угольных образцах различной степени метаморфизма от показателей отражения витринита (R_o)

Таким образом, предложенный метод определения ПАУ в углях с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии [147-151] позволяет проводить оценки содержания данных токсичных соединений в углях различных марок.

Для определения ПАУ в почвах рекомендуется использовать методику выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в поч-

вах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [152].

2.4. Изучение распределения полициклических ароматических углеводородов в почвах Кемеровской области

Для того чтобы провести сравнительную оценку уровня загрязнения территории соединениями данного класса необходимо оценить фоновое содержание данных веществ. Так, при обследовании 23-х проб почв на территории Таштагольского района (таблица 2.5) было найдено, что содержание флуорантена составляет величину $< 0,002$ мг/кг, пирена – $< 0,002$ мг/кг, хризена – $< 0,001$ мг/кг во всех пробах. Фенантрен содержался в 10 пробах в диапазоне концентраций от 0,001 до 0,005 мг/кг, его концентрация в почвах фоновой территории составляет величину $0,0019 \pm 0,0013$ мг/кг.

Таблица 2.5 — Содержание ПАУ на фоновой территории Кемеровской области (Таштагольский район, ноябрь 2004 г.)

№ пробы	Содержание, мг/кг			
	фенантрен	флуорантен	пирен	хризен
1	<0,001	0,004	0,002	<0,001
2	0,005	<0,002	<0,002	<0,001
3	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
4	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
5	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
6	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
7	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
8	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
9	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
10	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
11	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
12	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
13	0,004	0,003	<0,002	0,003
14	0,002	<0,002	<0,002	<0,001
15	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
16	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001

Окончание таблицы 2.5

№ про- бы	Содержание, мг/кг			
	фенантрен	флуорантен	пирен	хризен
17	0,002	<0,002	<0,002	<0,001
18	0,002	<0,002	<0,002	<0,001
19	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001
20	0,005	<0,002	<0,002	<0,001
21	0,004	<0,002	<0,002	<0,001
22	0,002	<0,002	<0,002	<0,001
23	<0,001	<0,002	<0,002	<0,001

В работах [153-156] проведена оценка распределения ПАУ в пробах почв Кемеровской области. Систематизированы результаты исследования более чем 300 образцов почв, анализ которых проводился в 1998-2006 гг. При изучении распределения ПАУ в почвах на границах санитарно-защитных зон предприятий по добыче угля открытым и закрытым способом показано, что содержание фенантрена находится в диапазоне от 0,0012 до 0,0031 мг/кг, при этом бенз(а)пирен в почвах не обнаруживается (ниже предела обнаружения по методу) (таблица 2.6).

Таблица 2.6 — Содержание фенантрена и бенз(а)пирена в почвах на границе санитарно-защитных зон угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий Кемеровской области

№ Пробы	Содержание, мг/кг	
	Бенз(а)пирен	Фенантрен
	Добыча угля открытым способом	
1	<0,001	0,0017
2	<0,001	0,0025
3	<0,001	0,0013
4	<0,001	0,0012

Окончание таблицы 2.6

№ Пробы	Содержание, мг/кг	
	Бенз(а)пирен	Фенантрен
	Добыча угля открытым способом	
5	<0,001	0,0023
6	<0,001	0,0031
7	<0,001	0,0021
	Добыча угля закрытым способом	
8	<0,001	0,0012
9	0,001	0,0025
10	0,001	0,0018
11	<0,001	0,0014
12	<0,001	0,0017
13	<0,001	0,0012
	Обогащение угля	
14	0,0021	0,0016
15	0,0014	0,0016
16	<0,001	0,0017
17	<0,001	0,0432
18	0,0390	0,0015
19	0,0024	0,0017
20	0,0015	0,0018

Другое распределение ПАУ в почвах наблюдается в зоне влияния предприятий по обогащению угля: содержание фенантрена находится в диапазоне от 0,0015 до 0,0432 мг/кг, концентрация бенз(а)пирена – от <0,001 до 0,0390 мг/кг (2 ПДК). Таким образом, предприятия по обогащению угля являются источниками поступления ПАУ в окружающую среду, в том числе канцерогенного бенз(а)пирена.

Однако наибольшее воздействие на загрязнение окружающей среды соединениями класса ПАУ оказывают процессы высокотемпературной переработки углей. Так в

таблице 2.7 представлены уровни загрязнения фенантrenom почв различных функциональных зон Центрального района г. Новокузнецка.

Таблица 2.7 — Оценка уровня загрязнения фенантrenom почв различных функциональных зон Центрального района г. Новокузнецка

Функциональные зоны	Содержание фенантрена, мг/кг	Кратность превышения фонового значения, раз
Рекреационная зона района. Пляж «Водная».	0,008	4
Санитарно-защитная зона предприятия Кузнецкого металлургического комбината, Нижняя Колония	0,035	17,5
Территория, примыкающая к автомагистрали. Автомагистраль пр. Октябрьский - ул. Транспортная.	0,155	77,5
Территория промышленной площадки Кузнецкого металлургического комбината.	0,930	465
Территория полигона промышленных отходов. Жидкие отходы коксохимического производства Кузнецкого металлургического комбината.	66000,0	$33 \cdot 10^6$

Содержание фенантрена в жидких отходах коксохимического производства составляет величину 66,0 г/кг и данный вид отходов является источником вторичного загрязнения окружающей среды соединениями класса ПАУ. Содержание фенантрена на территории промышленной площадки предприятия, технологический цикл которого связан с эмиссией ПАУ (коксохимическое производство Кузнецкого металлургического комбината), в 465 раз превышает фоновое значение.

Распределение ПАУ по глубине и оценка категории загрязнения почв на территории промышленной площадки предприятия по высокотемпературной переработке углей приведена в таблице 2.8.

Таблица 2.8 — Распределение ПАУ по глубине (мкг/кг) и оценка категории загрязнения почв на территории промышленной площадки предприятия по высокотемпературной переработке углей

Соединение	Содержание ПАУ, мкг/кг				
	Глубина отбора, м				
	0,0-0,2	0,2-0,5	0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-3,0
Фенантрен	336,22	100,16	23,63	66,72	11,15
Антрацен	78,92	20,03	3,42	4,66	2,68
Флуорантен	1028,34	342,66	68,62	70,00	40,86
Пирен	1037,42	345,80	67,32	62,40	42,77
Бенз(а)антрацен	796,97	266,60	51,30	43,92	30,67
Хризен	664,7	221,30	44,71	43,01	29,88
Бенз(а)пирен	540,97	180,45	36,62	38,31	26,25
Дибензо(а,һ)антрацен	190,63	50,22	<0,02	<0,02	<0,02
Бенз(б)флуорантен	428,24	142,26	29,50	33,74	22,10
Бенз(к)флуорантен	381,32	120,15	27,48	9,45	15,44
Бенз(ɡ,һ,і)перилен	227,06	70,40	38,17	16,94	7,99
Индено(1,2,3-сd)пирен	299,63	98,50	45,02	23,82	14,03
Суммарное содержание ПАУ	6010,42	1958,53	435,79	412,97	243,82
Категория загрязнения почвы	чрезвычайно опасная	чрезвычайно опасная	опасная	опасная	допустимая

Категория загрязнения почв была установлена в соответствии с СанПиН 2.1.7.1287-03 «Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. Санитар-

но-эпидемиологические правила и нормативы» по кратности превышения ПДК бенз(а)пирена – вещества первого класса опасности.

Показано, что такие технологии переработки углей приводят к высокой эмиссии ПАУ в окружающую среду и загрязнению почв до чрезвычайно опасного уровня. При этом бенз(а)пирен может обнаруживаться в загрязненных почвах на глубине до 3-4 м (таблица 2.9). Относительное распределение индивидуальных ПАУ в почвах для такого объекта обуславливается параметрами технологического процесса высокотемпературной переработки углей (в данном случае коксохимического производства), функционировавшего ранее на данной территории.

Таблица 2.9 — Содержание бенз(а)пирена (мг/кг) в почвах и грунтах скважин на территории промышленной площадки предприятия по высокотемпературной переработке угля

Скважина №	Содержание бенз(а)пирена, мг/кг					
	Глубина отбора, м					
	0,0-0,2	0,2-0,5	0,5-1,0	1,0-2,0	3,0-4,0	5,5-6,5
1	0,0088	0,0065	0,0146	0,098	<0,001	—
2	0,0196	0,153	0,287	0,0152	0,0078	<0,001
3	0,0057	<0,001	<0,001	<0,001	—	—
4	0,0082	<0,001	<0,001	<0,001	—	—
6	0,0086	0,0033	<0,001	<0,001	—	—
10	0,046	0,147	0,162	<0,001	—	—
20	0,640	0,200	<0,001	<0,001	—	—
21	0,540	0,180	0,037	0,038	0,026	—

2.5. Оценка содержания полициклических ароматических углеводородов в золошлаковых отходах

Больше половины эмиссии ПАУ в окружающую среду приходится на производство энергии и промышленные выбросы предприятий, работающих на угле. Процессы сжигания углей в котельных часто не оптимизированы и образующиеся золошлаковые отходы могут содержать остаточные количества ПАУ. Актуальность исследования золошлаковых отходов на канцерогенную токсичность связана еще и с тем, что данный вид отходов используется для изготовления строительных материалов в качестве крупного и мелкого заполнителя при изготовлении бетонных стеновых камней, применяется коммунальными службами для подсыпки городских территорий в зимний период для устранения гололедных явлений.

Проведено исследование качественного и количественного состава индивидуальных ПАУ в 30 пробах золошлаковых отходов котельных предприятий Кузбасса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [157, 158]. Анализу подвергались исходные пробы без дополнительной обработки. 20 г образца экстрагировали трижды гексаном по 20 мл в ультразвуковой ванне при времени озвучивания 10 мин, экстракты объединяли. Растворитель упаривали досуха, остаток растворяли в 1 см³ ацетонитрила. Измерения концентраций ПАУ выполняли методом ВЭЖХ, условия определения указаны в разделе 2.4.

По результатам исследований образцы золошлаковых отходов можно разделить на три основные группы. Первую группу составляют отходы с содержанием бенз(а)пирена выше 1 ПДК (0,02 мг/кг), их доля около 20 %, вторую - отходы с содержанием от 0,1 до 1 ПДК (30 % образцов), третью - менее 0,1 ПДК (50 % исследованных образцов).

В таблице 2.10 представлены результаты определений для ряда образцов с различным содержанием бенз(а)пирена. Максимальная кратность превышения ПДК по бенз(а)пирену составляет величину 3,6 раза для образца №1. Однако, содержание других канцерогенных ПАУ в данной пробе (бенз(в)флуорантена, бенз(g,h,i)перилена, индено(1,2,3-cd)пирена) сравнимо по порядку величины с содержанием бенз(а)пирена (таблица 2.11). Таким образом, суммарная канцерогенная активность такой пробы должна быть оценена как значительно более высокая (6,5 ПДК). Очевидно, что нормирование содержания только бенз(а)пирена не отражает реальную канцерогенность пробы.

Таблица 2.10 — Содержание бенз(а)пирена в золошлаковых отходах котельных

№ п/п	Наименование предприятия	Содержание бенз(а)пирена, мг/кг	Кратность превышения ПДК, раз
1	ОАО «Анжеро-Судженский водопровод и канализация»	0,0713	3,6
2	ОАО «Шахта Коксовая»	0,0280	1,4
3	ООО «Шахта Кыргайская»	0,0243	1,2
4	ОАО «Разрез Томусинский»	0,0118	0,6
5	ОАО «Шахта Ульяновская»	0,0016	0,08
6	МУП УК и ТС г.Междуреченска	0,0005	0,025
7	ГП «Шахта Байдаевская»	< 0,0001	-

Таблица 2.11 — Определение полициклических ароматических углеводородов в золошлаковых отходах котельных

Наименование показателя	Результаты испытания, мг/дм ³			
	Проба №1	Проба №2	Проба №5	Проба №6
Нафталин	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Аценафтилен	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006
Флуорен	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006
Аценафтен	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006
Фенантрен	0,0818	0,0076	0,0016	0,0023
Антрацен	0,0225	0,0002	0,0005	< 0,0001
Флуорантен	< 0,0002	< 0,0002	0,0174	< 0,0002
Бенз(а)антрацен	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006
Хризен	0,0534	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003
Пирен	0,2065	0,0084	< 0,0002	< 0,0002
Бенз(а)пирен	0,0713	0,0280	0,0016	0,0005

Окончание таблицы 2.11

Наименование показателя	Результаты испытания, мг/дм ³			
	Проба №1	Проба №2	Проба №5	Проба №6
Дибезо(а,һ)антрацен	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006
Бенз(к)флуорантен	0,0310	0,0031	0,0009	< 0,0001
Бенз(б)флуорантен	0,0009	0,0040	< 0,0006	0,0007
Бенз(г,һ,і)перилен	0,0452	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006
Индено(1,2,3-сд)пирен	0,0133	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0006
Суммарное содержание ПАУ	0,5259	0,0513	0,0220	0,0035
Содержание канцерогенных ПАУ	0,1307	0,032	0,0016	0,0012

Нафталин, аценафтен, флуорен, аценафтилен, бенз(а)антрацен, дибензо(а,һ)антрацен, в пробах не обнаружены, что связано с нестабильностью данных соединений в окружающей среде. Наибольшие значения содержания индивидуальных ПАУ получены для пирена и фенантрена. Эти углеводороды являются преобладающими компонентами выбросов систем, связанных с пиролизом органического вещества.

Таким образом, использование метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения ПАУ в золошлаковых отходах позволяет получить данные о распределении индивидуальных канцерогенных и токсичных соединений. Показано, что золошлаковые отходы могут содержать бенз(а)пирен и другие ПАУ в количествах, превышающих ПДК, установленную для почв.

2.6. Оценка содержания полициклических ароматических углеводородов в отходах и сточных водах предприятий высокотемпературной переработки угля

Коксохимическое производство (КХП) является одним из основных источников поступления полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в окружающую среду [65, 159]. Считается, что в глобальной эмиссии бенз(а)пирена более 20 % прихо-

дится на производство кокса [160]. Однако, доля бенз(а)пирена составляет один или менее процента от суммы ПАУ, среди которых многие также обладают канцерогенными и мутагенными свойствами. В странах Европейского Сообщества определяют 16 соединений, входящих в эту группу.

В значительных количествах содержатся ПАУ и в отходах КХП. Актуальность изучения распределения ПАУ в отходах коксохимии важна при оценке возможной нагрузки на окружающую среду и поиске источников загрязнения. Такие задачи возникают при размещении отходов на промышленных полигонах [161], а также при создании новых способов переработки. На сегодняшний день рассматриваются следующие основные направления утилизации органических отходов коксохимического производства: использование в шихте для коксования, в дорожном строительстве для создания материалов с улучшенными свойствами, при создании новых материалов противокоррозионной защиты и др. [162, 163].

В отходах КХП содержатся многокомпонентные смеси органических веществ, поэтому для их исследования необходимы чувствительные и селективные хроматографические методы анализа.

Измерения концентраций ПАУ выполняли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с регистрацией поглощения света с помощью фотодиодной матрицы и флуоресцентным детектированием. Использовали хроматографическое оборудование фирмы («Varian», США): градиентный насос высокого давления серии 9012 с возможностью создания трехкомпонентного элюента; автосамплер 9300; детектор на диодной матрице - POLYCHROM 9065; флуоресцентный детектор 9075. Разделение исследуемых смесей веществ осуществляли на хроматографической колонке ChromSpher PAK (4,6 x 250 mm) («Varian», США), специально разработанной для эффективного анализа ПАУ. Хроматографирование проводили в градиентном режиме: ацетонитрил - вода (от 70:30 до 100:0 за 10 мин, 100% ацетонитрил - 15 мин). Расход растворителя - 1 см³/мин. Параметры детектирования для детектора на диодной матрице: спектры снимали в интервале 190-367 нм, при количественном определении сигнал регистрировали при 254 нм. Параметры детектирования для флуоресцентного детектора: программирование по времени на максимумах возбуждения и испускания, ширина полосы возбуждения и излучения - 8 нм.

Определение проводили с использованием следующих стандартных веществ ПАУ: аценафтен, аценафтилен, антрацен, бенз(а)антрацен, бенз(а)пирен, бенз(в)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(g,h,i)перилен, дибенз(a,h)антрацен, индено(1,2,3-cd)пирен, пирен, флуорен, фенантрен, флуорантен, хризен (фирма «Supelco», США). В этот список включены канцерогенные ПАУ (бенз(а)пирен, бенз(в)флуорантен, бенз(g,h,i)перилен, индено(1,2,3-cd)пирен), неканцерогенные, но токсичные (флуорантен, бенз(к)флуорантен), остальные соединения отражают степень антропогенной загрязненности ПАУ природных объектов.

Идентификацию ПАУ проводили путем библиотечного поиска по физико-химическим характеристикам индивидуальных соединений с помощью программного средства «PolyView». Библиотека содержит спектральные параметры, абсолютные времена удерживания 16 приоритетных полициклических ароматических углеводородов. Все приоритетные ПАУ имеют характерные УФ-спектры, по которым с вероятностью более 95% идентифицировались соединения. Одновременное использование двух детекторов при анализе проб неизвестного состава исключает ошибки идентификации веществ. Обработку результатов измерений концентраций ПАУ выполняли с помощью программного средства «STAR chromatography workstation».

Извлечение ПАУ из отходов КХП проводили методом жидкостной экстракции в ультразвуковом поле. В качестве экстрагента использовали гексан.

Исследовано 12 образцов жидких и твердых отходов КХП: полимеры регенерации масла, фусы отделения обезвоживания смолы, фусы отделения конденсации смолы, кислая смолка, смесь смолы и масла биохимической очистки сточных вод, осадок биохимической очистки сточных вод, обезвоженный коксовый шлам, пыль коксовая, бой отработанной футеровки динасовый, бой отработанной футеровки шамотный, пековый осадок, кубовые остатки. Все исследованные образцы значительно отличаются как по суммарному содержанию ПАУ, так и относительному распределению бенз(а)пирена.

Из полученных результатов следует [164-167], что наибольшая концентрация бенз(а)пирена содержится в пробах полимеров, фусов отделения обезвоживания смолы, отходах биохимической очистки сточных вод, пековом осадке (таблица 2.12). Эти же образцы характеризуются наибольшим суммарным содержанием ПАУ и, следовательно, обладают наибольшей канцерогенностью. При рекомендациях об использовании полимеров, фусов и пекового осадка для улучшения показателей качества асфальтобетона в

дорожном строительстве [160, 161] необходимо учитывать комплексное воздействие ПАУ на окружающую среду.

Доля бенз(а)пирена в общей сумме идентифицированных ПАУ находится в интервале от отсутствия (в образцах коксовой пыли и кубовых остатках) до 16,6 % (бой отработанной футеровки динасовый).

Таблица 2.12 — Распределение ПАУ в отходах КХП

Наименование образца	Суммарное содержание ПАУ, мг/кг	Содержание бенз(а)пирена, мг/кг	Доля бенз(а)пирена в общей сумме ПАУ, %
1. Полимеры регенерации масла	132952,2	105,9	0,08
2. Фусы отделения обезвоживания смолы	6551,1	165,8	2,5
3. Фусы отделения конденсации смолы	3245,5	74,8	2,3
4. Кислая смолка	1144,7	25,1	2,2
5. Смесь смолы и масла биохимической очистки сточных вод	19504,0	232,5	1,2
6. Осадок биохимической очистки сточных вод	4,98	0,41	8,2
7. Обезвоженный коксовый шлам	0,772	0,077	10,0
8. Пыль коксовая	0,025	< 0,001	—
9. Бой отработанной футеровки динасовый	0,968	0,121	12,5
10. Бой отработанной футеровки шамотный	13,54	2,24	16,6
11. Пековый осадок	12100,0	1130,0	9,3
12. Кубовые остатки	460,0	< 0,001	—

Результаты изучения распределения индивидуальных ПАУ в образцах отходов КХП с наибольшим суммарным содержанием данных соединений представлены в таблице 2.13. В исследованных образцах присутствуют 14 приоритетных ПАУ, наибольшие значения получены для флуорена, флуорантена, пирена, антрацена, фенантрена. Эти уг-

леводороды являются преобладающими компонентами выбросов систем, связанных с пиролизом органического вещества [168]. В целом на долю трициклических (антрацена, аценафтена, аценафтилена, фенантрена, флуорена) и тетрациклических (пирена, флуорантена, бенз(а)антрацена, хризена) углеводородов приходится от 80,0 до 99,9 % от общей суммы ПАУ.

Таблица 2.13 — Содержание полициклических ароматических углеводородов в отходах коксохимического производства

Наименование показателя	Результаты испытания, мг/кг			
	Полимеры регенерации масла	Фусы отделения обезвоживания смолы	Пековый осадок	Смесь смолы и масла биохимической очистки сточных вод
Аценафтилен	999,3	0,100	< 0,006	< 0,006
Флуорен	52476,0	1437,7	300,0	6667,1
Аценафтен	7248,0	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Фенантрен	57152,0	2721,5	1850,0	7780,0
Антрацен	9273,0	426,0	550,0	1632,6
Флуорантен	3401,0	831,6	2400,0	1360,5
Пирен	1720,0	422,1	2390,0	746,3
Бенз(а)антрацен	259,0	190,8	1020,0	308,6
Хризен	245,7	184,0	1170,0	326,6
Бенз(а)пирен	105,9	165,8	1130,0	232,5
Дибенз(а,һ)антрацен	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Бенз(к)флуорантен	< 0,002	46,8	510,0	120,2
Бенз(в)флуорантен	70,5	82,8	780,0	173,9
Бенз(ɡ,һ,і)перилен	< 0,010	42,0	< 0,010	57,4
Индено(1,2,3-сd)пирен	< 0,010	< 0,010	< 0,010	98,3
Суммарное содержание ПАУ	132950,4	6551,1	12100,0	19504,0

Высококонденсированные ПАУ (бенз(а)пирен, дибенз(а,һ)антрацен, бенз(к)флуорантен, бенз(в)флуорантен, бенз(ɡ,һ,і)перилен, индено(1,2,3-сd)пирен), обладающие наибольшей канцерогенной активностью, являются наименее химически устойчивыми и быстро разрушаются под действием внешних факторов.

Для решения задач по поиску возможных источников загрязнения рассчитаны отношения концентраций приоритетных ПАУ. Данные представлены в таблице 2.14. Несмотря на то, что исследованные образцы существенно отличаются по суммарному содержанию ПАУ, соотношения концентраций для пар фенантрен/антрацен (2,2–7,4), флуорантен/пирен (0,7–2,9), бенз(а)антрацен/хризен (0,7–1,1) находятся в узком интервале значений и могут быть характеристикой загрязнения, связанного с влиянием коксохимического производства. Относительные оценки по бенз(а)пирену затруднены, так как он является химически неустойчивым соединением.

Таблица 2.14 — Соотношение концентраций ПАУ для отходов КХП

Номер образца*	Фенантрен/ антрацен	Флуорантен/ пирен	Бенз(а)антрацен/ хризен	Фенантрен/ бенз(а)пирен
1	6,2	2,0	1,0	540,0
2	6,4	2,0	1,0	16,4
3	3,3	2,7	1,1	11,9
4	3,1	2,9	0,9	14,2
5	4,8	1,8	1,0	33,5
6	2,2	1,3	0,9	1,1
7	5,7	1,0	0,8	0,9
9	7,3	1,0	0,8	0,2
10	7,4	0,7	0,7	0,4
11	3,4	1,0	0,9	1,6

* Наименование образца указано в таблице 2.12.

В работах [169-171] нами изучены состав и свойства сточных вод коксохимического производства и показано, что существует проблема повышения эффективности очистки сточных вод от нафталина и других полициклических ароматических углеводородов, а также совершенствования технологического и экологического контроля данных соединений в указанных объектах.

Приоритетные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) присутствуют в продуктах пиролиза угля: коксе, смоле, отходящих газах [65, 160]. Содержание ПАУ и бенз(а)пирена в продуктах коксования, твердых и жидких отходах, в газообразных выбросах в атмосферу широко изучено и продолжает изучаться [168], а сведения об исследовании стоков коксохимического производства крайне малочисленны и практи-

чески устарели, так как не соответствуют данным, полученным современными методами анализа.

В работе [169] определено содержание ПАУ в промышленных стоках отдельных цехов коксохимических производств, стоках, поступающих на биохимическую очистку, а также выполнена оценка эффективности биохимической очистки от канцерогенных веществ. Пробы сточных вод отбирали в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

Исследовано содержание бенз(а)пирена в конденсате коксового газа коксовых цехов, стоках смолоперерабатывающего цеха (СПЦ), бензольно-ректификационного цеха (БРЦ), цеха фталевого ангидрида (ЦФА), аммиачной воде цеха химического улавливания (ЦХ), фенольном сборнике биохимической установки (БХУ), в поступающей воде на БХУ и после биохимической очистки.

Определение концентраций ПАУ выполняли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, условия определения указаны в разделе 2.4. Извлечение ПАУ из сточных вод проводили методом жидкостной экстракции. В качестве экстрагента использовали гексан.

Результаты исследований состава сточных вод коксохимического производства представлены в таблице 2.15. Все 16 приоритетных ПАУ, идентифицированных в сточных водах, разделяются по степени канцерогенности [65]. Только пять компонентов – аценафтилен, фенантрен, флуорантен, пирен и бенз(б)флуорантен не относятся к канцерогенным веществам; пять компонентов – нафталин, флуорен, аценафтен, бенз(а)антрацен, индено(1,2,3-сd)пирен отнесены к слабым канцерогенам; три – антрацен, хризен, бенз(г, h, i)перилен относятся к веществам сомнительной канцерогенности и три – бенз(б)флуорантен, дибенз(а, h)антрацен и бенз(а)пирен представляют собой канцерогенные вещества. Наибольшей канцерогенной активностью обладают дибенз(а, h)антрацен и бенз(а)пирен, которые относятся к сильным канцерогенам. Эта градация, по-видимому, не окончательная, так как есть работа [172], где установлена относительная степень канцерогенной активности ряда веществ: бенз(а)пирен > антрацен > бенз(б)флуорантен. Антрацен в этом ряду занимает второе место и как канцероген включен бенз(к)флуорантен. Авторы работы [65] рассматривают антрацен как сомнительный канцероген или как углеводород с большим латентным периодом воздействия. В работах [173, 174] проведены оценки канцерогенных рисков выбросов в атмосферу и твердых отходов коксохимических производств.

Таблица 2.15 — Характеристика сточных вод коксохимического производства

Показатели	Содержание углеводов, мкг/дм ³								Степень очистки, %	Степень канце- рогенности*, [1]
	Сток цехов				амми- ачная вода	феноль- ный сборник	посту- пающая вода на БХУ	очищенная вода БХУ		
	КЦ	СПЦ	БРЦ	ЦФА						
Объем стоков, м³/сут	480	600	1320	240	2160	2640	4800	4800		
Анализ стоков										
Нафталин	6657,00	280,00	13563,00	1009,00	20000,10	14960,00	5190,00	0,10	99,99	+
Аценафтилен	79,00	73,80	1058,00	25,20	0,025	1111,00	384,00	0,025	99,99	-
Флуорен	3646,00	3981,00	2838,00	1370,00	0,025	1470,00	149,00	3,21	99,98	+
Аценафтен	570,00	614,00	981,00	265,00	0,025	540,00	101,00	0,025	97,30	+
Фенантрен	1112,00	1552,00	715,00	4240	13,70	728,00	83,30	1,12	98,66	-
Антрацен	206,00	282,00	109,00	80,40	0,004	98,10	5,70	0,25	95,61	±
Флуорантен	50,80	583,00	70,00	61,00	12,50	97,80	22,70	4,09	81,98	-
Пирен	29,20	306,00	32,10	48,00	23,50	80,30	27,60	1,64	94,06	-
Бенз(а)антрацен	4,78	121,00	4,82	216,20	0,11	7,15	3,65	0,15	95,89	+
Хризен	5,70	138,00	7,30	18,80	0,281	6,65	5,10	0,33	93,53	±
Бенз(а)пирен	3,14	94,60	4,93	13,80	0,004	2,62	0,70	0,24	65,71	+++
Бенз(к)флуорантен	0,19	44,30	2,18	5,70	0,004	1,36	0,54	0,11	79,63	-
Бенз(б)флуорантен	2,84	72,90	3,59	4,49	0,025	1,86	0,35	0,48	-137,14	++
Бенз(g,h,i)перилен	3,26	53,80	0,02	5,25	0,025	0,77	0,025	0,075	-300,00	±
Индено(1,2,3- cd)пирен	0,99	78,40	4,93	5,45	0,025	1,01	0,025	0,081	-324,00	+
Дибен- зо(а,h)антрацен	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	—	+++
Содержание ПАУ, мг/дм³	12,37	8,27	1939,00	3,55	20,05	19,11	5,94	0,012	99,80	
Содержание БП, г/сут	1,51	56,76	6,51	3,31	0,01	6,92	3,36	1,15		
Содержание ПАУ, г/сут	5938,04	4964,90	25599,95	852,56	43308,80	50441,54	28529,8 3	57,36		

* Здесь ± - сомнительный канцероген; + - слабый канцероген; +++ - сильный канцероген.

Содержание ПАУ в стоках коксохимических производств изменялось по цехам от 3,55 до 20,50 мг/дм³ в аммиачной воде (цех химического улавливания). Суммарные содержания ПАУ в фенольной и аммиачной воде были близки, но отличались по составу, наблюдалось также значительное содержание ПАУ в стоках БРЦ — до 13,39 мг/дм³. Значительное содержание ПАУ стоков определял нафталин. Состав ПАУ сточных вод по цехам представлен в таблице 2.16. Доля содержания нафталина в общей сумме ПАУ составляла от 3,38 до 99,74 %. Отмечалось значительное содержание нафталина в аммиачной воде, фенольном сборнике и, следовательно, в стоках, поступающих на БХУ (до 5190 мкг/дм³), что составило 87,2 % от всех ПАУ, поступающих на БХУ (см. таблицу 2.15). В основном доля неканцерогенных, слабой и сомнительной канцерогенности веществ в общей сумме ПАУ составляла 95,30—99,99 %, канцерогенных содержалось от 0,01 до 4,71 %. Отмечалось минимальное содержание канцерогенных ПАУ в аммиачной воде и максимальное — в стоках БРЦ, СПЦ и ЦФА. Максимальное содержание бенз(а)пирена, который следует считать в настоящее время индикатором канцерогенности, наблюдали в сточных водах СПЦ в количестве 94,60 мкг/дм³, или 56,76 г/сут, в аммиачной воде соответственно 0,004 мкг/дм³, или 0,01 г/сут. Во всех стоках содержание дибенз(а,h)антрацена, не менее канцерогенного вещества, чем бенз(а)пирен, составляло < 0,025 мкг/дм³. Данные, полученные по этому соединению, требуют дополнительных исследований.

Наблюдалась очистка от ПАУ в первичных отстойниках на 70 %, но не от бенз(а)пирена. Снижения содержания бенз(а)пирена в стоках, поступающих на очистку, достигали благодаря их разбавлению в два раза аммиачной водой. Максимальное содержание бенз(а)пирена отмечено в стоках СПЦ, а ПАУ — в аммиачной воде из-за повышенного содержания в ней нафталина.

Степень очистки непосредственно на БХУ от 11 неканцерогенных и слабой канцерогенности компонентов (нафталина, аценафтилена, флуорена, аценафтена, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, хризена, бенз(к)флуорантена) составляла 79,63—99,99 % (см. таблицу 2.15), от бенз(а)пирена — 65,71 %. Отмечалось увеличение содержания в биохимически очищенной воде бенз(б)флуорантена, бенз(г,h,i)перилена, индено(1,2,3-сd)пирена соответственно на 137, 300, 324 %.

Таблица 2.16 — Состав ПАУ сточных вод коксохимического производства

Показатели	Содержание углеводородов, мкг/дм ³							
	Сток цехов				аммиачная вода	фенольный сборник	поступающая вода на БХУ	очищенная вода БХУ
	КЦ	СПЦ	БРЦ	ЦФА				
Нафталин	53,76	3,38	69,95	28,40	99,74	78,28	87,23	0,83
Аценафтилен	0,64	0,89	5,45	0,71	0,00013	5,81	6,46	0,21
Флуорен	29,47	48,11	14,63	38,57	0,00013	7,69	2,00	26,86
Аценафтен	4,60	7,42	3,69	7,45	0,00013	2,83	1,70	0,21
Фенантрен	8,90	18,75	0,56	11,94	0,068	3,81	1,40	9,37
Антрацен	1,67	3,41	0,36	1,72	0,00002	0,51	0,096	2,09
Флуорантен	0,41	7,05	0,36	1,72	0,06	0,51	0,38	34,23
Пирен	0,24	3,70	0,17	1,35	0,121	0,42	0,46	13,72
Бенз(а)антрацен	0,04	1,46	0,025	6,08	0,00055	0,037	0,05	1,26
Хризен	0,0046	1,67	0,08	0,53	0,0014	0,035	0,085	2,21
Бенз(к)флуорантен	0,0015	0,54	0,011	0,16	0,00002	0,0028	0,009	0,92
Итого ПАУ: неканцерогенных, слабой и сомнительной канцерогенности, %	99,69	96,38	95,29	98,63	99,99	99,93	99,87	91,91
Прочие канцерогенные ПАУ, %	0,34	3,62	4,71	1,37	0,01	0,07	0,13	8,09

В биохимически очищенной воде наблюдали увеличение содержания веществ с молекулярной массой 252, 276 и молекулярной формулой $C_{20}H_{12}$, $C_{22}H_{12}$. Содержание бенз(а)пирена в стоках после БХУ составляло 0,24 мкг/дм³.

Таким образом, нами доказано, что в стоках коксохимических производств имеет место существенное превышение ПДК бенз(а)пирена. Следовательно, необходимо решить проблему повышения глубины очистки сточной воды от нафталина и других ПАУ, а также проводить постоянный контроль биохимически очищенных стоков на содержание бенз(а)пирена.

Выводы по главе 2

Разработана методика количественного определения 2,4,6-тринитротолуола в поверхностных, сточных водах и отходах с использованием газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ПРИЛОЖЕНИЕ А). В исследованных образцах дополнительно идентифицированы 2-амино-4,6-динитротолуол и 2,4-динитротолуол, которые можно отнести к продуктам метаболизма ТНТ.

Изучено распределение 2,4,6-тринитротолуола в образцах сточных вод и отходов горных предприятий. Показано, что высокие концентрации ТНТ содержатся в пробах сточных вод при подземной добыче железных руд. Установлено присутствие данного соединения в поверхностных водах.

Разработанная методика и полученные в данной работе результаты позволяют ввести количественное определение ТНТ и его метаболитов в программы мониторинга поверхностных и сточных вод, отходов в районах действия горнодобывающих предприятий Кемеровской области и РФ.

Показано, что содержание фенантрена в почвах напрямую связано со степенью техногенной нагрузки на территорию. Фенантрен служит удобным маркером для изучения степени загрязненности территорий соединениями класса ПАУ, поскольку обладает наибольшей химической устойчивостью во внешней среде. Таким образом, методический подход к определению степени техногенной нагрузки на территорию с учетом концентрации фенантрена в почвах, должен включать определение уровня концентраций данного соединения на фоновой территории, не испытывающей техногенного влияния и сравнения с содержанием фенантрена на исследуемой площадке. Величина крат-

ности превышения фонового значения концентрации фенантрена в почвах характеризует уровень техногенной нагрузки на территорию.

Изучено распределение ПАУ в 12 образцах жидких и твердых отходов КХП. Показано, что наибольшая концентрация бенз(а)пирена содержится в пробах полимеров, фусов отделения обезвоживания смолы, отходах биохимической очистки сточных вод, пековом осадке. Эти же образцы характеризуются и наибольшим суммарным содержанием ПАУ. Доля бенз(а)пирена в общей сумме идентифицированных ПАУ находится в интервале от отсутствия до 16,6 %. Определены отношения концентраций для ПАУ фенантрен/антрацен, флуорантен/пирен, бенз(а)антрацен/хризен, которые находятся в узком интервале значений и могут являться характеристикой загрязнения, связанного с влиянием коксохимического производства.

При исследовании сточных вод коксохимического производства показано, что содержание ПАУ в них находится в диапазоне от 3,55 до 20,50 мг/дм³. Доля содержания нафталина в общей сумме ПАУ составляла от 3,38 до 99,74 %. Установлено, что степень очистки сточных вод коксохимического производства от бенз(а)пирена на биохимической установке составляет 65,71 %, концентрация бенз(а)пирена в сточных водах – 0,24 мг/дм³. Таким образом, сточные воды коксохимического производства являются источником поступления токсичных ПАУ в окружающую среду и, следовательно, необходимо решить проблему повышения глубины очистки сточной воды от нафталина и других ПАУ, а также проводить постоянный контроль биохимически очищенных стоков на содержание бенз(а)пирена.

Показано, что золошлаковые отходы могут содержать ПАУ, в том числе и канцерогенный бенз(а)пирен в количествах, превышающих ПДК для почв.

Научно обоснованный перечень токсичных органических веществ, поступающих в окружающую среду при функционировании предприятий по добыче и переработке углей должен включать, в том числе, определение полициклических ароматических углеводородов, 2,4,6-тринитротолуола и его метаболитов.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛОВЫХ, ПОДВИЖНЫХ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ТВЕРДЫХ ОТХОДАХ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ

3.1. Обоснование и выбор методов для комплексной оценки токсичности отходов добычи и переработки углей

Задачами исследования отходов являются: максимальная идентификация качественного и количественного состава отходов; выделение приоритетных компонентов отходов, определяющих его токсичность; ориентировочное прогнозирование возможности и наиболее вероятных путей негативного воздействия отходов на окружающую среду и человека; расчет (определение) ориентировочного класса опасности отходов; оценка возможности извлечения ценных компонентов и разработка технологических схем переработки отходов.

Для оценки токсичности промышленных отходов используются различные химические, физико-химические и биологические методы исследования (рисунок 3.1). Каждая группа методов имеет свои достоинства и недостатки. Применимость какого-либо одного или группы методов для исследований конкретного вида отходов определяется составом пробы и задачами исследования. Большинство промышленных отходов являются сложными объектами для химического анализа, поэтому часто возникает необходимость в дополнительном проведении работ с целью оптимизации существующих аналитических методик.

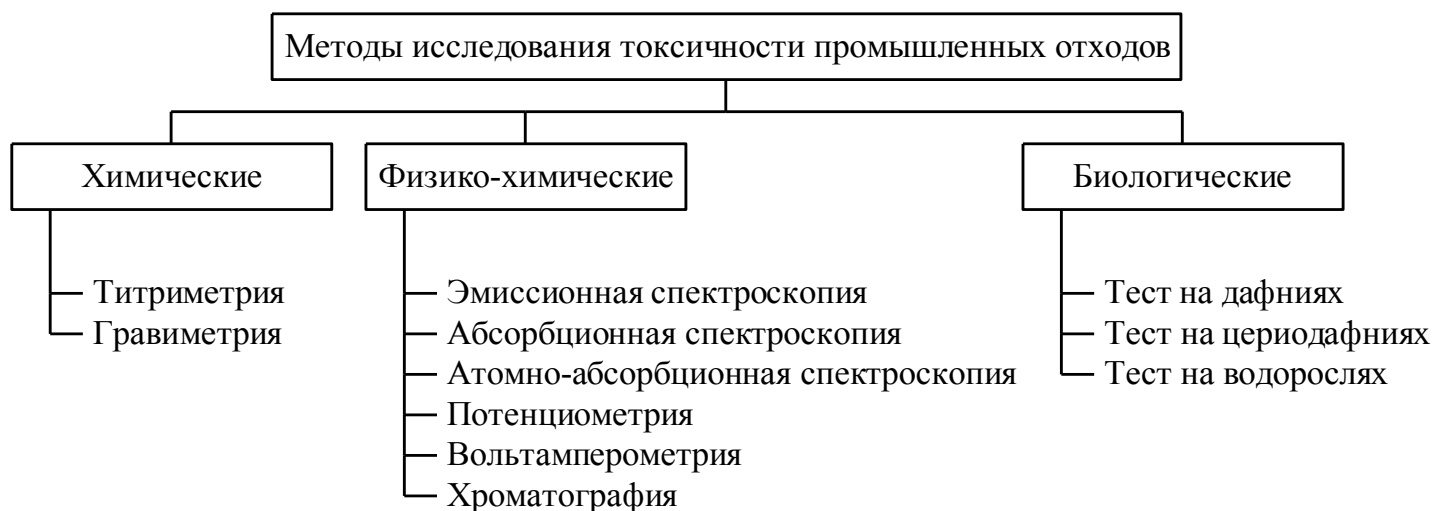


Рисунок 3.1 — Методы исследования токсичности промышленных отходов

Химические и физико-химические исследования промышленных отходов включают определения широкого перечня приоритетных органических загрязнителей и токсичных неорганических соединений. Достоинством этой группы методов является большая информативность, что позволяет идентифицировать токсичные соединения в отходах. Эти методы обладают большей экспрессностью. Недостатками является высокая стоимость оборудования, затраты на расходные материалы и реактивы, высокие требования к квалификации персонала.

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям биологического действия различных загрязнителей. Для этого используется большое число различных тест-объектов – от бактерий до млекопитающих. Одним из достоинств методов биотестирования является выявление токсичных веществ, большинство из которых не нормируется существующими стандартами, однако обладает способностью вызывать разнообразные токсические, цитотоксические, генотоксические или мутагенные эффекты. Кроме того, в данных методах не используется дорогостоящее аналитическое оборудование, расходные материалы и реактивы.

Объективность оценки параметров токсичности отходов ограничивается чувствительностью тест-объектов. К недостаткам биологического метода относится также продолжительность эксперимента по определению хронического токсического действия исследуемой водной вытяжки отхода на дафний (до 24 суток) и необходимость дополнительного использования физико-химических исследований в случае токсичных отходов. Методы биотестирования достаточно чувствительные, относительно недорогие, но главное, они учитывают степень комплексного воздействия всех загрязняющих веществ

исследуемой пробы, дают интегральную оценку. Однако применимость данной методики ограничивается исследованием отходов 4-5 классов опасности.

Таким образом, выбор метода оценки токсичности промышленных отходов определяется составом пробы и задачами исследования. Например, для твердых минеральных отходов добычи и переработки углей (вскрышных и вмещающих пород, пород углеобогащения, золошлаков от сжигания углей) может быть применен метод биотестирования. Данные виды отходов, при условии, если они не загрязнены дополнительно какими-либо токсичными веществами, относятся, как правило, к 4-5 классам опасности. Однако, для планирования долговременных природоохранных мероприятий в местах складирования таких отходов, необходима дополнительная аналитическая информация о приоритетных загрязняющих веществах, поступающих в окружающую среду при процессах выщелачивания отходов. В этом случае необходимо выполнять исследования по определению валовых содержаний токсичных элементов и соединений, их подвижных и водорастворимых форм. Примеры таких исследований для групп минеральных отходов добычи и переработки углей приведены в последующих разделах данной главы.

3.2. Определение содержания токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах угольных месторождений Кемеровской области

Отходы при добыче полезных ископаемых создают серьезные геоэкологические проблемы на территории Кемеровской области. Так в 2013 г. на территории Кемеровской области образовалось 2661,281 млн т отходов производства и потребления, из них 2593,780 млн т (97,46 %) приходится на отходы, образованные при добыче угля и горючих сланцев [175].

Добыча 1 т угля сопровождается выдачей на поверхность 0,1-0,35 т шахтной породы и от 1,5 до 10 т вскрышной породы [176]. В настоящее время в отвалах горнодобывающих предприятий, расположенных на территории России, накопилось не менее 12 млрд т вскрышных и вмещающих пород [176], которые содержат в своем составе широкий перечень минералов различного состава. Современные технологии позволяют использовать лишь небольшую часть извлекаемой массы горных пород, а все остальное накапливается в виде отходов. Поэтому актуальной является задача изучения состава углеотходов для оценки их токсичности и определения перечня приоритетных элементов, подлежащих экологическому мониторингу на территориях складирования.

При оценке токсичности вскрышных и вмещающих пород наибольшее внимание уделяется изучению данного вида отходов при добыче руд черных, цветных и благородных металлов [177, 178], сырья для химической промышленности [179]. Процессы выщелачивания данных пород приводят к существенному снижению pH дренажных вод и увеличению в них концентрации токсичных элементов. Изучение вскрышных и вмещающих пород при угледобыче связано с оценками их применимости для целей рекультивации нарушенных земель [180, 181], исследованиями уровней загрязнения токсичными элементами поверхностных и подземных вод [182, 183], почв [184, 185], растительности [186-189].

Токсичные элементы являются приоритетными загрязнителями, наблюдение за которыми обязательно во всех средах. К ним относят более 40 элементов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi и др. По классификации Н. Реймерса [190], тяжелыми металлами следует считать металлы с плотностью более 8 г/см³: Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg. В прикладных работах к их числу чаще всего добавляют Pt, Ag, W, Fe, Au, Mn. В России в настоящее время принята следующая классификация элементов по степени токсичности для почв [191, 192]: 1 класс – вещества высоко опасные (Hg, As, Se, Cd, Pb, Zn); 2 класс – вещества умеренно опасные (Cr, Co, Mo, Ni, Cu, Sb); 3 класс – вещества мало опасные (Ba, V, W, Mn, Sr).

Полный комплекс исследований по оценке токсичности вскрышных и вмещающих пород включает также определение основного компонентного состава, расчет класса опасности отходов, определение их биотоксичности.

Цель данного раздела работы состояла в определении содержания токсичных элементов в валовых, подвижных и водорастворимых формах во вскрышных и вмещающих породах шахт и разрезов Кемеровской области и оценке степени их воздействия на окружающую среду.

Объектами исследования являлись вскрышные (60 проб) и вмещающие породы (52 пробы), образованные при добыче угля на территории Кемеровской области. Отбор проб минеральных отходов производился в соответствии с нормативным документом [193], который устанавливает общие требования к отбору представительной пробы минеральных отходов.

Концентрации элементов в валовых, подвижных и водорастворимых формах определялись следующими методами анализа: атомно-эмиссионным с индуктивно-

связанной плазмой (Liberty Series II, (“Varian” США), iCAP 6300 Duo (“Thermo Scientific” Англия)); атомно-абсорбционным с электротермической атомизацией (SpectrAA-640z, (“Varian”, США)); атомно-абсорбционным «холодного пара» (Hg) (Mercury analyser M-6000A, (CETAC technologies inc., США)) по аттестованным методикам [194-198]. Пробоподготовка для определения валового содержания элементов в пробах отходов осуществлялась в герметичных пластиковых емкостях с разложением в смеси азотной и соляной кислот с использованием нагревательной платформы HotBlock (“Environmental Express”, Англия). Определение подвижных форм металлов проводилось после выдерживания исследуемой пробы в течение 24 часов в ацетатно-аммонийном буферном растворе с pH 4,80 при комнатной температуре. Перед определением элементов в воде проба подвергалась фильтрации, консервированию азотной кислотой и концентрированию упариванием.

Диапазоны содержания валовых форм токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 — Диапазоны содержания валовых форм токсичных элементов (мг/кг) во вскрышных и вмещающих породах угольных предприятий Кузбасса

Наименование показателя	Виды отходов		ПДК для почвы с учетом фона [199, 200], ОДК* [201], мг/кг
	Вскрышные породы (n=60)	Вмещающие породы (n=52)	
Ванадий	33,6-145,6	30,0-145,6	150,0
Медь	14,2-52,0	9,8-38,4	33/66/132*
Хром	21,6-171,2	20,0-123,3	-
Свинец	10,0-51,7	2,0-22,6	32/65/130*
Никель	16,0-56,4	19,4-56,0	20/40/80*
Кадмий	0,4-0,8	0,4-2,0	0,5/1,0/2,0*
Цинк	46,0-137,6	8,4-68,2	55/110/220*
Ртуть	<0,01-1,5	<0,01-7,1	2,1
Сурьма	<1,0-5,0	<1,0-6,5	4,5
Кобальт	7,9-15,2	5,2-7,2	-
Марганец	304,0-1334,0	78,6-994,4	1500,0
Молибден	4,0-6,0	4,0-10,0	-
Мышьяк	3,6-12,1	4,8-18,2	2/5/10*

* Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ для различных групп почв: песчаных и супесчаных, кислых суглинистых и глинистых ($\text{pH KCl} < 5,5$) и близких к нейтральным и нейтральным ($\text{pH KCl} > 5,5$).

Из результатов исследований следует, что концентрации валовых форм нормируемых токсичных элементов (ванадия, меди, свинца, никеля, кадмия, цинка, марганца) не превышают ПДК и ОДК для почв, относящихся к кислым суглинистым и глинистым и близким к нейтральным и нейтральным.

Сравнение произведено именно с этими величинами ОДК, поскольку в структуре почвенного покрова Кемеровской области преобладают подзолистые, дерново-подзолистые, серые лесные почвы, черноземы и др. с кислой реакцией среды и почвы близкие к нейтральной и с нейтральной средой [202]. Группа песчаных и супесчаных почв, обладающих наименьшей устойчивостью к загрязнению химическими веществами, для Кемеровской области не характерна.

Часть вмещающих пород содержит в количествах, превышающих ПДК для валовых форм, ртуть (3,4 ПДК), сурьму (1,4 ПДК), мышьяк (1,2-1,8 ПДК). Данные элементы являются углефильными [176] и содержатся в большей степени в органической части вскрышных и вмещающих пород, доля углерода в которых доходит до 30 % и более.

Значение предельно допустимой концентрации содержания валового хрома в почвах в России не установлено. Однако в ряде зарубежных стран содержание хрома в почвах нормируется и составляет в Дании – 50 мг/кг, Швейцарии – 75 мг/кг, Германии, Нидерландах, Польше – 100 мг/кг, в США – 240 мг/кг, при этом кларк хрома в почвах мира по Боуену (1979 г.) составляет 70 мг/кг [203]. Таким образом, недостатки отечественной системы нормирования не позволяют однозначно оценить степень загрязнения хромом вскрышных и вмещающих пород угледобычи. Однако, если использовать рекомендованную автором [203] величину валовой ПДК для хрома в почвах на уровне 90 мг/кг, то максимальное превышение данного элемента в породах угледобычи составит 1,4-1,9 раза. Таким образом, данный элемент должен быть включен в программы мониторинга объектов окружающей среды на территориях складирования вскрышных и вмещающих пород угледобычи. Определение валового содержания кобальта и молибдена, ПДК валовых форм которых также не установлено, было выполнено для оценки степени их перехода в подвижные и водорастворимые формы. Водорастворимые формы элементов определяют способность токсичных элементов переходить в воду, способствуя загряз-

нению поверхностных и подземных вод. Подвижные формы элементов переходят в почвенные растворы и усваиваются растениями. Валовое содержание является фактором емкости, отражающим в первую очередь потенциальную опасность загрязнения, но не отражает степени доступности тяжелых металлов для растений и степени миграции их в водную среду. Диапазоны содержания подвижных форм токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 — Диапазоны содержания подвижных форм токсичных элементов (мг/кг) во вскрышных и вмещающих породах угольных предприятий Кузбасса

Наименование показателя	Виды отходов		ПДК для почвы с учетом фона [199, 200], мг/кг
	Вскрышные породы (n=60)	Вмещающие породы (n=52)	
Медь	3,0-17,2	3,0-23,8	3,0
Никель	5,0-13,6	7,3-21,0	4,0
Цинк	19,0-82,4	6,1-49,9	23,0
Свинец	10,0-51,7	2,0-22,6	6,0
Марганец	31,0-539,0	26,0-510,8	60-140
Хром	<2,0-4,5	<2,0-5,4	6,0
Молибден	0,2-1,2	<0,05-1,8	-
Кобальт	0,08-0,1	0,08-0,12	5,0

Максимальное превышение ПДК подвижных форм элементов во вскрышных породах в соответствие с [201] представлено на рисунке 3.2.

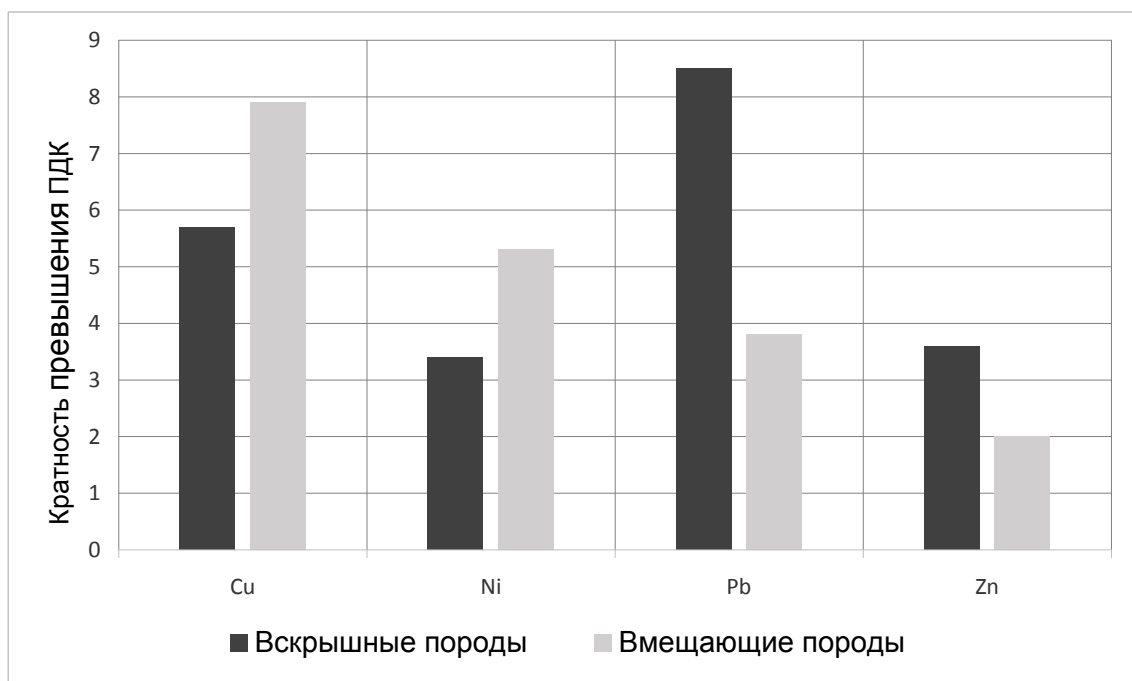


Рисунок 3.2 — Максимальное превышение ПДК подвижных форм токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах

Видно, что максимальное превышение ПДК подвижных форм элементов во вскрышных породах наблюдается для Cu (5,7 ПДК), Ni (3,4 ПДК), Zn (3,6 ПДК) и Pb (8,5 ПДК). Максимальные концентрации подвижных форм тяжелых металлов во вмещающих породах превышают ПДК для Cu (7,9 ПДК), Ni (5,3 ПДК), Zn (2 ПДК) и Pb (3,8 ПДК). Концентрации подвижных форм кобальта и хрома во вскрышных и вмещающих породах не превышают ПДК, величина подвижной формы молибдена в почвах не нормируется.

Концентрации подвижных форм марганца во вскрышных и вмещающих породах находятся в широких диапазонах – от 26,0 до 539,0 мг/кг. Нормирование содержания подвижных форм марганца зависит от типа почв и pH водной вытяжки и варьируется в диапазоне от 60 до 140 мг/кг. Многократное превышение ПДК для подвижных форм марганца в отходах угледобычи предполагает безусловное включение данного элемента в программу оценки токсичности данного вида отходов. Так авторами [183] было установлено загрязнение подземных вод марганцем и железом на территориях складирования вскрышных пород угледобычи, а в работе [187] отмечено накопление данного элемента растительностью, произрастающей на почвах, образованных пустой шахтной породой. Авторами [188, 189] при изучении отвалов вскрышных пород на угольных пред-

приятиях Индии установлены высокие коэффициенты биоаккумуляции железа, цинка, хрома в различных видах растений, используемых при рекультивации горных отвалов.

Диапазоны содержания водорастворимых форм токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах приведены в таблице 3.3. Так как водная вытяжка выполнена из соотношения твердое вещество: жидкость (1:1), численно содержание водорастворимых форм элементов в мг/кг равно величине в мг/дм³.

Максимальные концентрации водорастворимых форм токсичных элементов во вскрышных породах превышают ПДК для воды рыбохозяйственных водоемов [204] для V – до 85 ПДК, Cu – до 80 ПДК, Mo – до 125 ПДК, As – до 21 ПДК, Ni – до 3 ПДК и Zn – до 50 ПДК, Pb – до 3 ПДК, Mn – до 20 ПДК, Cr – до 5 ПДК.

Таблица 3.3 — Диапазоны содержания водорастворимых форм токсичных элементов (мг/кг) во вскрышных и вмещающих породах угольных предприятий Кузбасса

Наименование показателя	Виды отходов		ПДК [204], мг/дм ³
	Вскрышные породы (n=60)	Вмещающие породы (n=52)	
Ванадий	<0,0005-0,085	<0,0005-0,02	0,001
Кадмий	<0,0005-0,0026	<0,0005	0,01
Кобальт	<0,0002-0,0015	<0,0002-0,010	0,01
Сурьма	<0,0005-0,015	<0,0005-0,015	0,05
Медь	<0,001-0,08	<0,001-0,20	0,001
Молибден	<0,001-0,15	<0,001-0,39	0,001
Никель	<0,0002-0,028	<0,0002-0,03	0,01
Мышьяк	<0,005-0,13	<0,005-0,01	0,05
Свинец	<0,0002-0,02	<0,0002-0,0009	0,006
Ртуть	<0,00001	<0,00001-0,0002	0,00001
Марганец	<0,005-0,20	<0,005-0,23	0,01
Хром	<0,005-0,10	<0,005-0,055	0,02
Цинк	<0,005-0,51	<0,005-0,23	0,01

Аналогичное распределение наблюдается по этим же элементам и для вмещающих пород по V (20 ПДК), Cu (200 ПДК), Mo (325 ПДК), Ni (3 ПДК) и Zn (20 ПДК), Mn – (23 ПДК), Cr – (3 ПДК) (рисунок 3.3).

Кадмий, кобальт, сурьма в водорастворимых формах во вскрышных породах не проявляются. Водорастворимая форма ртути во вскрышных породах не обнаруживается, а во вмещающих – ее максимальная концентрация достигает 20 ПДК.

Таким образом, по величине кратности превышения показателей для водорастворимых форм токсичных элементов может быть предложен следующий ряд: $Mo > Cu > V > Zn > Mn > As > Cr > Ni > Pb$.

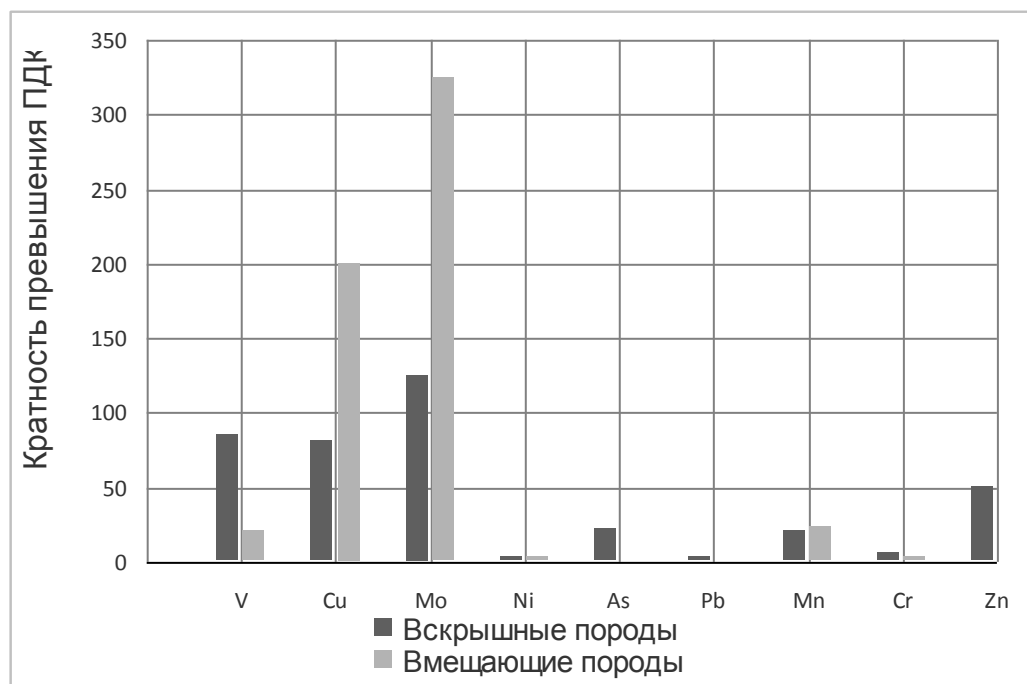


Рисунок 3.3 — Максимальное превышение ПДК водорастворимых форм токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах

По данному разделу работы могут быть сделаны следующие выводы [205, 206]:

1. Вскрышные и вмещающие породы угольных месторождений Кемеровской области содержат валовые формы токсичных элементов (V, Cu, Pb, Ni, Cd, Zn, Mn) в количествах, не превышающих нормируемые показатели для основных типов почв, характерных для региона. Для вмещающих пород характерно максимальное валовое содержание ртути (7,1 мг/кг), сурьмы (6,5 мг/кг), мышьяка (18,2 мг/кг), которые являются углефильными элементами и содержатся в большей степени в их органической части. Концентрация валовой формы хрома в отходах угледобычи находится в диапазоне от

20,0 до 171,2 мг/кг, однако содержание данной формы элемента в почвах в РФ не нормируется.

2. Максимальное содержание подвижных форм элементов наблюдается для меди (23,8 мг/кг), никеля (21,0 мг/кг), цинка (82,4 мг/кг) и свинца (51,7 мг/кг). Концентрация подвижных форм марганца во вскрышных и вмещающих породах варьируется в широких диапазонах – от 26,0 до 539,0 мг/кг. Концентрации подвижных форм кобальта и хрома во вскрышных и вмещающих породах не превышают ПДК.

3. В водных вытяжках вскрышных и вмещающих пород обнаружены следующие элементы: Mo, Cu, V, Zn, Mn, As, Cr, Ni, Pb. Кадмий, кобальт, сурьма в водорастворимых формах данных отходов не проявляются. Вскрышные и вмещающие породы содержат хром в валовой форме, в подвижную форму он переходит незначительно, а в водной вытяжке содержание хрома превышает ПДК в 3-5 раз.

4. Загрязнение водных объектов Кемеровской области такими тяжелыми металлами, как V, Cu, Mo, Ni, As, Mn, Cr, Zn происходит, в том числе, за счет вымывания при фильтрации природных водных потоков через массы вскрышных и вмещающих пород.

3.3. Определение содержания токсичных элементов и соединений в золошлаковых отходах от сжигания углей Кузнецкого угольного бассейна

3.3.1. Изучение распределения макро- и микрокомпонентов в золошлаковых отходах от сжигания Кузбасских углей

Предприятия теплоэнергетической отрасли Кузбасса (ТЭС, ГРЭС, котельные) оказывают существенное влияние на загрязнение окружающей среды региона. Так в 2014 г. предприятиями отрасли выброшено в атмосферный воздух 217,68 тыс. т загрязняющих веществ, что составляет 16,3 % от общих выбросов стационарных источников промышленных предприятий области [207]. Другой серьезной проблемой угольной электрогенерации является образование золошлаковых отходов, которых в 2014 г. было произведено 2283,25 тыс. тонн, из которых использовано только 96,45 тыс. тонн (4,22 %). Всего же накопленный за годы работы запас золошлаковых отходов превышает 88.8 миллиона тонн [208]. Проблема осложняется ограниченным объемом золоотвалов и необходимостью их расширения, что приводит к отчуждению земельных ресурсов и их загрязнению. Однако золошлаковые отходы являются ценным техногенным сырьем и могут быть использованы в производстве цемента и других строительных материалов, дорожном строительстве [176, 209]. В работе [210] выполнены исследования и обоснована возможность применения золошлаковых отходов от сжигания углей Канско-

Ачинского угольного бассейна для рекультивации горных выработок угольных карьеров. В то же время авторами было отмечено, что содержание таких металлов как стронций, барий, медь и цинк увеличивается при смешивании отвальных пород с золошлаками. На сегодняшний день законодательно для рекультивации горных выработок допустимо использовать только вскрышные и вмещающие породы, а также металлургические шлаки IV и V классов опасности [211]. В работе [212] авторы показали, что золошлаки, образующиеся при сжигании каа-хемских углей, с размерами частиц менее 50 мкм обогащены такими элементами как барий, хром, медь, железо, цинк, что обуславливает поступление в окружающую среду этих металлов при пылении золоотвалов.

Таким образом, для эффективного и экологически безопасного использования золошлаковых отходов необходимы данные об их химическом составе, содержании токсичных элементов и их способности к выщелачиванию. Ранее нами было показано, что золошлаковые отходы от сжигания Кузбасских углей при контакте с водой являются источником токсичных элементов (ванадия, молибдена, мышьяка, никеля, цинка, марганца и хрома) в грунтовых водах на территории золошлаковых отвалов и вблизи расположенных природных водоисточниках, установлена значительная миграция подвижных форм тяжелых металлов (медь, никель, цинк, свинец) от золошлакоотвалов в почву, несмотря на низкие концентрации никеля и цинка в валовой форме [213].

Цель данного раздела работы – изучение распределения макро- и микрокомпонентов в золошлаковых отходах от сжигания Кузбасских углей для безопасного их использования в технологиях переработки и захоронения.

Объектами изучения являлись 59 проб золошлаковых отходов (ЗШО), исследованных в период с 2010 по 2014 год в ОАО «ЗСИЦентр».

Отбор проб золошлаковых отходов производился в соответствии с нормативным документом [193], который устанавливает общие требования к отбору представительной пробы минеральных отходов.

Концентрации элементов в пробах определялись методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (Liberty Series II, (“Varian” США), iCAP 6300 Duo (“Thermo Scientific” Англия)) по аттестованным методикам [194, 195]. Пробоподготовка для определения валового содержания элементов в пробах золошлаковых отходов осуществлялась в герметичных пластиковых емкостях для разложения в смеси азотной и соляной кислот с использованием нагревательной платформы HotBlock (“En-

vironmental Express”, Англия). Определение подвижных форм металлов проводилось после выдерживания исследуемой пробы в течение 24 часов в ацетатно-аммонийном буферном растворе с pH 4,80 при комнатной температуре.

Содержание бенз(а)пирена в пробах определялось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония) по [152], фенола – методом хромато-масс-спектрометрии на приборе SCION SQ Select (Bruker, США) по [214]. Метод гравиметрии был применен для определения концентрации нефтепродуктов [215] и влаги [216]. Метод фотометрии использовался для измерений массовой доли формальдегида [217] и СПАВ [218]. Концентрации нитратов определялись потенциометрическим методом [219]. Содержание углерода в пробах ЗШО определялось на элементном анализаторе ELTRA CHS 580 (Eltra GmbH, Германия) по ГОСТ Р 54244-2010 [220].

В пробах ЗШО определено содержание токсичных элементов, токсичных соединений, оксидов золообразующих элементов, углерода и влаги. Для изучения распределения токсичных элементов в ЗШО был выбран перечень показателей, содержание которых нормируется в объектах окружающей среды [192]. Кроме того, выполнено определение бенз(а)пирена, фенола, формальдегида, углерода, которые могут присутствовать в золошлаковых отходах при неполном их озолении. В программу исследований было включено также определение нефтепродуктов, СПАВ, которые могут загрязнять ЗШО в местах их складирования, а также определение концентрации нитратов.

В таблице 3.4 представлены диапазоны валового содержания токсичных элементов, токсичных соединений и оксидов золообразующих элементов в золошлаковых отходах от сжигания углей Кузбасса.

Таблица 3.4 — Валовое содержание токсичных элементов, токсичных соединений, оксидов золообразующих элементов в золошлаковых отходах от сжигания углей Кузбасса

Наименование показателя	Диапазоны содержания	Среднее содержание
<i>Токсичные элементы, мг/кг</i>		
Кадмий	0,05 – 0,40	0,32
Свинец	4,07 – 310,0	94,89
Ванадий	7,13 – 179,27	57,35
Ртуть	0,1 – 9,0	0,47
Мышьяк	0,5 – 44,0	5,07

Окончание таблицы 3.4

Наименование показателя	Диапазоны содержания	Среднее содержание
Хром	5,50 – 150,68	55,36
Марганец	292,20 – 6585,15	1361,01
Сурьма	0,17 – 5,82	1,55
Сера общая	100,0 – 10700,0	1675,9
Медь	6,55 – 66,27	20,87
Цинк	8,0 – 180,0	29,58
Никель	7,67 – 44,61	25,92
Олово	1,00 – 6,00	3,25
Кобальт	2,83 – 13,54	7,44
Молибден	4,00 – 7,00	4,50
<i>Токсичные соединения, мг/кг</i>		
Бенз(а)пирен	0,001 – 0,1	0,0036
Нефтепродукты	20,0 – 5000,0	167,80
Нитраты	1,18 – 468,0	23,56
Формальдегид	0,05 – 6,76	1,02
Фенолы	0,01 – 0,05	0,011
СПАВ	0,2 – 10,47	0,87
<i>Оксиды золообразующих элементов, %</i>		
Оксид алюминия	1,25 – 19,98	13,77
Диоксид кремния	4,39 – 59,78	34,33
Триоксид железа	1,09 – 18,86	5,29
Диоксид титана	0,037 – 1,49	0,55
Оксид марганца	0,014 – 0,29	0,10
Оксид кальция	0,30 – 16,20	3,89
Оксид магния	0,17 – 8,13	2,14
Оксид калия	0,14 – 2,64	1,08
Оксид натрия	0,03 – 2,79	0,72
Триоксид серы	0,1 – 0,25	0,12
Оксид фосфора	0,01 – 1,24	0,22
<i>Прочие, %</i>		
Углерод	6,0 – 82,0	33,41
Влага	0,01 – 56,0	4,67

Анализ среднего содержания компонентного состава золошлаков позволяет сделать следующие выводы:

- среди токсичных элементов наибольшая доля приходится на серу и марганец, которые составляют в среднем 53,8 % и 37,6 % от общего содержания токсичных элементов соответственно;
- основными оксидами золообразующих элементов являются диоксид кремния (55,2 % элементов данной группы), оксид алюминия (22,13 %) и оксид железа (8,5 %);
- остаточное содержание углерода (так называемый «недожег») изменяется в широких пределах и в среднем составляет значительную величину – 33,41 %;
- средняя концентрация нефтепродуктов в ЗШО составляет величину 167,8 мг/кг;
- в золошлаках обнаруживаются нитраты, концентрация которых варьируется в широком диапазоне концентраций – от 1,18 до 468,0 мг/кг;
- формальдегид, фенолы, СПАВ содержатся в незначительных количествах и являются нехарактерными загрязнителями для данного вида отходов;
- среднее содержание бенз(а)пирена (0,0036 мг/кг) почти на порядок величины меньше значения ПДК для почв (0,02 мг/кг).

Таким образом, золошлаки от сжигания углей Кузбасса следует, прежде всего, рассматривать как источник поступления токсичных элементов (Mn, S, As, Cr, Cu, Zn, Ni и др.) в окружающую среду. Актуальным является также мониторинг нитратов в объектах окружающей среды на территориях складирования ЗШО. Авторами работы [211] также было показано превышения ПДК по нитратам в 3-10 раз в грунтовых водах на территории Кызылского золоотвала. Остаточный углерод в ЗШО является ценным компонентом, который можно выделять различными методами обогащения [221], что снизит нагрузку на окружающую среду и уменьшит риск самовозгорания на полигонах складирования.

Результаты статистической обработки [222, 223] массива значений валового содержания токсичных элементов и соединений золошлаков (в мг/кг) представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 — Основные статистические характеристики массива значений валового содержания токсичных элементов и соединений, выявленные в результате обработки серии проб золошлаковых отходов (мг/кг)

Элемент	\bar{x}	ПДК	$s_{\bar{x}}$	Me	Mo	σ	D	E_k	A_s
<i>Токсичные элементы</i>									
Кадмий	0,33	1	0,018	0,4	0,4	0,14	0,019	0,32	-1,52
Свинец	94,9	32	53,05	21	8	407,45	166019,2	53,47	7,2
Ванадий	57,36	150	4,35	50,4	22,4	33,17	1099,95	1,44	0,9
Ртуть	0,48	2,1	0,16	0,2	0,2	1,25	1,57	38,75	5,96
Мышьяк	5,07	2,0	0,91	2,08	1	6,95	48,24	18,8	3,52
Хром	55,36	90	4,44	45,36	20	33,23	1104,22	-0,17	0,66
Марганец	1361,01	1500	178,73	957	920	1276,36	1629091	7,23	2,58
Сурьма	1,55	4,5	0,14	1,05	1	0,98	0,96	7,79	2,44
Сера общая	1657,95	160	353,96	1450	1500	2347,88	5512530,81	8,24	2,79
Медь	20,87	55	3,12	18	-	13,6	185,08	6,69	2,31
Цинк	29,58	110	9,36	16,5	-	39,73	1578,52	14,36	3,66
Никель	25,92	85	3,31	27,36	8	13,23	174,94	-1,49	-0,24
Олово	3,25	4,5	1,31	3	1	2,63	6,92	-5,29	0,12
Кобальт	7,44	-	0,94	6,43	5	3,25	10,54	-0,36	0,66
Молибден	4,5	-	0,38	4	4	1,07	1,14	5,47	2,34

Окончание таблицы 3.5

Элемент	\bar{x}	ПДК	$s_{\bar{x}}$	Me	Mo	σ	D	E_k	A_s
<i>Токсичные соединения</i>									
Бенз[а]пирен	0,004	0,02	0,002	0,001	0,001	0,014	0,0002	44,6	6,46
Нефтепродукты	167,8	-	142,12	4,62	0,02	864,51	747378,4	26,46	4,92
Нитраты	23,56	130,0	9,89	2,6	2,5	69,96	4893,89	34,31	5,54
СПАВ	0,87	-	0,36	0,02	0,02	2,3	5,3	11,49	3,4
Фенол	0,01	-	0,003	0,0005	0,0005	0,02	0,0004	0,23	1,48
Формальдегид	1,01	7,0	0,25	0,35	0,025	1,68	2,83	4,55	2,19

Примечание — Под заголовками таблицы 3.5 следует понимать: \bar{x} – выборочная средняя величина, ПДК – ПДК для почвы, мг/кг [24-26], $s_{\bar{x}}$ – стандартная ошибка средней величины, Me – медиана, Mo – мода, σ – среднее квадратическое отклонение, D – дисперсия, E_k – выборочный коэффициент эксцесса, A_s – выборочный коэффициент асимметрии.

Из таблицы 3.5 следует, что значение выборочной средней величины для некоторых из элементов значительно превосходит величину предельно допустимой концентрации в почве. Оценка объема значений величин выборки, превосходящих ПДК, и кратность их превышения представлена в таблице 3.6. Из данных следует, что наибольшие кратности превышения ПДК, установленных для почв, характерны для серы (66,9), мышьяка (22,0), свинца (9,7). Для других токсичных элементов кратность превышения ПДК незначительна. Содержание бенз(а)пирена превышает ПДК в 5 % проб при кратности превышения от 1,3 до 5,0.

Таблица 3.6 — Кратности превышения предельно допустимой концентрации валового содержания токсичных элементов и соединений в золошлаковых отходах от сжигания Кузнецких углей

Наименование показателя	Превышает ПДК, %	Кратность превышения
Сера общая	78,6	1,3-66,9
Мышьяк	50,0	1,1-22,0
Свинец	32,2	1-9,7
Марганец	21,6	1,02-4,4
Хром	16,1	1,8-2,7
Олово	15,4	1,1-1,3
Цинк	5,9	1,6
Медь	5,3	1,2
Бенз[а]пирен	5,0	1,3-5,0
Ртуть	3,9	1,8-4,3
Нитраты	3,8	1,1-3,6
Сурьма	2,2	1,3
Ванадий	1,7	1,2
Формальдегид	Не превышает	
Никель	Не превышает	

Содержание кадмия в исследованных золошлаках в 83 % проб составляет 0,4 мг/кг, а в 17 % – 0,05 мг/кг, что не превышает величину ПДК. Сравнив полученные в ходе исследования результаты с данными, опубликованными в статье [213], можно от-

метить, что значения кратности превышения ПДК и процент проб, в которых ПДК в валовой форме превышена для хрома и ртути, практически совпадают.

Используя полученные показатели асимметрии и эксцесса [222, 223] была проверена гипотеза о нормальном законе распределения выборки для каждого из элементов. Исходя из того, что для достоверного соответствия эмпирического распределения нормальному распределению показатели асимметрии и эксцесса должны не превышать ошибку репрезентативности более чем в три раза, получим, что нормальному распределению соответствуют выборки для ванадия, хрома, никеля, олова и кобальта. Это, в свою очередь, позволяет определить доверительный интервал для данных элементов (уровень значимости принят равным 0,95) – таблица 3.7.

Таблица 3.7 — Доверительный интервал валовых содержаний элементов для массивов данных, подчиняющихся нормальному распределению

Элемент	Доверительный интервал, мг/кг
Ванадий	$57,36 \pm 8,54$
Хром	$55,36 \pm 8,70$
Никель	$25,92 \pm 6,48$
Олово	$3,25 \pm 2,58$
Кобальт	$7,44 \pm 1,84$

Для 51 пробы золошлаков также был проведен анализ содержания подвижных форм элементов. Основные статистические характеристики массива данных содержания подвижных форм токсичных элементов, а также величина их предельно допустимой концентрации представлены в таблице 3.8 (обозначения в таблице 3.8 совпадают с обозначениями в таблице 3.5). Сравнив статистические характеристики с ПДК для каждого из элементов, содержащихся в золошлаке, можно сделать вывод о том, что среди подвижных форм в пределах допустимой нормы содержатся кобальт, фтор и водорастворимый фтор. Содержание хрома, цинка и марганца для рассмотренных проб золошлаков превышает ПДК соответственно в 4,0 %, 15,6 % и 17,6 % проб. В 66,7 % проб зафиксировано превышение предельно допустимой концентрации свинца. Допустимая концен-

трация никеля не превышена лишь в 10 % проб. Минимальное выявленное значение содержания подвижных форм меди в золошлаках оказалось равным предельно допустимой концентрации.

Таблица 3.8 — Основные статистические характеристики массива данных содержания подвижных форм токсичных элементов золошлаков от сжигания углей (мг/кг)

Элемент	\bar{x}	ПДК	$s_{\bar{x}}$	Me	Mo	σ	D	E_k	A_s
Медь	10,92	3,0	0,74	10	12	5,1	26,02	1,79	1,27
Цинк	8,44	23,0	0,88	6	4	5,87	34,4	0,51	1,3
Никель	11,17	4,0	0,92	10	10	6,43	41,36	0,35	0,83
Свинец	12,54	6,0	1,47	9,5	4	10,03	100,56	3,1	1,63
Марганец	418,29	300-700	54,14	290	620	379,02	143656,4	5,73	2,24
Кобальт	0,09	5,0	0,003	0,08	0,08	0,02	0,0004	9,81	2,92
Хром	1,25	6,0	0,12	1	2	0,85	0,72	-0,91	0,4
Фтор	3,64	2,8	0,39	2,93	0,95	2,53	6,4	1,12	1,22
Фтор водорастворимый	2,4	10,0	0,23	1,94	0,95	1,49	2,23	-0,16	0,85

Для оценки взаимосвязей между содержанием отдельных элементов в золошлаковых отходах был рассчитан коэффициент корреляции (r) [222]. Алгоритм расчета коэффициента корреляции и массивы обработанных данных приведены в Приложении Б.

В ходе исследования взаимосвязи между процентным содержанием отдельных элементов в золошлаках была установлена сильная обратная корреляционная связь между углеродом и диоксидом кремния ($r = -0,78$) и сильная корреляционная связь между диоксидом кремния и оксидом калия ($r = 0,72$). Для подвижных форм элементов существует связь по содержанию кобальта и никеля ($r = 0,85$), а также фтора и цинка ($r = 0,59$). Кроме того, проведенный корреляционный анализ данных показал наличие сильной корреляционной связи валового содержания и подвижных форм для марганца и свинца (коэффициент корреляции соответственно равен 0,92 и 0,91), в то время как для меди и цинка она является слабой. На рисунке 3.4 представлено распределение валовых и подвижных форм марганца в исследованных пробах ЗШО.

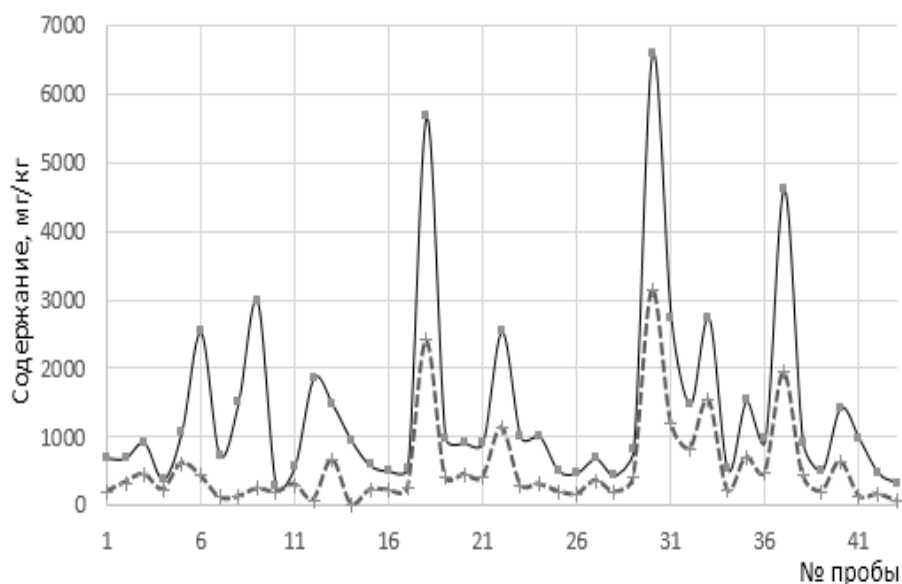


Рисунок 3.4 — Содержание марганца в валовой и подвижной формах в золошлаковых отходах для серии проб. ■ – валовое содержание, + – подвижная форма

На рисунке 3.5 представлена зависимость содержания марганца в валовой и подвижной формах в золошлаковых отходах для серии проб ($n=43$), которая является линейной с коэффициентом регрессии R^2 равным 0,84. Зависимость содержания свинца в валовой и подвижной формах в золошлаковых отходах для серии проб ($n=51$) является линейной с коэффициентом регрессии R^2 равным 0,82 (рисунок 3.6).

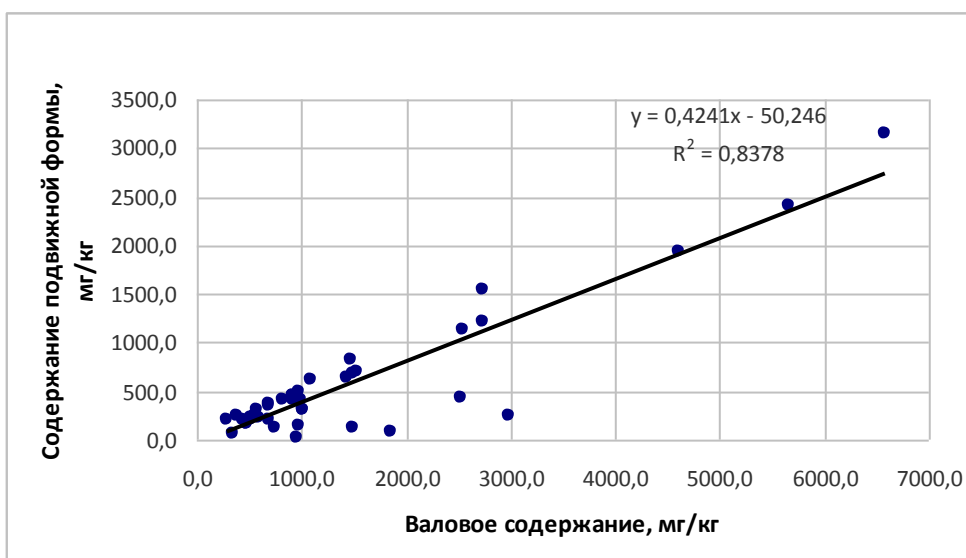


Рисунок 3.5 – Зависимость содержания марганца в валовой и подвижной формах в золошлаковых отходах для серии проб ($n=43$)

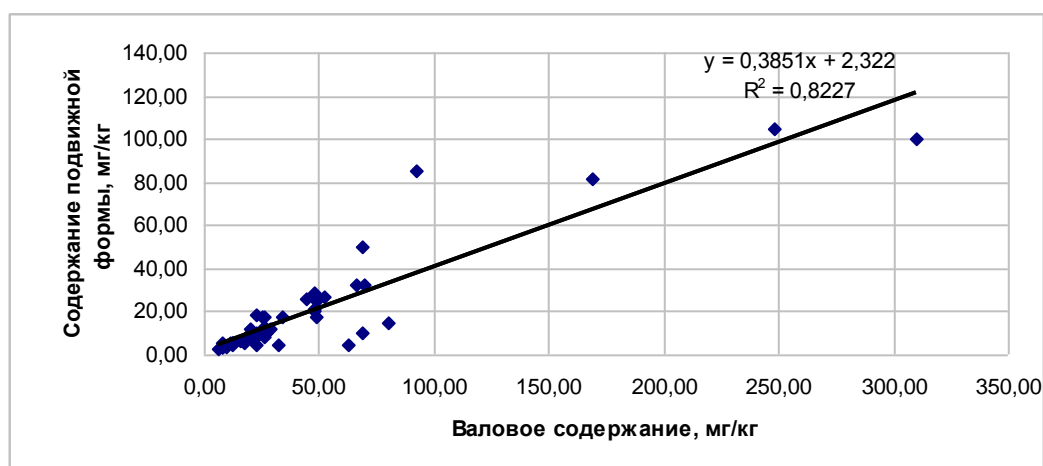


Рисунок 3.6 – Зависимость содержания свинца в валовой и подвижной формах в золошлаковых отходах для серии проб (n=51)

Выводы по разделу работы:

1. Компонентный состав исследованных золошлаковых отходов позволяет отнести их к потенциальному источнику токсичных элементов и соединений.
2. Определены доверительные интервалы для содержащихся в золошлаках в валовой форме ванадия, хрома, никеля, олова и кобальта с уровнем значимости 0,95.
3. Выявлена взаимосвязь содержания в золошлаках подвижных форм кобальта и никеля. Подтверждено наличие связи между содержанием марганца и свинца в валовой и подвижной форме.

3.3.2. Оценка загрязнения окружающей среды на территориях, прилегающих к полигонам золошлаковых отходов предприятий топливно-энергетического комплекса Кемеровской области

Энергетика является ведущей отраслью современной индустрии, и вместе с тем она – источник существенного загрязнения биосферы. Одним из последствий сжигания твердых топлив в ТЭС и котельных, наряду с образованием газообразных выбросов, является образование золы и шлаков – золошлакоотвалов. В Кемеровской области в 2010 году образовалось 3318,517 тыс. тонн золошлаковых отходов, основная масса которых была складирована [224]. Из 9 ТЭС Кузбасса только 3 имеют установки по сухому отбору золы (Томь-Усинская ГРЭС – мощностью 20 тыс. тонн в год, Западно-Сибирская ТЭЦ – 100 тыс. тонн в год и Кемеровская ГРЭС – 30 тыс. тонн в год). Более двух млн. тонн отходов транспортируется водой вместе со шлаком в виде золошлаковых смесей в отвалы [225].

Химический состав золошлаковых отходов на 80-90 % представлен оксидами SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , CaO , MgO . Кроме того, в состав отходов входят остатки несгоревших частиц углей (0,5–20 %) и микропримеси – соединения марганца, ванадия, свинца, хрома и других элементов [226, 227]. Элементы, содержание которых в углях и золе углей выше кларков, называют типоморфными или характеристическими. К таким элементам относятся золото, селен, ртуть, германий, мышьяк и др. [44, 45]. Однако в публикациях основное внимание уделяется валовому содержанию микроэлементов, а подвижные и водорастворимые формы не рассматриваются. Тем не менее, именно подвижные и водорастворимые формы микроэлементов имеют важное значение при оценке экологической нагрузки на территорию. Обоснованное выделение перечня микроэлементов для проведения экологического мониторинга окружающей среды на территории конкретного угольного бассейна имеет важное практическое значение. В частности, для объективной оценки степени влияния золошлаковых отходов на окружающую среду на территории Кемеровской области необходима разработка программ экоаналитического мониторинга, включающих вполне определенный перечень токсичных элементов.

Цель данного раздела работы – изучение распределения токсичных элементов в золошлаковых отходах в валовых, подвижных и водорастворимых формах и оценка потенциальной опасности золошлакоотвалов [228-231]. В соответствии с поставленной целью, объектами исследования выбраны:

- золошлаковые отходы (смесь золоуноса и шлака), шлаки котельных Кемеровской области;
- подземные, поверхностные воды на территории золоотвалов;
- почва территорий, прилегающих к золоотвалам.

Отбор проб золошлаковых отходов производился в соответствии с нормативным документом [193], который устанавливает общие требования к отбору представительной пробы минеральных отходов. Отбор проб почв выполнялся в соответствии с правилами, указанными в [232, 233]. Отбор проб поверхностных и подземных вод выполнялся по [234].

Концентрации элементов в пробах определялись следующими методами анализа: атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой (Liberty Series II, (“Varian” США), iCAP 6300 Duo (“Thermo Scientific” Англия)); атомно-абсорбционным с электро-термической атомизацией (SpectrAA-640z, (“Varian”, США)); атомно-абсорбционным «холодного пара» (Hg) (Mercury analyser M-6000A, (CETAC technologies inc. США)) по аттестованным методикам [194-198, 235]. Пробоподготовка для определения валового содержания элементов в пробах золошлаковых отходов и почв осуществлялась в герметичных пластиковых емкостях для разложения в смеси азотной и соляной кислот с использованием нагревательной платформы HotBlock (“Environmental Express”, Англия). Определение подвижных форм металлов проводилось после выдерживания исследуемой пробы в течение 24 часов в ацетатно-аммонийном буферном растворе с pH 4,80 при комнатной температуре. Перед определением элементов в воде проба подвергалась фильтрации, консервированию азотной кислотой и концентрированию упариванием. Для исследования выбран перечень токсичных элементов, содержание которых нормируется в объектах окружающей среды [192]. Систематизация данных выполнена по следующему количеству проб: 182 для золошлаковых отходов и шлаков котельных; 35 для грунтовых вод; 17 для поверхностных вод и 20 для почв.

Изучение химического состава золошлаковых отходов и шлаков котельных.

Типичное распределение токсичных элементов в валовой, подвижной и водорастворимой формах для проб золошлаковых отходов и шлаков котельных представлено в таблице 3.9. Данные по содержанию валовых, подвижных и водорастворимых форм токсичных элементов в золошлаковых отходах и шлаках котельных Кемеровской области приведены в таблицах 3.10 и 3.11.

Таблица 3.9 — Валовые, подвижные и водорастворимые формы токсичных элементов в золошлаковых отходах и шлаках котельных Кемеровской области

Наименование показателя	Результаты испытания, мг/кг				
	Проба № 1 Шлак котельной	Проба № 2 Шлак котельной	Проба № 3 Золошлаковый отход	Проба № 4 Золошлаковый отход	
	Валовые содержания				ПДК/ОДК*, мг/кг [199, 200]
Ванадий	22,40	44,80	67,20	50,10	150,0
Кадмий	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,5*
Кобальт	6,02	10,60	6,26	8,30	—
Марганец	2246,0	1250,0	6585,2	920,0	1500,0
Медь	29,00	41,00	20,70	16,30	33,0*
Молибден	4,10	4,80	2,10	3,30	—
Мышьяк	<0,1	5,00	6,00	13,00	2,0
Никель	30,00	40,00	39,30	20,20	20,0*
Олово	<0,1	<0,1	2,20	1,50	4,5
Ртуть	0,91	0,29	<0,1	0,60	2,1
Свинец	26,00	92,00	66,00	16,00	32,0*
Сурьма	1,31	1,13	2,10	0,72	4,5
Хром	77,60	83,00	69,00	60,00	90,0
Цинк	21,00	41,00	16,10	28,40	55,0*

* ориентировочно допустимая концентрация.

Окончание таблицы 3.9

Наименование показателя	Результаты испытания, мг/кг				
	Проба № 1 Шлак котельной	Проба № 2 Шлак котельной	Проба № 3 Золошлаковый отход	Проба № 4 Золошлаковый отход	
	Подвижные формы				ПДК, мг/кг [201]
Кобальт	0,08	0,12	0,16	0,10	5,0
Марганец	620,0	190,0	3150,0	460,0	300-700
Медь	10,00	26,00	20,00	12,00	3,0
Молибден	0,20	0,80	0,60	1,00	—
Никель	24,00	29,00	12,00	11,00	4,0
Свинец	18,00	85,00	32,00	6,20	6,0
Хром	0,43	0,52	1,34	1,90	6,0
Цинк	12,00	35,00	5,10	10,00	23,0
	Водорастворимые формы				ПДК _в , мг/дм ³ [204]
Ванадий	0,0940	<0,0005	<0,0005	0,0200	0,001
Кадмий	< 0,00001	0,00009	0,00008	< 0,00001	0,005
Кобальт	< 0,0002	0,0007	0,0002	< 0,0002	0,01
Марганец	0,0020	0,0270	0,1400	0,0510	0,01
Медь	0,0025	0,0080	0,0030	0,0035	0,001
Молибден	0,1900	0,0210	0,0018	0,0350	0,0010
Мышьяк	0,0130	0,0081	< 0,005	0,0100	0,05
Никель	0,0090	< 0,0002	0,0100	< 0,0002	0,01
Ртуть	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,00001
Сурьма	0,0056	0,0055	< 0,0005	0,0102	0,05
Свинец	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	0,006
Хром	0,0019	0,0053	0,0021	0,0105	0,02
Цинк	< 0,005	0,0110	0,0490	0,0132	0,01

Таблица 3.10 — Диапазоны содержания валовых форм токсичных элементов (мг/кг) в золошлаковых отходах и шлаках котельных Кемеровской области

Наименование показателя	Золошлаковые отходы	Шлаки котельных	ПДК _п для почвы с учетом фона [199, 200]	Кларки элементов в золах каменных углей по Юдовичу Я.Э. и Кетрис М.П. [236]	Диапазон содержания для зол энергетических углей Кузбасса [228]
Ванадий	22,4-156,8	56,0-145,6	150,0	180±20	95,2-301,6
Кадмий	< 0,05-0,4	< 0,05-0,09	0,5*	1,50±0,30	1,8-8,8
Кобальт	7,1-24,7	7,35-15,08	-	37±2	28,2-77,4
Марганец	239,6-600,0	184,6-600,0	1500,0	480±30	1515-2704
Медь	14,0-24,0	16,7-52,6	33,0*	110±10	57,1-114,2
Молибден	4,0-8,0	4,00-40,0	-	14±1	6,1-13,8
Мышьяк	< 0,1-15,0	< 0,1-13,0	2,0*	Около 50,0	157,2-843,9
Никель	16,2-65,4	15,0-84,2	20,0*	96±5	36,2-132,6
Олово	< 0,1-60,0	< 0,1-42,0	4,5	-	10,7-18,6
Ртуть	< 0,1-5,0	< 0,1-9,88	2,1	0,1	0,06-12,0
Свинец	8,8-110,6	6,0-236,0	32,0*	56±7	126,2-416,6
Сурьма	< 0,1	< 0,1-15,0	4,5	4-7	8,3-31,7
Хром	38,4-247,9	20,0-958,9	90,0	120±5	129,7-290,4
Цинк	16,0-60,2	14,0-50,0	55,0*	170±10	171,4-454,3

* валовое содержание (ориентировочное).

Таблица 3.11 — Диапазоны содержания токсичных элементов в подвижной и водорастворимой формах в золошлаковых отходах и шлаках котельных Кемеровской области

Наименование показателя	Виды отходов		ПДК _п для почвы с учетом фона, мг/кг [201]
	Золошлаковые отходы	Шлаки котельных	
Подвижные формы, мг/кг			
Медь	3,5-20,4	3,0-30,0	3,0
Никель	3,0-55,0	2,5-65,0	4,0
Цинк	3,6-60,0	3,6-50,0	23,0
Свинец	2,0-104,0	2,0-101,6	6,0
Марганец	20,0-586,0	26,0-510,8	—
Хром	< 0,2-4,7	< 0,2-2,8	6,0
Молибден	0,2-6,0	0,2-5,0	—
Кобальт	< 0,4	< 0,4	5,0
Водорастворимые формы*, мг/кг			ПДК _в , мг/дм ³ [204]
Ванадий	<0,0005-0,17	<0,0005-1,77	0,001
Кадмий	< 0,00001	< 0,00001-0,0016	0,01
Кобальт	< 0,0002-0,0009	< 0,0002-0,03	0,01
Сурьма	< 0,0005-0,006	< 0,0005-0,05	0,05
Медь	< 0,001-0,016	< 0,001-0,03	0,001
Молибден	< 0,001-0,60	< 0,001-1,05	0,0012
Никель	< 0,0002-0,27	< 0,0002-0,50	0,01
Мышьяк	< 0,005-0,50	< 0,005-0,60	0,05
Свинец	< 0,0002-0,03	< 0,0002-0,025	0,1
Ртуть	< 0,0001	< 0,0001-0,0002	0,00001
Марганец	< 0,005-0,13	< 0,005-0,44	0,01
Хром	< 0,0005-0,6	< 0,0005-0,18	0,001
Цинк	0,0075-0,136	< 0,005-0,0078	0,01

* Водная вытяжка выполнена из соотношения твердое вещество: жидкость (1:1), содержание водорастворимых форм элементов, выраженное в мг/кг равно величине в мг/дм³.

По изученному перечню валового содержания токсичных элементов в золошлаковых отходах значительное расхождение с опубликованными ранее данными [237] обнаруживается для цинка, кадмия, сурьмы, кобальта и особенно мышьяка. Авторы [237] систематизировали в основном данные полуколичественного спектрального анализа, тогда как нами исследования выполнялись методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивной связанной плазмой. В работе [46] исследовано распределение микроэлементов Zn, Cd, Pb, As, Cu, Ni, Be, Sb в подмосковном угле, летучей золе, шлаке. Методом атомно-абсорбционной спектрометрии для золы углей авторами получены значения содержания для ряда микроэлементов (Zn 454 мг/кг, Cd 12,66 мг/кг, Pb 95,4 мг/кг, Ni 160,0 мг/кг, Cu 90,67 мг/кг), которые превышают содержания, найденные нами для Кузбасских углей. В работе [44] также отмечается, что для всей массы углей Кузнецкого бассейна содержание микроэлементов невелико, за исключением отдельных пластов.

Обычно экологический контроль объектов окружающей среды основывается на сопоставлении результатов химического анализа с нормируемыми величинами концентраций контролируемых веществ. Из результатов исследований следует, что превышение концентрации токсичных элементов установленных для них значений ПДК_п [199, 200] в валовой форме золошлаковых отходов обнаружено по хрому, свинцу, ртути, мышьяку. В 70 исследованных образцах шлаков котельных выявлено высокое содержание хрома, свинца, ртути, олова и сурьмы, по концентрации многократно превышающие значения ПДК_п (таблица 3.12).

Таблица 3.12 — Кратность превышения концентраций токсичных элементов соответствующих значений ПДК_п в валовой форме в золошлаковых отходах и шлаках котельных

Элемент	Золошлаковые отходы		Шлаки котельных	
	Кратность превышения ПДК _п	% проб от общего количества	Кратность превышения ПДК _п	% проб от общего количества
Хром	2,7	20,0	9,0 -10,7	25,0
Свинец	2,0	90,0	3,2 – 4,3	50,0
	3,4	2,0	7,4	2,0
Ртуть	2,4	4,0	1,0 – 5,0	4,0
Олово	13,3	4,0	9,0	4,0
Сурьма	Не превышает ПДК _п		1,5 – 3,3	8,3

Для ртути, одного из самых экологически опасных элементов, превышение значения ПДК_п выявлено для малого числа проб, что может быть связано с тем, что основная ее масса при сжигании переходит в газовую фазу и рассеивается в окружающей среде [238].

Другое распределение наблюдается для концентраций подвижных форм тяжелых металлов. Так максимальные концентрации подвижных форм тяжелых металлов в золошлаках и шлаках котельных наблюдаются для меди, никеля, цинка и свинца (таблица 3.13).

Таблица 3.13 — Кратность превышения концентраций токсичных элементов соответствующих значений ПДК_п в подвижной форме в золошлаковых отходах и шлаках котельных

Элемент	Золошлаковые отходы		Шлаки котельных	
	Кратность превышения ПДК _п	% проб от общего количества	Кратность превышения ПДК _п	% проб от общего количества
Медь	2,0 – 4,0	60,0	1,6 – 3,2	57,0
	6,8	40,0	6,6 – 10,1	43,0
Никель	2,0	31,0	1,3 – 1,5	28,5
	13,6	35,0	7,8 – 16,3	28,5
Цинк	2,6	30,0	1,7 – 2,2	28,6
Свинец	17,3	40,0	1,2 – 16,9	43,0

Токсичность промышленных отходов необходимо оценивать не только по величине воздействия на почву, но и по способности токсичных элементов переходить в воду. Из полученных результатов следует, что в водной вытяжке золошлаковых отходов и шлаков котельных обнаружены высокие концентрации следующих элементов (таблица 3.14).

Таблица 3.14 — Кратность превышения концентраций токсичных элементов соответствующих значений ПДКв в водной вытяжке золошлаковых отходов и шлаков котельных

Элемент	Золошлаковые отходы		Шлаки котельных	
	Кратность пре- вышения ПДК _п	% проб от общего количества	Кратность пре- вышения ПДК _п	% проб от общего ко- личества
Ванадий	20,0 – 81,0	30,0	8,0 – 20,0	50,0
	110,0 – 170,0	53,0	700,0 – 920,0	15,0
	–	–	1770,0	2,0
Марганец	4,0 – 6,0	73,0	5,0 – 42,0	34,0
	11,5 – 13,0	12,0	–	–
Медь	4,0 – 9,0	58,0	2,0 – 10,0	60,0
	10,0 – 16,0	35,0	20,0 – 30,0	12,0
Молибден	10,0 – 67,5	77,0	1,0 – 58,0	62,0
	100,0 – 500,0	15,0	83,0 – 333,0	4,0
	–	–	641,0 – 875,0	2,0
Мышьяк	10,0	4,0	3,0 – 12,0	10,0
Никель	1,0 – 5,0	65,0	1,0 – 6,0	14,0
	27,0	4,0	50,0	2,0
Цинк	1,0 – 8,0	69,0	Не превышает ПДК _п	
	10,0 – 13,6	5,0		
Хром	5,0 – 8,0	27,0	180,0	10,0
	10,0 – 30,0	50,0	–	–
	200,0	11,5	–	–
Кобальт	Не превышает ПДК _п		3,0	2,0

Изучение водных объектов. Следующим этапом исследования стал анализ влияния золоотвалов на грунтовые и поверхностные воды. Из сравнительного анализа таблиц 3.11 и 3.15 следует, что высокие концентрации ванадия, молибдена, мышьяка, никеля, цинка, марганца и хрома отмечены как в водорастворимых формах золошлаковых отходов, так и в грунтовых и поверхностных водах естественных водоисточников вблизи золоотвалов. Для этих элементов не существует геохимических барьеров при инфильтрации природных вод через ложе золоотвала. Кадмий, кобальт, сурьма, свинец и ртуть не были обнаружены ни в водной вытяжке отходов, ни в грунтовых и поверхностных водах.

Таблица 3.15 — Концентрации токсичных элементов в грунтовых водах на территории золоотвалов и в природных водоисточниках вблизи золоотвалов

Наименование показателя	Пьезометрические скважины		Поверхностная вода	
	Диапазоны содержания, мг/дм ³	Кратность превышения ПДК _в	Диапазоны содержания, мг/дм ³	Кратность превышения ПДК _в
Ванадий	< 0,0005-0,08	0,5-80,0	< 0,0005-0,15	0,5-150,0
Кадмий	< 0,0005-0,001	—	< 0,0005-0,0006	—
Кобальт	< 0,0002-0,002	—	< 0,0002	—
Сурьма	< 0,0002	—	< 0,0002-0,002	—
Медь	< 0,001	—	< 0,001	
Молибден	0,001-0,16	0,8-133,0	0,002-0,160	2-133,0
Никель	< 0,0002-0,03	0,02-2,8	< 0,0002-0,002	0,02-1,8
Мышьяк	< 0,005-0,021	0,1-0,42	0,007-0,029	—
Свинец	< 0,0002-0,03	0,002-0,3	< 0,0002	—
Ртуть	< 0,0001	—	< 0,0001	—
Марганец	0,10-3,80	10,0-380,0	Нет данных	—
Хром	0,004-0,008	4,0-8,0	0,004-0,012	4,0-12,0
Цинк	0,005-0,11	0,5-11,0	< 0,002-0,028	0,5-2,8

Исследование почв. Была проведена систематизация данных изучения почв, прилегающих к территории золоотвалов. Результаты испытаний приведены в таблице 3.16. Полученные результаты показывают превышение ПДК_п валовых форм в 66,6 % исследованных образцов почв для цинка (1-1,5 ПДК), 55,5 % свинца (1-1,3 ПДК) и во всех пробах мышьяка (3-10,5 ПДК). Обнаружены высокие концентрации подвижных форм цинка, свинца, меди и никеля (таблица 3.17). Последнее говорит о переходе в почвенные растворы данных металлов, несмотря на низкие концентрации никеля и меди в валовой форме. Эти данные свидетельствуют о загрязнении территорий вблизи золоотвалов именно этими металлами.

Таблица 3.16 — Содержание токсичных элементов в почвах территорий, прилегающих к золоотвалам

Элемент	Метод испытания и номер НД	Результаты испытания, мг/кг	ПДК/ОДК*, мг/кг
ВАЛОВЫЕ СОДЕРЖАНИЯ			
Кадмий	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98	< 0,05 – 0,40	0,5*
Медь		16,40 – 42,05	33,0*
Никель		28,00 – 43,00	20,0*
Свинец		20,80 – 42,00	32,0*
Цинк		52,00 – 151,60	55,0*
Мышьяк		6,00 – 21,00	2,0*
Ртуть		< 0,1 – 1,40	2,1
ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ			
Медь	ПНД Ф 16.1:2.3:3.50-08	3,00 – 19,00	3,0
Цинк		14,00 – 62,00	23,0
Никель		8,70 – 30,00	4,0
Свинец		15,00 – 23,00	6,0

Таблица 3.17 — Кратность превышения концентраций подвижных форм токсичных элементов соответствующих значений ПДКп в почвах, прилегающих к золоотвалам

Элемент	Кратность превышения ПДК	% проб от общего количества почв
Медь	1,5	67,0
	6,0	33,0
Никель	1,6 – 2,2	33,0
	2,5 – 7,5	67,0
Цинк	2,0 – 2,7	44,4
Свинец	1,7 – 3,8	100,0

Выводы по разделу работы 3.3.2:

1. Золошлаковые отходы при контакте с водой являются источником токсичных элементов (ванадия, молибдена, мышьяка, никеля, цинка, марганца и хрома) в грунтовых водах на территории золошлаковых отвалов и вблизи расположенных природных водоисточниках, содержание этих элементов в наблюдательных скважинах существенно превышает предельно допустимые концентрации в воде.

2. Установлена значительная миграция подвижных форм тяжелых металлов (медь, никель, цинк, свинец) от золошлакоотвалов в почву, несмотря на низкие концентрации никеля и цинка в валовой форме.

3. Анализ распределения токсичных металлов в системе: отходы – грунтовые (поверхностные) воды – почва позволяет количественно описать поступление тяжелых металлов в окружающую среду из золы и шлака, хотя степень распределения отдельных металлов в системе различна.

4. Полученные данные необходимо использовать при планировании природоохранных мероприятий на местах складирования золошлаковых отходов.

3.4. Оценка распределения макро- и микроэлементов в отходах углеобогащения

Программа развития угольной промышленности России на период до 2030 года [239] предусматривает создание новых технологических комплексов по добыче и обогащению угля, обеспечивающих эффективное использование ресурсного потенциала отрасли во всех угледобывающих регионах. В первую очередь это подразумевает ввод новых обогатительных фабрик на территории Кузбасса – основного угольного бассейна страны, на долю которого приходится 59 % общего объема добычи угля в России.

За период с 2000 по 2013 годы объем добычи угля в Кемеровской области увеличился на 85 % до 203 млн т в год, а доля обогащаемого угля увеличилась с 40 до 71,4 %. В 2015 году в России было произведено 180 млн т обогащенного угля, что на 7 млн т больше аналогичного показателя 2014 года [240]. Повышение спроса на угли с повышенной калорийностью на мировом рынке влечет за собой не только развитие существующих мощностей и ввод в строй новых предприятий по обогащению угля, но и образование отходов углеобогащения – на них приходится четверть всего добытого угля [241]. Накопленный объем отходов углеобогащения в виде шламов, кеков, флотохвостов в России оценивается в 120 млн т [242]. По прогнозам, в результате работы предприятий углеобогащения в ближайшие 15 лет будет образовано около 240 млн т отходов обогащения [243]. Отходы углеобогащения оказывают масштабное и длительное по времени негативное воздействие на окружающую природную среду содержат экологически опасные вещества, которые выделяются из угля в процессе проведения обогащения, поэтому представляют реальную угрозу населению [243, 244]. Кроме того, что они выводятся из использования значительные территории, многие из отходов углеобогащения склонны к самовозгоранию. На территории Кемеровской области работает 40 обогатительных фабрик. ЦОФ «Абашевская» и ЦОФ «Кузнецкая» (г. Новокузнецк) ежегодно сбрасывают в шламонакопители 120 тыс. т отходов углеобогащения [245]. На некоторых обогатительных фабриках практикуется размещение образующейся при обогащении породы совместно с породой вскрыши от основного производства [246].

Накопленные отходы углеобогащения, химический состав которых, как правило, не оценивается, представляют собой источники химического загрязнения окружающей среды, в том числе поверхностных и подземных вод. В то же время отходы углеобогат-

щения служат ценным техногенным сырьем и могут применяться в качестве компонента для производства строительных материалов, глинозема, а также в качестве вторичных энергоресурсов. Согласно «Нормам радиационной безопасности» (НБР-99) по удельной эффективности естественных радионуклидов отходы углеобогащения относятся к первому классу материалов, которые могут использоваться для изготовления изделий, применяемых в жилых и общественных зданиях [247].

В работах [248, 249] с позиции возможности применения отходов углеобогащения для получения теплоизоляционных материалов приводятся оксидный и элементный химические составы шламов флотационного углеобогащения; химический состав отходов углеобогащения ГОФ «Томусинская». С целью разработки новых декоративных стекол и стекломатериалов в [250] изучен оксидный состав флотационных хвостов углеобогащения. В статье [251] рентгенофлуоресцентным методом определено содержание микро- и макроэлементов в слабомагнитной смеси отходов углеобогащения, образующихся на ОАО «Северсталь». В исследованиях [242, 252] отходы углеобогащения классифицируются по содержанию в них углерода на 2 группы: отходы, в которых содержится более 24 % углерода предлагается обогащать или сжигать, а отходы, в которых углерода менее 24 % – использовать в строительстве, чёрной и цветной металлургии, сельском хозяйстве. Исследованию распределения ванадия, цинка, кадмия, свинца и хрома в отходах углеобогащения посвящена работа [253]. Отмечено, что эти элементы являются спутниками серы, которой достаточно много в отходах углеобогащения Донбасса, а их соединения даже в незначительных концентрациях отличаются особой токсичностью. В исследовании [254] проводится оценка скорости миграции токсичных микроэлементов и солей, содержащихся в отходах углеобогащения, в водные потоки и биологические циклы. Автором также отмечается, что существующий уровень изученности отходов углеобогащения не позволяет достоверно оценить их потенциальную экологическую опасность.

Безопасное использование отходов углеобогащения в производстве строительных материалов и жилищном строительстве требует определения в них концентраций токсичных элементов и тяжелых металлов [241].

Продуктивное и безопасное для окружающей среды использование отходов углеобогащения подразумевает полную осведомленность об их химическом составе, содержании в них токсичных элементов, а также о степени их миграции в водную среду.

В работе [255] изучено распределения микро- и макроэлементов в отходах углеобогащения для минимизации экологических рисков при их переработке и захоронении. Объектами исследования являлись 17 образцов отходов углеобогащения, исследованных в период 2010-2015 гг. в ОАО “ЗСИЦентр”.

Отбор проб отходов углеобогащения производился в соответствии с нормативным документом [193], устанавливающим общие требования к отбору представительной пробы минеральных отходов.

Для изучения распределения токсичных элементов в отходах углеобогащения выбран перечень показателей, содержание которых нормируется в объектах окружающей среды [192]. Кроме того, определено содержание бенз(а)пирена, фенола, формальдегида, которые также могут присутствовать в отходах углеобогащения. В программу исследований включено также определение нефтепродуктов, СПАВ, которые могут загрязнять отходы углеобогащения в местах их складирования, а также концентрации цианидов и нитратов.

Концентрации элементов в пробах определялись методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Liberty Series II, (Varian, США), iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, Англия) по аттестованным методикам [194, 195]. Пробоподготовка для определения валового содержания элементов в пробах отходов углеобогащения осуществлялась в герметичных пластиковых емкостях для разложения в смеси азотной и соляной кислот с использованием нагревательной платформы Hot-Block (Environmental Express, Англия). Определение подвижных форм металлов проводили после выдерживания исследуемой пробы в течение 24 ч в ацетатно-аммонийном буферном растворе с pH 4,8 при комнатной температуре.

Содержание бенз(а)пирена в пробах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием прибора LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония) по [152], фенола – методом хромато-масс-спектрометрии, прибор SCION SQ Select (Bruker, США), согласно [214]. Для определения концентрации нефтепродуктов [215] и влаги [216] применялся метод гравиметрии; метод фотометрии использовался

для измерений массовой доли формальдегида [217] и СПАВ [218]. Концентрацию нитратов определяли потенциометрическим методом [219]. Содержание углерода в пробах отходов углеобогащения установлено с помощью элементарного анализатора ELTRA CHS 580 (Eltra GmbH, Германия) по ГОСТ Р 54244-2010 [220].

Изучен химический состав исследуемых образцов. В таблице 3.18 приведены валовые содержания токсичных элементов, токсичных соединений, основных оксидов, представлены диапазоны содержания и среднее значение содержания токсичных элементов в валовой форме.

Таблица 3.18 — Валовое содержание токсичных элементов, токсичных соединений, основных оксидов в отходах углеобогащения

Показатели	Содержание	
	Диапазоны	Среднее
<i>Токсичные элементы, мг/кг</i>		
Кадмий	0,05 – 0,4	0,325
Свинец	10,0 – 82,0	29,72
Ванадий	12,14 – 89,6	52,47
Ртуть	0,0001 – 4,66	0,57
Мышьяк	1,0 – 24,0	7,00
Хром	22,0 – 70,2	39,42
Марганец	372,97 – 1629,91	943,32
Сурьма	1,0 – 5,2	1,65
Сера общая	100,0 – 4800,0	1396,67
Медь	16,77 – 24,6	20,1
<i>Токсичные элементы, мг/кг</i>		
Цинк	30,0 – 300,0	115,54
Никель	6,4 – 24,21	18,80
Кобальт	7,69 – 73,37	24,91

Окончание таблицы 3.18

Показатели	Содержание	
	Диапазоны	Среднее
<i>Токсичные соединения, мг/кг</i>		
Бенз(а)пирен	0,001	0,001
Нефтепродукты	0,13 – 60,0	14,3
Нитраты	0,62 – 34,7	7,67
Формальдегид	0,03 – 5,5	1,11
Фенолы	0,0005 – 0,05	0,011
СПАВ	0,015 – 1,85	0,26
Цианиды	0,01 – 0,5	0,12
<i>Оксиды элементов, %</i>		
Оксид алюминия	11,47 – 19,63	14,73
Диоксид кремния	14,2 – 57,61	46,48
Оксид железа	2,99 – 14,5	7,77
Диоксид титана	0,15 – 0,73	0,57
Оксид кальция	0,7 – 9,2	4,10
Оксид магния	0,71 – 7,98	2,38
Оксид калия	1,1 – 3,42	2,00
Оксид натрия	0,31 – 1,8	1,06
Оксид фосфора	0,01 – 0,45	0,12
<i>Прочие, %</i>		
Углерод	8,16 – 35,52	17,89
Влага	0,3 – 7,69	2,46

Из результатов исследования компонентного состава отходов углеобогащения следует:

- 1) доля токсичных элементов и соединений составляют в среднем около 0,5 % отходов углеобогащения;
- 2) среди токсичных элементов, содержащихся в отходах углеобогащения, преобладают сера, марганец и цинк;
- 3) содержание высокоопасных элементов (Cd, Pb, Hg, As, Zn) варьирует в широких пределах, особенно для ртути, мышьяка и цинка;
- 4) основные оксиды – диоксид кремния, оксид алюминия и оксид железа;
- 5) содержание углерода в отходах углеобогащения составляет в среднем 17,89 %;
- 6) формальдегид, фенолы, СПАВ содержатся в незначительных количествах и являются нехарактерными загрязнителями для данного типа отходов.

При обработке большого массива данных (112 проб) по распределению валовых содержаний токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах угольных месторождений Кемеровской области, в работе [205] определены диапазоны содержаний для ванадия, меди, хрома, свинца, цинка, марганца, близкие к полученным нами для отходов углеобогащения.

Отходы углеобогащения, содержащие значительное количество горючей массы, могут быть подвергнуты дополнительному обогащению с целью получения твёрдого топлива или использованы для непосредственного сжигания или газификации. Кроме того, существуют разработки, исследующие возможность восстановления руд отходами углеобогащения в плазменных генераторах: предполагается, что в этом процессе можно получить восстановленный рудный материал, а отходящие газы использовать для выработки электроэнергии [256].

В результате статистической обработки [222, 223] массива данных по валовому содержанию токсичных элементов и соединений в пробах отходов углеобогащения получены основные статистические характеристики (таблица 3.19).

Таблица 3.19 — Основные статистические характеристики массива данных по валовому содержанию токсичных элементов и соединений, в пробах отходов углеобогащения, мг/кг

Элемент	\bar{x}	ПДК	$s_{\bar{x}}$	Me	Mo	σ	D	E_k	A_s
<i>Токсичные элементы</i>									
Кадмий	0,32	1,0	0,04	0,40	0,40	0,15	0,022	0,50	-1,56
Свинец	28,9	32,0	5,02	24,0	18,0	19,46	378,6	2,97	1,70
Ванадий	52,5	150,0	5,83	44,80	44,8	22,56	509,1	0,008	0,39
Ртуть	0,57	2,1	0,31	0,20	0,20	1,19	1,41	11,59	3,34
Мышьяк	7,0	2,0	2,05	3,86	1,00	7,68	58,91	0,78	1,33
Хром	39,1	90,0	3,77	35,0	35,0	14,62	213,75	0,12	0,81
Марганец	943,3	1500,0	116,5	927,2	927,21	420,1	176482	-0,56	0,4
Сурьма	1,7	4,5	0,36	1,06	1,0	1,23	1,52	6,95	2,58
Сера общая	1396,7	160,0	478,3	800,0	100,0	1656,9	2745224,0	-0,01	1,16
Медь	20,1	55,0	1,18	19,52	—	2,88	8,3	-0,51	0,62
Цинк	115,5	110,0	62,47	66,08	—	124,95	15612,16	3,35	1,82
Никель	18,8	85,0	4,16	22,3	—	8,32	69,24	3,77	-1,92
Кобальт	24,9	—	16,17	9,28	—	32,34	1045,9	3,96	1,99

Окончание таблицы 3.19

Элемент	\bar{x}	ПДК	$s_{\bar{x}}$	Me	Mo	σ	D	E_k	A_s
<i>Токсичные соединения</i>									
Бенз[а]пирен	0,001	0,02	$6,5 \cdot 10^{-20}$	0,001	0,001	$2,3 \cdot 10^{-19}$	$5,1 \cdot 10^{-38}$	-2,44	-1,15
Нефтепродукты	14,3	—	5,6	1,07	0	21,71	471,19	0,89	1,48
Нитраты	7,7	130,0	2,51	4,9	2,5	9,06	82,12	7,15	2,51
СПАВ	0,26	—	0,17	0,02	0,02	0,57	0,32	7,28	2,67
Фенол	0,01	—	0,006	0,0005	0,0005	0,021	0,0004	0,5	1,57
Формальдегид	1,11	7,0	0,56	0,13	0,025	1,87	3,49	2,5	1,85
Цианиды	0,12	—	0,056	0,005	0,005	0,21	0,04	0,4	1,51

Примечание — Здесь и в таблице 3.21: \bar{x} – выборочная средняя. ПДК – предельно допустимая концентрация для почвы, мг/кг [199-201], $s_{\bar{x}}$ – стандартная ошибка средней, Me – медиана, Mo – мода, σ – среднеквадратическое отклонение, D – дисперсия, E_k – выборочный коэффициент эксцесса, A_s – выборочный коэффициент асимметрии.

Из таблицы 3.19 видно, что для некоторых элементов выборочное среднее значение существенно выше ПДК в почве. Оценка объема таких значений и кратность их превышения ПДК приведены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 — Кратности превышения предельно допустимой концентрации валовых форм токсичных элементов и соединений в отходах углеобогащения

Элемент / соединение	Доля проб с превышением ПДК, %	Кратность превышения, раз
Свинец	26,7	1,2 – 2,6
Ртуть	6,7	2,2
Мышьяк	57,1	1,8 – 12,0
Сурьма	8,3	1,16
Марганец	15,4	1,1
Сера общая	58,3	3,8 – 30,0
Цинк	25,0	2,7

ПДК серы в валовой форме в почвах превышена до 30 раз, мышьяка до 12. Для других токсичных элементов этот показатель незначителен. Таким образом, исходя из величины кратности превышения показателей, при проведении мероприятий экологического мониторинга территорий, вблизи которых расположены отвалы отходов углеобогащения, следует руководствоваться следующим приоритетным рядом элементов: $S > As > Zn > Pb > Hg > Sb > Mn$.

С целью определения степени доступности токсичных элементов для растений и степени миграции их в водную среду для этих же проб отходов углеобогащения проведен анализ содержания подвижных форм элементов. Основные статистические характеристики массива данных по содержанию подвижных форм токсичных элементов, а также их ПДК представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 — Основные статистические характеристики массива данных содержания подвижных форм токсичных элементов отходов углеобогащения, мг/кг

Элемент	\bar{x}	ПДК	$s_{\bar{x}}$	Me	Mo	σ	D	E_k	A_s
Свинец	11,82	6,0	3,89	7,0	7,0	14,03	196,7	7,57	2,64
Хром	1,27	6,0	0,24	1,85	2,0	0,85	0,72	-1,91	-0,46
Марганец	371,7	300,0 -700,0	79,46	255,1	375,0	286,5	82090,3	-0,18	0,95
Медь	9,15	3,0	1,67	9,2	12,0	6,02	36,22	-0,87	0,11
Цинк	28,96	23,0	11,2	11,0	35,0	40,37	1629,7	5,8	2,31
Никель	6,27	4,0	1,33	5,0	4,0	4,81	23,13	2,61	1,38
Кобальт	0,14	5,0	0,03	0,08	0,08	0,12	0,014	2,76	2,03
Фтор	10,03	2,8	7,66	2,2	2,15	25,42	646,01	10,99	3,31
Фтор водорастворимый	6,84	10,0	5,18	1,73	0,95	16,39	268,58	9,96	3,15

Примечание — Обозначение параметров см. таблицу 3.19

Сравнив статистические характеристики с ПДК для каждого из элементов, содержащихся в отходах углеобогащения, можно сделать вывод о том, что содержание хрома и кобальта в подвижной форме находится в пределах допустимой нормы. Содержание фтора, цинка и марганца для рассмотренных проб отходов углеобогащения превышает ПДК для 27,3, 38,5 и 46,2 % проб соответственно, причем максимальная кратность превышения ПДК по содержанию фтора в подвижной форме составляет 30,9 раз. Для 53,8 % проб зафиксировано повышенное содержание никеля. Повышенное содержание свинца и меди характерно для 69,2 и 84,6 % проб соответственно. Для подвижных форм токсичных элементов, содержащихся в отходах углеобогащения, по величине кратности превышения ПДК установлен следующий ряд элементов: $F > Pb > Zn > Cu > Ni > Mn$.

Сравнив полученные данные с результатами, определенными ранее для вскрышных и вмещающих пород [205], получим, что содержание свинца, мышьяка, цинка и марганца в валовой форме в отходах углеобогащения превышает аналогичные показате-

ли для вскрышных и вмещающих пород, в то время как в породах углеобогащения выявлено значительно более низкое содержание никеля. В то же время в отходах углеобогащения, как и во вскрышных и вмещающих породах, максимальное содержание в подвижной форме зафиксировано для свинца, меди, никеля и цинка.

Проведенный корреляционный анализ данных выявил наличие связи по содержанию цинка и фтора ($r = 0,83$), меди и цинка ($r = 0,69$) для подвижных форм токсичных элементов отходов углеобогащения. На рисунке 3.7 представлено распределение цинка и меди в подвижной форме в исследованных пробах отходов углеобогащения.



Рисунок 3.7 — Содержание цинка (1) и меди (2) в подвижной форме в серии проб пород углеобогащения

Определены с уровнем вероятности 95 % доверительные интервалы содержания для элементов, подчиняющихся в подвижной форме нормальному распределению: медь $9,15 \pm 3,27$ мг/кг, марганец $371,68 \pm 155,75$ мг/кг.

Выводы по разделу работы 3.3:

1. Компонентный состав исследованных отходов углеобогащения позволяет отнести их к потенциальному источнику токсичных элементов и соединений.
2. При проведении мероприятий экологического мониторинга территорий, вблизи которых расположены отвалы отходов углеобогащения, следует руководствоваться следующим приоритетным рядом элементов: $S > As > Zn > Pb > Hg > Sb > Mn$.
3. Определены доверительные интервалы для подвижных форм меди и марганца, с уровнем значимости 0,95.

3. Выявлена взаимосвязь содержания в отходах углеобогащения цинка и фтора, меди и цинка в подвижной форме.

4. Для подвижных форм токсичных элементов, содержащихся в отходах углеобогащения, по величине кратности превышения ПДК установлен следующий ряд элементов: $F > Pb > Zn > Cu > Ni > Mn$.

Выводы по главе 3

1. Вскрышные и вмещающие породы угольных месторождений Кемеровской области содержат валовые формы токсичных элементов (V, Cu, Pb, Ni, Cd, Zn, Mn) в количествах, не превышающих нормируемые показатели для основных типов почв, характерных для региона. Для вмещающих пород характерно присутствие углефильных элементов: ртути (до 7,1 мг/кг), сурьмы (до 6,5 мг/кг), мышьяка (до 18,2 мг/кг). Концентрация хрома в отходах угледобычи находится в диапазоне от 20,0 до 171,2 мг/кг, однако содержание валовой формы элемента в почвах в РФ не нормируется.

2. Максимальное содержание подвижных форм элементов во вскрышных и вмещающих породах наблюдается для меди (23,8 мг/кг), никеля (21,0 мг/кг), цинка (82,4 мг/кг) и свинца (51,7 мг/кг), концентрация подвижных форм марганца варьируется в диапазонах – от 26,0 до 539,0 мг/кг. Концентрации подвижных форм кобальта и хрома во вскрышных и вмещающих породах не превышают ПДК.

3. В водных вытяжках вскрышных и вмещающих пород обнаружены следующие элементы: Mo, Cu, V, Zn, Mn, As, Cr, Ni, Pb. Кадмий, кобальт, сурьма в водорастворимых формах данных отходов не проявляются. Вскрышные и вмещающие породы содержат хром в валовой форме, в подвижную форму он переходит незначительно, а в водной вытяжке содержание хрома превышает ПДК в 3-5 раз. Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что загрязнение водных объектов Кемеровской области такими тяжелыми металлами, как V, Cu, Mo, Ni, As, Mn, Cr, Zn происходит в том числе за счет вымывания при фильтрации природных водных потоков через массы вскрышных и вмещающих пород.

4. Компонентный состав исследованных золошлаковых отходов позволяет отнести их к потенциальному источнику токсичных элементов и соединений. Определены доверительные интервалы для содержащихся в золошлаках в валовой форме ванадия, хрома, никеля, олова и кобальта с уровнем значимости 0,95. Выявлена взаимосвязь со-

держания в золошлаках подвижных форм кобальта и никеля. Подтверждено наличие связи между содержанием марганца и свинца в валовой и подвижной форме.

5. Золошлаковые отходы при контакте с водой являются источником токсичных элементов (ванадия, молибдена, мышьяка, никеля, цинка, марганца и хрома) в грунтовых водах на территории золошлаковых отвалов и вблизи расположенных природных водоисточниках, содержание этих элементов в наблюдательных скважинах существенно превышает предельно допустимые концентрации в воде. Установлена значительная миграция подвижных форм тяжелых металлов (медь, никель, цинк, свинец) от золошлакоотвалов в почву, несмотря на низкие концентрации никеля и цинка в валовой форме. Анализ распределения токсичных металлов в системе: отходы – грунтовые (поверхностные) воды – почва позволяет количественно описать поступление тяжелых металлов в окружающую среду из золы и шлака, хотя степень распределения отдельных металлов в системе различна.

6. Для отходов углеобогащения определены доверительные интервалы концентраций подвижных форм меди и марганца с уровнем значимости 0,95. Выявлена взаимосвязь содержания в данных отходах цинка и фтора, меди и цинка в подвижной форме. Для подвижных форм токсичных элементов, содержащихся в отходах углеобогащения, по величине кратности превышения ПДК в почвах установлен следующий ряд элементов: $F > Pb > Zn > Cu > Ni > Mn$.

ГЛАВА 4. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОСТАВА ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗООБРАЗНЫХ, ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ОТХОДАХ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ

4.1. Разработка методики определения гранулометрического состава тонкодисперсных угольных частиц методом лазерной гранулометрии

Исследование гранулометрического состава угольных порошков имеет важное значение при проведении технологического, экологического и санитарно-гигиенического контроля. Использование пылеугольного топлива (ПУТ) для замены кокса в черной металлургии предполагает осуществление производственного контроля показателей качества ПУТ, в том числе и его гранулометрического состава [257]. Утилизация отходов угольной промышленности путем создания стабильного во времени водоугольного топлива (ВУТ) требует проведения контроля гранулометрического состава угольных шламов [258-260]. Обязательным условием при совершенствовании систем очистки выбросов обогатительных фабрик, теплоэнергетических установок, пунктов погрузки-разгрузки угля является информация о размере частиц в промышленной пыли. Поиск оптимальных инженерных решений по очистке сточных вод угольных предприятий от взвешенных веществ, повышение эффективности работы шламоотстойников также требует информации о гранулометрическом составе частиц и расчете кривых осаждения.

Поскольку угольные предприятия являются источником поступления взвешенных веществ в воздух рабочей зоны и атмосферный воздух [261], то при экологическом и санитарно-гигиеническом контроле и надзоре вопросы определения размера частиц имеют большое значение. Кроме того, введение гигиенических нормативов содержания взвешенных частиц в атмосферном воздухе с размерами 2,5 мкм (PM_{2,5}) и 10 мкм (PM₁₀) [262] и внесение этих показателей в перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [263] предполагает совершенствование аналитического контроля и разработку методик анализа гранулометрического состава тонкодисперсных материалов. Существует также необходимость проведения инвентаризации промышленных источников

выбросов в атмосферу взвешенных частиц с размерами менее 10 мкм (PM10) и менее 2,5 мкм (PM2,5). Особенно актуальна эта проблема для угольной отрасли.

Для определения гранулометрического состава дисперсных материалов используется широкий набор методов: ситовой анализ, седиментационный анализ, кондуктометрический метод (метод Коултера), микроскопия, лазерная дифракция [264]. Все эти методы имеют свои достоинства и недостатки, ограничения по применению.

Определение гранулометрического состава порошков углей выполняется ситовым методом в соответствии с ГОСТ 2093-82 [265]. Однако, при анализе образцов с размерами частиц менее 40 мкм данный метод имеет ограничения по использованию. Поэтому разработка методики определения гранулометрического состава тонкодисперсных угольных порошков является актуальной, а метод лазерной дифракции может быть эффективно использован для решения данной задачи. Общий алгоритм определения размеров частиц взвесей и аэрозолей, требования к дисперсионным средам при использовании метода лазерной гранулометрии приведены в нормативных документах [266-268].

В работах [269-272] выполнена разработка методики определения гранулометрического состава порошков углей методом лазерной дифракции.

В качестве объектов исследований были выбраны стандартные образцы углей марки ГЖО (СО-41), марки ОС (СО-42), марки Г (СО-43), измельченные до класса крупности 0-0,2 мм и подготовленные ОАО «ЗСИЦентр» к проведению межлабораторной аттестации. Основные технические характеристики и элементный состав стандартных образцов углей представлены в таблице 4.1.

Исследование однородности гранулометрического состава стандартных образцов угля проводилось в классах крупности (-0,074+0 мм), (-0,1-0,074 мм), (-0,2+0,1 мм) на 20 пробах каждого образца. Кроме того, были проведены определения гранулометрического состава образцов угольных шламов, выбросов пыли обогатительных фабрик.

Для определения гранулометрического состава порошков углей использовали два метода: ситовой анализ по ГОСТ 2093-82 [265] и лазерную дифракцию.

Определение гранулометрического состава порошков угля методом лазерной дифракции проводили с использованием анализатора крупности частиц Analysette 22 MicroTec plus («FRITSCH», Германия). Измерительный блок анализатора имеет два полупроводниковых лазера: зеленый ($\lambda=532$ нм, 7 мВт) и инфракрасный ($\lambda=850$ нм, 9 мВт), которые позволяют проводить измерения в диапазоне 0,08-2000 мкм. При этом детектор

регистрирует 108 классов размеров частиц. Блок диспергирования имеет объем жидкости 300-500 мл, оснащен центробежным насосом с регулируемой производительностью и ультразвуковым излучателем с регулируемой мощностью (максимальная мощность 60 Вт, частота 40 кГц). В контуре пробы используются следующие материалы: нержавеющая сталь, тефлон, стекло BK7, Viton Extreme, шланги из Norprene A-60-G. Рабочей жидкостью в блоке диспергирования являлась водопроводная вода, дополнительно очищенная системой катриджных фильтров. Для создания дисперсионной среды применяли поверхностно-активные вещества: Dusazin 901 (Fritsch, Германия).

Таблица 4.1 — Элементный состав и технические характеристики образцов углей

Показатель, единица измерения	СО-41 (уголь марки ГЖО)	СО-42 (уголь марки ОС)	СО-43 (уголь марки Г)
Зольность, A^d , %	12,1	16,5	12,1
Действительная плотность, d_r^d , г/см ³	1,45	1,46	1,45
Сера S_t^d , %	0,24	0,26	0,32
Фосфор P^d , %	0,010	0,008	0,048
Выход летучих веществ V^{daf} , %	35,8	21,5	34,8
Теплота сгорания Q_b^{daf} , МДж/кг	32,457	35,057	32,924
Углерод C^{daf} , %	81,77	87,84	82,39
Водород H^{daf} , %	5,40	4,63	5,25
Азот N^{daf} , %	1,85	2,16	2,08
Хлор, Cl^d , %	<0,02	<0,02	<0,02
Мышьяк, As^d , %	<0,0005	<0,0005	<0,0005

Для оптимизации условий выполнения измерений методом лазерной дифракции при диспергировании в водной среде были выбраны следующие параметры: концентрация поверхностно-активного вещества в измерительном контуре, скорость циркуляции пробы через измерительную ячейку, мощность ультразвуковой обработки суспензии.

Подбор оптимальных условий проведения измерений при анализе методом лазерной дифракции осуществляли как на подготовленных стандартных образцах углей, так и пробах угольных шламов и промышленной пыли.

На рисунке 4.1 представлено влияние мощности ультразвука блока жидкостного диспергирования пробы на результат измерения распределения частиц по размерам для пробы угольного шлама.

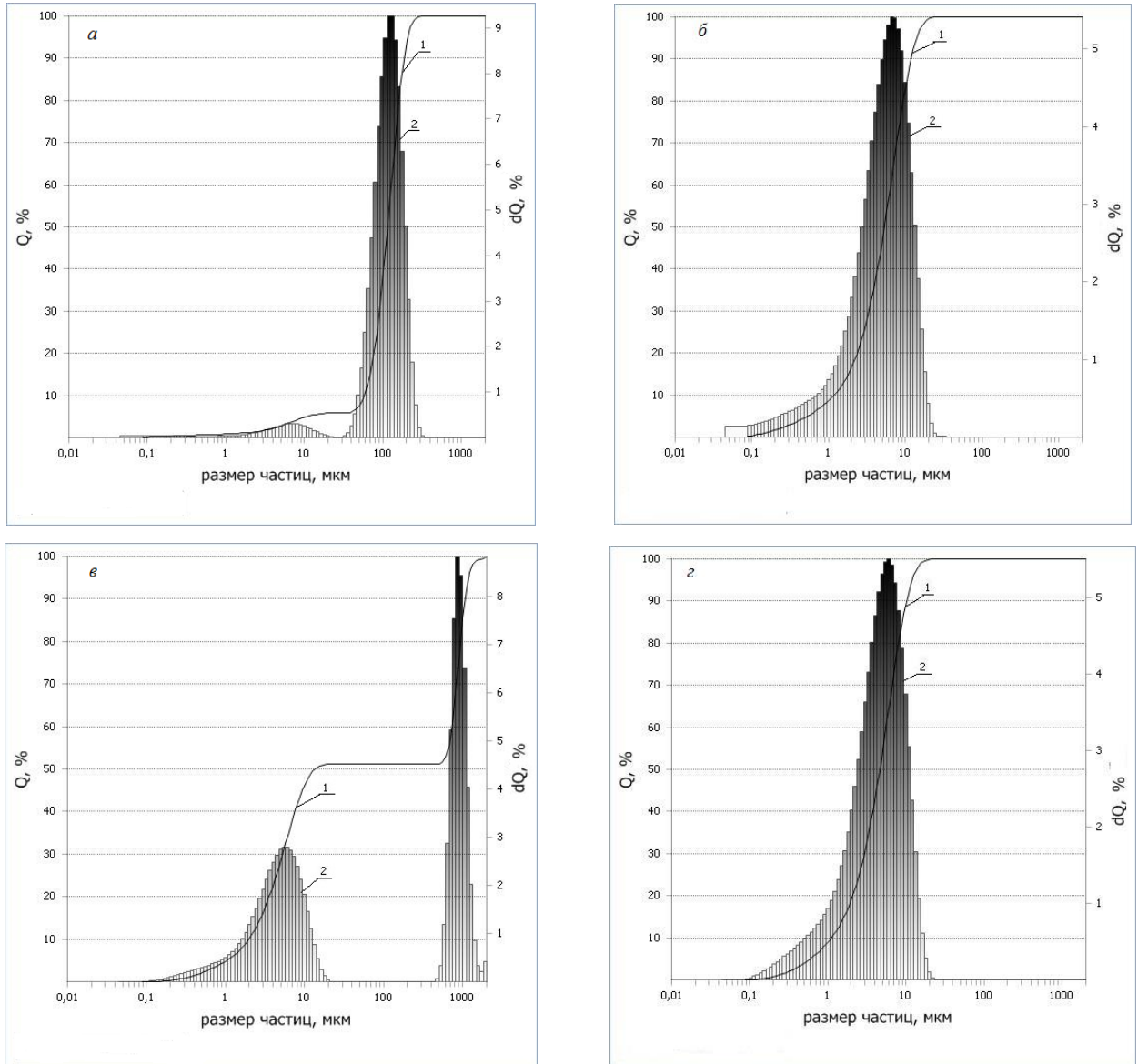


Рисунок 4.1 — Влияние мощности ультразвукового излучения (УЗИ) блока жидкостного диспергирования пробы на результат измерения распределения частиц по размерам для пробы угольного шлама. а – мощность УЗИ 0 Вт, б – мощность УЗИ 18 Вт, в – мощность УЗИ 36 Вт, г – мощность УЗИ 60 Вт. 1 – интегральная кривая распределения, 2 – дифференциальная кривая распределения

Показано, что увеличение мощности от 0 до 18 Вт приводит к разрушению агрегатов частиц, а последующее увеличение мощности до 36 Вт способствует образованию крупных агрегатов частиц (до 1000 мкм). Однако, при мощности 60 Вт агрегаты частиц вновь разрушаются.

Таким образом, мощность ультразвука блока жидкостного диспергирования оказывает значительное влияние на результат измерения порошков угольных проб и должна быть обязательно тщательно подбираться. Склонность частиц к агрегированию под действием ультразвукового излучения будет зависеть от химического состава пробы и наличия в ней соединений, имеющих магнитные свойства. Например, присутствия оксидов железа в пробах угольных шламов или промышленных выбросов.

Эти же свойства образцов оказывают влияние и на оптимальную скорость циркуляции пробы через измерительную ячейку.

Важнейшим параметром при измерении гидрофобных материалов в водных средах является тип и концентрация поверхностно-активного вещества в измерительном контуре.

Для качественного диспергирования гидрофобных порошков в водных средах используются различные поверхностно-активные вещества (Calgon, Tween, Pril, Dusazin 901 и др.), буферные растворы, органические растворители. В работе [273] измерения дисперсного состава ВУТ методом лазерной дифракции проводили в водной среде, при этом авторы указывали на образование агрегатов частиц. В работе [274] были предложены условия для определения гранулометрического состава пресс-порошков на основе пекового кокса с предварительным диспергированием образцов в растворе 25 %-ного этилового спирта с обработкой во внешней ультразвуковой ванне в течение 30 с. Измерения методом лазерной дифракции проводили при постоянно включенном ультразвуковом диспергаторе измерительной ячейки. Авторы [270] при измерениях гранулометрического состава порошков графитов в качестве ПАВ использовали бытовую жидкость для мытья посуды «FAIRY», имеющую в своем составе анионное и неионогенное ПАВ. В работе [275] для диспергирования проб порошка искусственного графита предложено использовать неионогенный фторсодержащий ПАВ, состоящий из гидрофобного фторалкильного радикала (1H,1H,11H-эйкозофтор-1-ундеканол) и гидрофильной части, содержащий первичные и вторичные свободные гидроксильные и метилгидроксильные

группы при оксипропиленовой цепочке. Метод лазерной дифракции был использован авторами [276] для анализа угольных порошков в диапазоне 18-224 мкм, отмечено увеличение агрегирования при уменьшении размеров частиц, однако условия измерения не описаны. В работах [277, 278] методом лазерной дифракции определены гранулометрические характеристики необогащённого шлама, концентрата и отходов флотации углей. Установлено, что выход частиц крупностью менее 1 мкм составляет 1,2–5,2 % по массе и 98,4–99,0 % по количеству. Однако авторами не указан состав дисперсионной среды, что при анализе гидрофобного тонкодисперсного материала имеет существенное значение.

Авторами [279] изучен дисперсный состав водоугольных суспензий с размерами частиц в диапазоне 38-250 мкм, показано влияние размеров частиц на устойчивость суспензий при их стабилизации различными ПАВ. Одной из задач, решаемых в работе [280], является определение гранулометрического состава почв техногенных ландшафтов, формирующихся на отвалах Ольжерасского угольного разреза (Кузбасс) и представленных смесью вскрышных и вмещающих пород. При этом в почвах изученных отвалов находилось значительное количество углистых частиц (содержание углерода составляло от 21 до 32 %). При выполнении исследований авторы суспендировали навеску пробы (0,15 г) в дистиллированной воде (20-25 дм³) под действием УЗИ, при этом не указывается об использовании каких-либо добавок в водную среду. Можно предположить, что данный факт явился причиной получения авторами значительно разброса результатов параллельных определений фракции частиц менее 5 мкм (от 21 до 131 %), поскольку гидрофобные угольные частицы плохо смачиваются в водной среде и образуют агрегаты. Таким образом, использование ПАВ при диспергировании угольных порошков является обязательным условием получения правильных результатов при анализе методом лазерной дифракции.

Нами для эффективного смачивания порошков угля был использован препарат Dusazin 901 (Fritsch, Германия). Влияние концентрации данного ПАВ на результат измерения гранулометрического состава пробы стандартного образца угля СО-42 марки ОС представлено на рисунке 4.2. Гидрофобный угольный порошок без добавления ПАВ образует агрегаты частиц, тогда как использование 0,05 мл Dusazin 901 на 600 мл диспергирующей жидкости обеспечивает стабильное и воспроизводимое измерение.

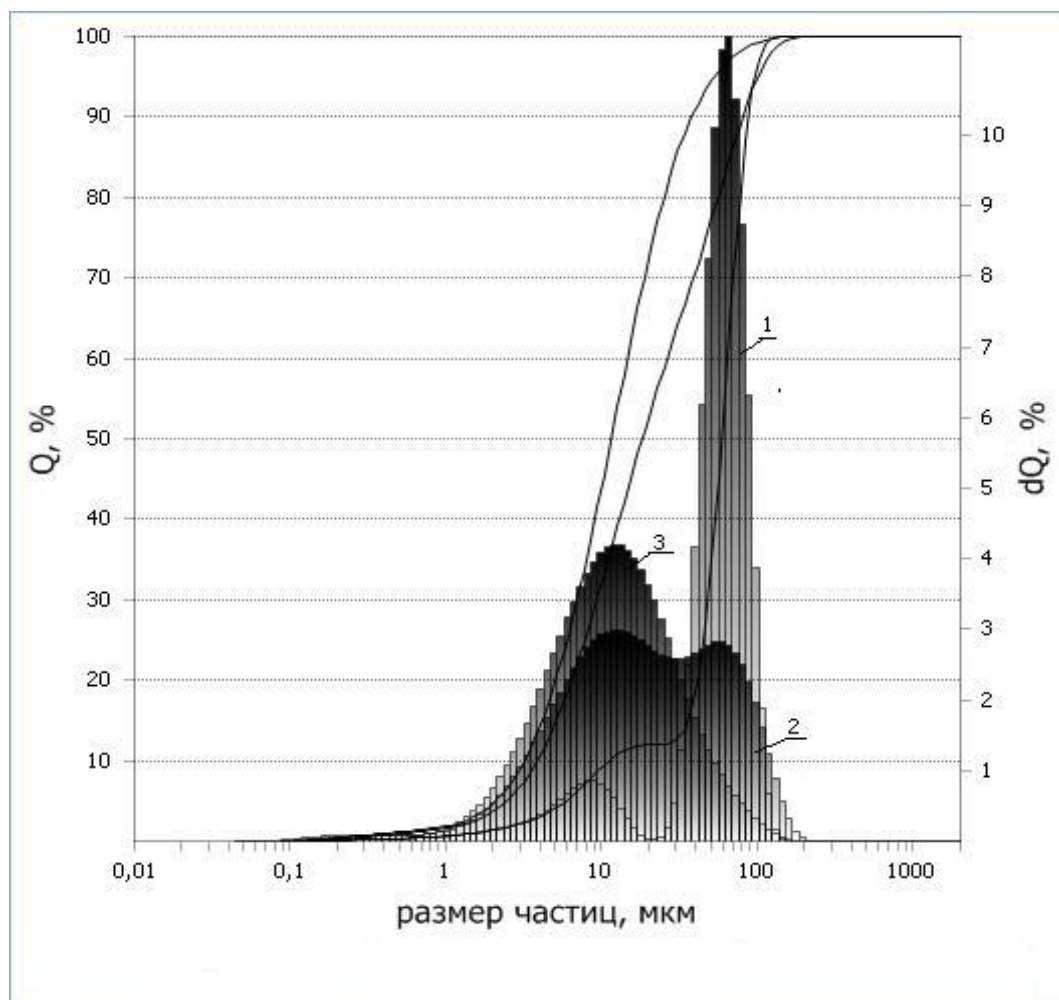


Рисунок 4.2 — Влияние концентрации ПАВ в водной дисперсионной среде измерительного контура прибора на результат измерения гранулометрического состава пробы стандартного образца угля СО-42 марки ОС. 1 – без добавления ПАВ, 2 – 0,02 мл Dusazin 901, 3 – 0,05 мл Dusazin 901

Проведены сличительные исследования по определению гранулометрического состава порошков различных марок угля методами лазерной гранулометрии и ситовым анализом по ГОСТ 2093-82. Результаты измерений приведены в таблицах 4.2-4.4. Удовлетворительные результаты получены для образцов марок ГЖО и Г во всех диапазонах определения. Для образцов марки ОС предел воспроизводимости между двумя методами в диапазонах 0,074+0 и -0,20+0,10 мм превышен в 1,5 раза и 1,2 раза соответственно.

Таблица 4.2 — Результаты определения гранулометрического состава стандартных образцов угля СО-41, СО-42, СО-43 ситовым методом по ГОСТ 2093-82

Наименование стандартного образца	Класс, мм	Выход продукта, % (среднее значение)	Среднеквадратическое отклонение
СО-41, уголь марки ГЖО	-0,074+0	76,93	0,74
	-0,10+0,074	11,38	0,81
	-0,20+0,10	11,62	0,88
СО-42, уголь марки ОС	-0,074+0	78,92	1,45
	-0,10+0,074	10,55	1,26
	-0,20+0,10	10,61	0,65
СО-43, уголь марки Г	-0,074+0	75,80	3,26
	-0,10+0,074	12,84	2,37
	-0,20+0,10	10,61	1,38

Таблица 4.3 — Результаты определения гранулометрического состава стандартных образцов угля СО-41, СО-42, СО-43 методом дифракции лазерного излучения с применением лазерного анализатора Analysette-22 Micro Tec plus (Fritsch, Германия)

Наименование стандартного образца	Класс, мм	Выход продукта, % (среднее значение)	Среднеквадратическое отклонение
СО-41, уголь марки ГЖО	-0,074+0	84,23	5,01
	-0,10+0,074	10,18	2,11
	-0,20+0,10	5,60	2,95
СО-42, уголь марки ОС	-0,074+0	95,04	1,21
	-0,10+0,074	4,20	1,02
	-0,20+0,10	0,77	0,29
СО-43, уголь марки Г	-0,074+0	82,01	0,55
	-0,10+0,074	11,32	0,21
	-0,20+0,10	6,65	0,35

Таблица 4.4 — Сводная таблица результатов определения гранулометрического состава стандартных образцов угля СО-41, СО-42, СО-43 ситовым методом и методом лазерной дифракции

Наименование стандартного образца	Класс, мм	Разность результатов испытаний, полученных между двумя методами, % абс.	Предел воспроизводимости по ГОСТ 2093-82, R, %	Оценка разности результатов испытаний, полученных двумя методами
СО-41, уголь марки ГЖО	-0,074+0	7,30	10,5	удовл.
	-0,10+0,074	1,20	8,1	удовл.
	-0,20+0,10	6,02	8,1	удовл.
СО-42, уголь марки ОС	-0,074+0	16,12	10,5	неудовл.
	-0,10+0,074	6,35	8,1	удовл.
	-0,20+0,10	9,84	8,1	неудовл.
СО-43, уголь марки Г	-0,074+0	6,21	10,5	удовл.
	-0,10+0,074	1,52	8,1	удовл.
	-0,20+0,10	3,96	8,1	удовл.

Таким образом, определение гранулометрического состава угольных тонкодисперсных порошков методом лазерной дифракции обеспечивает получение правильных результатов при условии проведения измерений в водной среде с добавкой высокоэффективного поверхностно-активного вещества, при средней скорости перемешивания и мощности ультразвука 60 Вт.

Типичное распределение частиц по размерам пробы СО-41 стандартного образца угля марки ГЖО, полученное методом лазерной гранулометрии на анализаторе ANALYZETTE 22 MicroTec plus, приведено на рисунке 4.3.

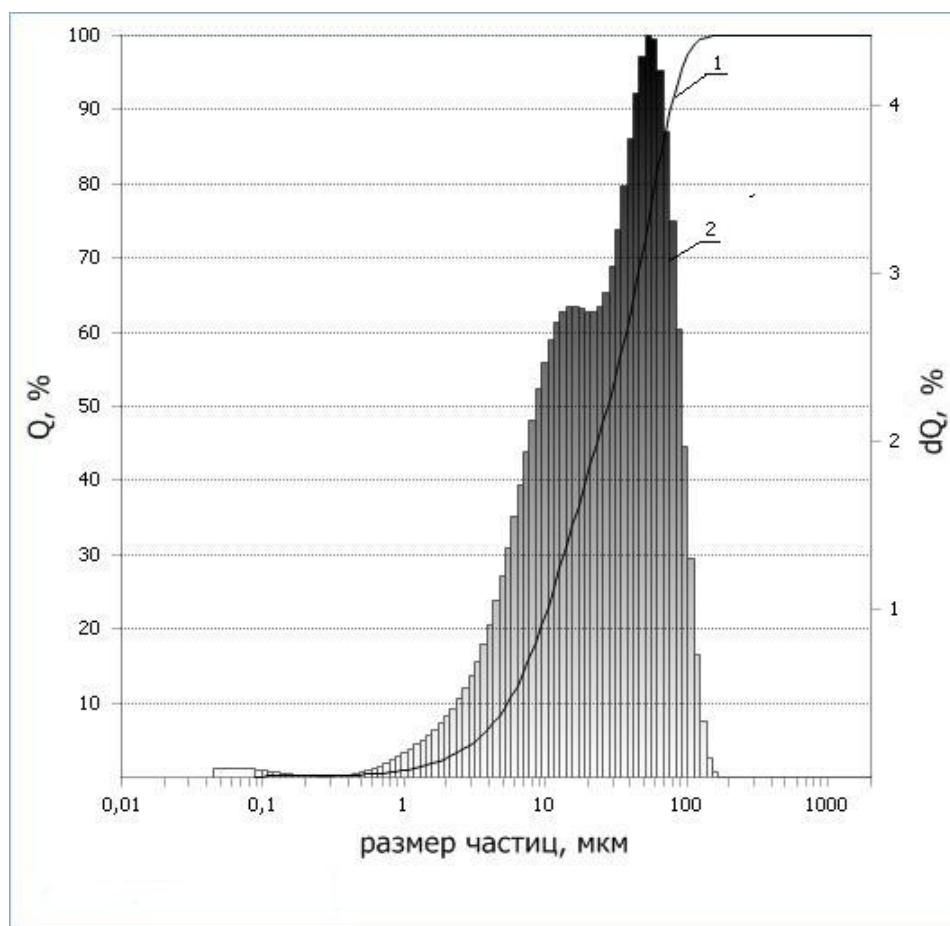


Рисунок 4.3 – Типичное распределение частиц по размерам пробы СО-41 стандартного образца угля марки ГЖО, полученное методом лазерной гранулометрии на анализаторе ANALYZETTE 22 MicroTec plus. Условия измерения: дисперсионная среда – вода, с добавкой 0,05 мл Dusazin 901 (Fritsch, Германия); мощность ультразвука 60 Вт. 1 – интегральная кривая распределения, 2 – дифференциальная кривая распределения. Характеристики распределения: d_{10} – 5,41 мкм, d_{50} – 27,54 мкм, d_{90} – 77,09 мкм

Метрологическая оценка результатов определений ситовым методом и методом лазерной гранулометрии проведена на сериях стандартных образцов углей марок ГЖО, ОС, Г для диапазонов $-0,074+0$, $-0,10+0,074$, $-0,20+0,10$ мм. Удовлетворительные результаты получены для образцов марок ГЖО и Г во всех диапазонах определения. Для образцов марки ОС предел воспроизводимости между двумя методами в диапазонах $0,074+0$ и $-0,20+0,10$ мм превышен в 1,5 раза и 1,2 раза соответственно.

4.2. Распределение частиц по размерам в сточных водах, промышленных выбросах, отходах предприятий по добыче и переработке угля

4.2.1. Распределение частиц по размерам в сточных шахтных водах

С применением методики, описанной в разделе 4.1, выполнены исследования распределения частиц по размерам в сточных шахтных водах. В сточных шахтных водах распределение частиц по размерам может иметь различный вид, в некоторых случаях распределение имеет бимодальный характер. Размер частиц в шахтных водах варьируется в широких пределах: от 2 до 200 мкм. Большое значение для получения объективных данных о размерах частиц имеет представительность отбора пробы сточной воды. Для пробы, которая имеет гранулометрический состав, представленный на рисунке 4.4, произведен расчет скорости оседания от диаметра частиц. Данная информация используется при проектировании шахтных отстойников или выборе способа очистки сточных вод.

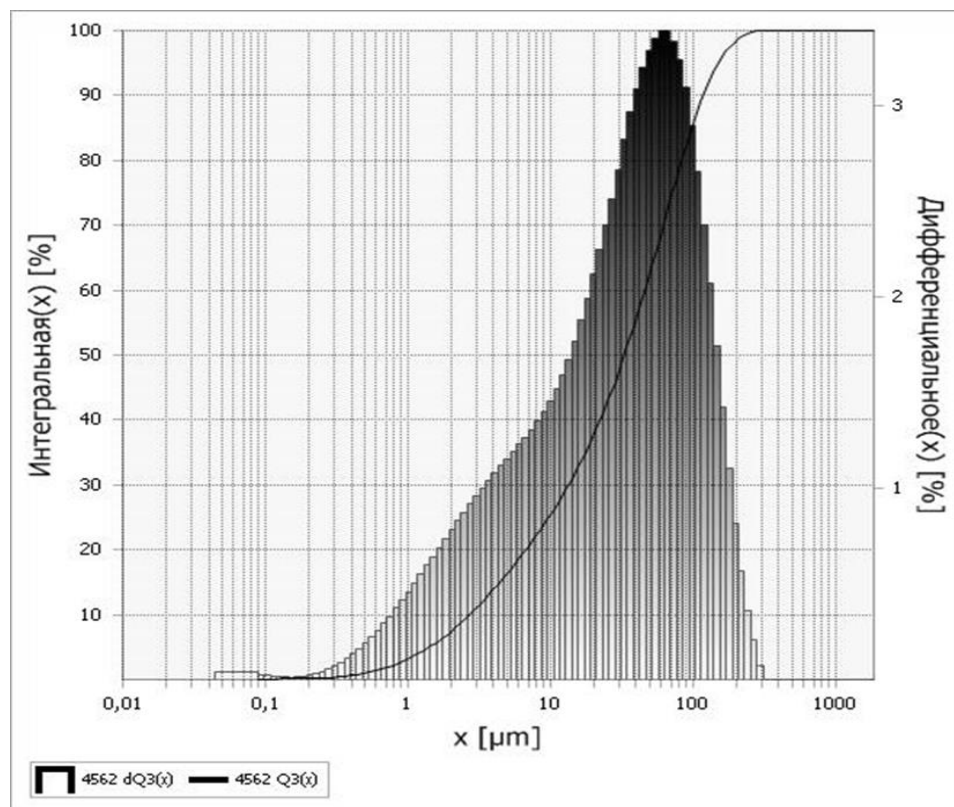


Рисунок 4.4 – Распределение частиц по размерам в пробе сточной шахтной воды. Распределение имеет следующие параметры: d_{10} – 2,71 мкм, d_{50} – 33,09 мкм, d_{90} – 118,07 мкм

На рисунке 4.5 представлен график зависимости скорости оседания от диаметра частиц в сточной шахтной воде.

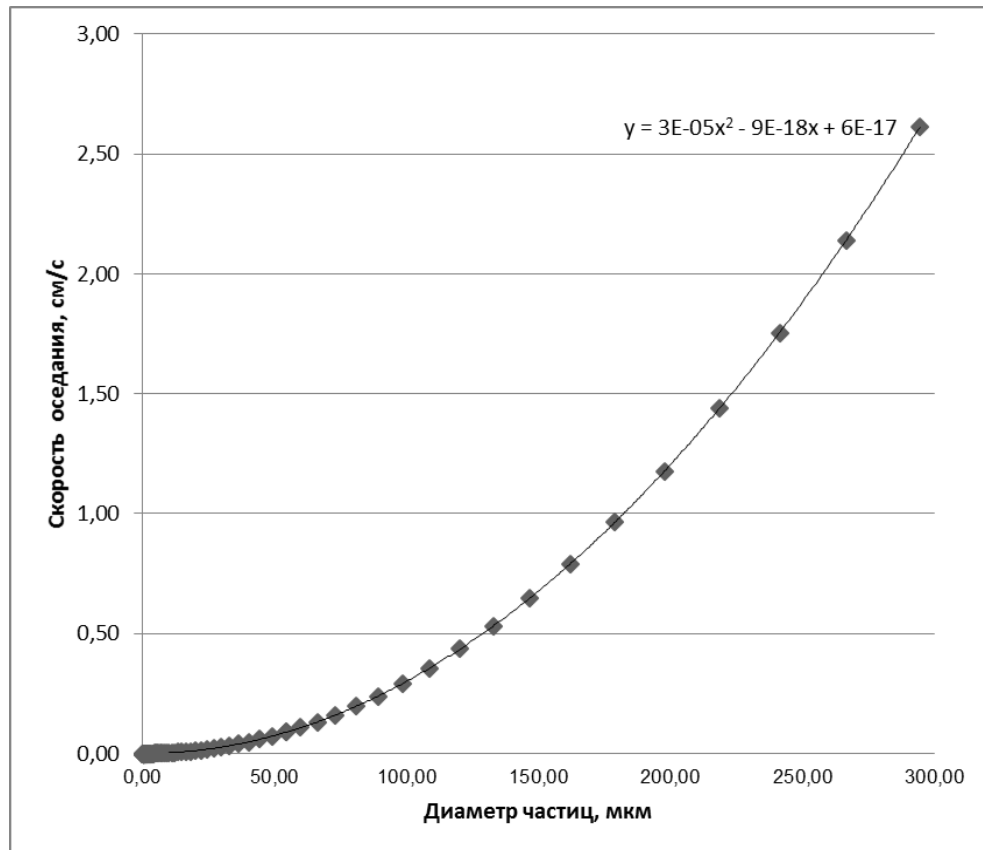


Рисунок 4.5 – График зависимости скорости оседания от диаметра частиц в сточной шахтной воде

Изучено распределение частиц по размерам в пробе промывочной воды модульной дегазационной установки, применяемой для предварительной дегазации разрабатываемых угольных пластов и откачивания метановоздушной смеси из выработанного пространства шахты. Типичное распределение частиц по размерам для данного объекта исследования представлено на рисунке 4.6. Данная проба содержит 90 % частиц с размерами менее 13,40 мкм.

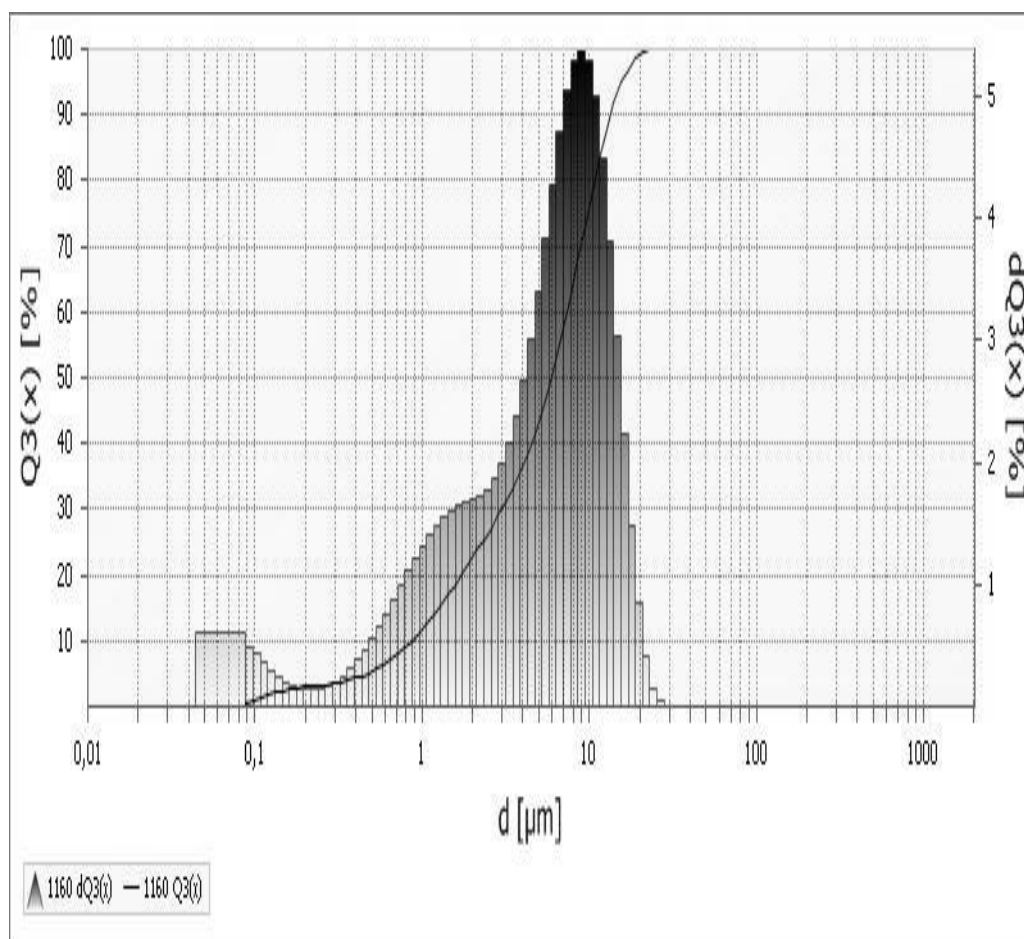


Рисунок 4.6 – Распределение частиц по размерам в пробе промывочной воды модульной дегазационной установки, применяемой для предварительной дегазации разрабатываемых угольных пластов. Распределение имеет следующие параметры: d_{10} – 0,86 мкм, d_{50} – 5,95 мкм, d_{90} – 13,40 мкм

Исследования проб промывочных вод модульных дегазационных установок показали, что гранулометрический состав частиц в данных водах представлен преимущественно мелкими классами. В отдельных пробах 90 % частиц имели размер менее 1,6 мкм, а нижний диапазон размеров частиц находился за пределами измерений анализатора (менее 0,08 мкм).

4.2.2. Гранулометрический состав частиц в выбросах угольных обогатительных фабрик

Типичное распределение частиц по размерам в выбросах угольной обогатительной фабрики представлено на рисунке 4.7. Пробы отбирались в условиях изокINETичности. Результаты исследований использовались для оптимизации работы аспирационных установок с целью сокращения выбросов в атмосферу. Содержание частиц в данной пробе с размерами менее 2,5 мкм (PM_{2,5}) составляет 40,3 %, содержание частиц с размерами менее 10 мкм (PM₁₀) составляет 97,9 %. Таким образом, данная проба выбросов угольной обогатительной фабрики содержат преимущественно тонкодисперсные частицы PM_{2,5} и PM₁₀, которые включены в государственный реестр обязательных для контроля показателей.

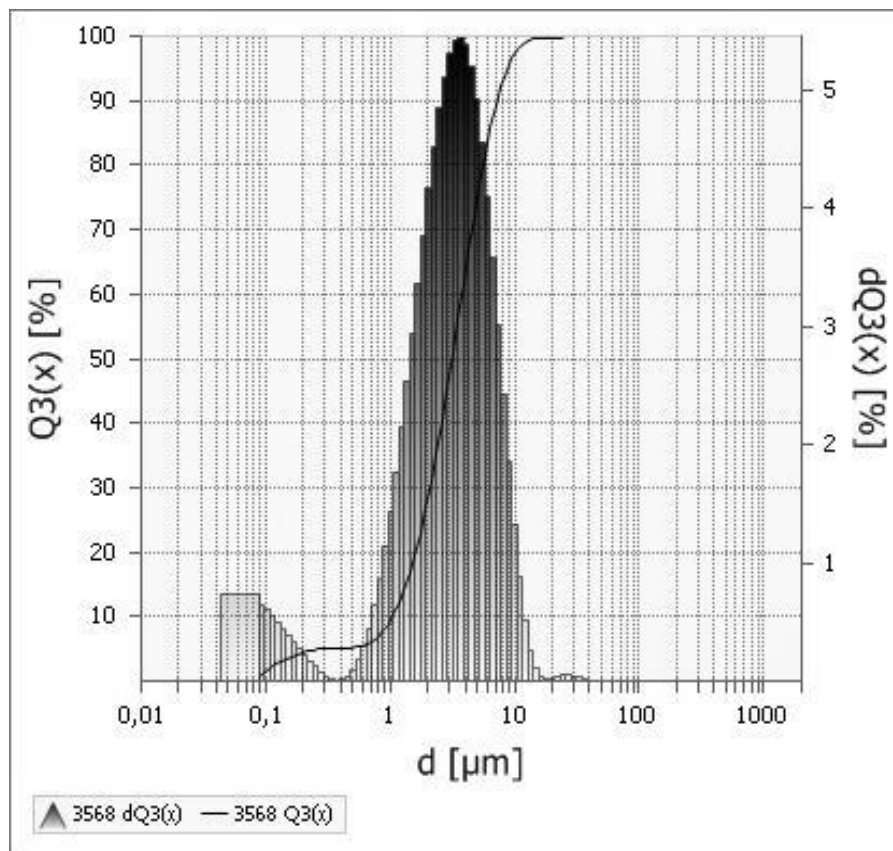


Рисунок 4.7 – Распределение частиц по размерам в выбросах угольной обогатительной фабрики. Параметры распределения: d_{10} – 1,06 мкм, d_{50} – 3,16 мкм, d_{90} – 7,00 мкм

4.2.3. Гранулометрический состав частиц в отходах угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий

Изучен гранулометрический состав тонкодисперсных отходов добычи и переработки углей. Типичное распределение частиц по размерам в пробе кека метаморфизированных углей угольного разреза приведено на рисунке 4.8.

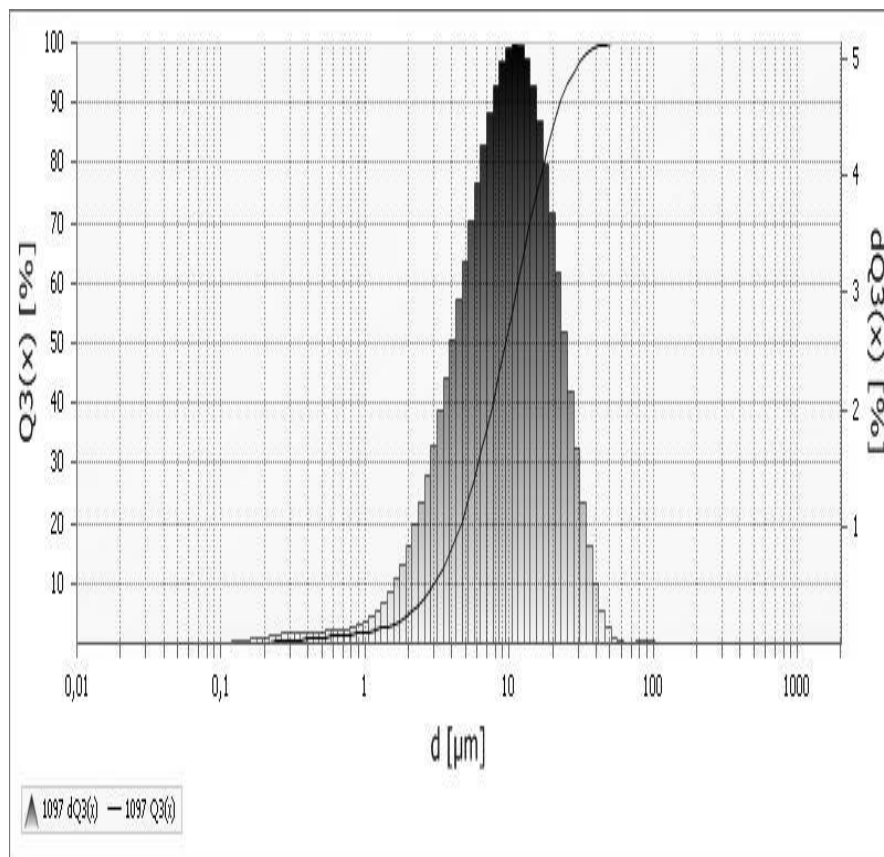


Рисунок 4.8 – Распределение частиц по размерам в пробе кека метаморфизированных углей. Параметры распределения: d_{10} – 3,04 мкм, d_{50} – 9,45 мкм, d_{90} – 22,73 мкм

Изучение гранулометрического состава хвостов угольной обогатительной фабрики выполнялось комбинированным методом: с использованием как ситового анализа, так и метода лазерной гранулометрии. Распределение частиц по размерам для фракции менее 500 мкм приведено на рисунке 4.9.

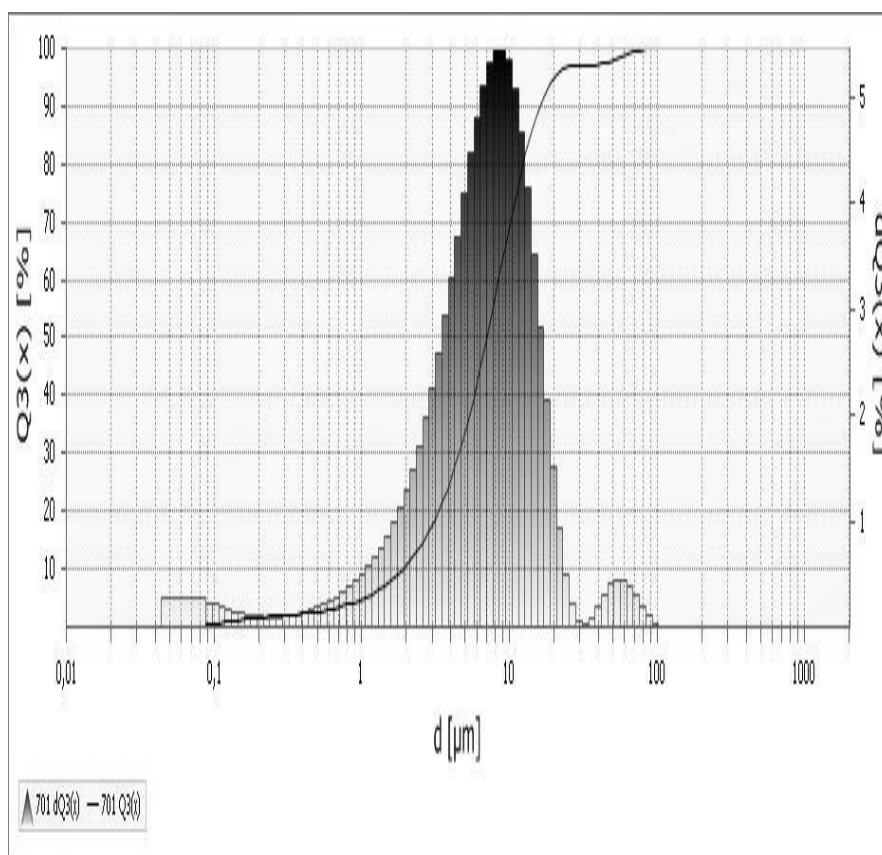


Рисунок 4.9 – Распределение частиц по размерам в пробе хвостов обогатительной фабрики. Параметры распределения: d_{10} – 3,04 мкм, d_{50} – 9,45 мкм, d_{90} – 22,73 мкм

Гранулометрический состав пробы хвостов обогатительной фабрики, определенный комбинированным методом, приведен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Распределение частиц по размерам в хвостах обогатительной фабрики

Класс крупности, мм	Вес фракции, г	Содержание, %
0,500	26,56	2,82
-0,500+0,315	7,60	0,81
-0,315+0,150	130,96	13,91
-0,150+0,074	85,20	9,05
-0,074+0,044	18,49	1,96
-0,044+0,0	672,92	71,45
Итого	941,73	100,00

Из результатов определения следует, что фракция с размерами $-0,044+0,0$ составляет 71,45 %.

Кроме того, метод лазерной гранулометрии был использован для изучения дисперсного состава микросфер зол уноса теплоэлектростанций [281, 282].

Выводы по главе 4

1. Разработана методика определения гранулометрического состава тонкодисперсных угольных материалов методом лазерной дифракции (Приложение В). Методика позволяет определять дисперсный состав суспензий и сухих материалов в диапазоне измерений 0,08 – 2000 мкм. Найдены оптимальные условия выполнения измерений при диспергировании в водной среде: концентрация поверхностно-активного вещества в измерительном контуре, скорость циркуляции пробы через измерительную ячейку, мощность ультразвуковой обработки суспензии. Подбор оптимальных условий проведения измерений при анализе методом лазерной дифракции осуществляли как на подготовленных стандартных образцах углей, так и пробах угольных шламов и промышленной пыли. Измерения проводятся в водной среде с добавкой высокоэффективного поверхностно-активного вещества Dusazin 901 (Fritsch, Германия), при средней скорости перемешивания и мощности ультразвука 60 Вт.

2. Изучено распределение частиц по размерам в пробах угольных шламов, осадках сточных вод шахт и разрезов, выбросах угольных обогатительных фабрик. Показано, что данные объекты исследования содержат значительное количество частиц мелких классов. Следовательно, мониторинг атмосферного воздуха на территориях, прилегающих к угледобывающим и углеперерабатывающим предприятиям должен включать определение частиц с размерами менее 2,5 мкм (PM_{2,5}) и с размерами менее 10 мкм (PM₁₀), которые включены в реестр показателей, обязательных для государственного экологического контроля.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ПОСТУПАЮЩИХ В АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ ИЗ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Угольные пласты и вмещающие породы содержат природные газы, которые образовались в результате разложения и метаморфизма органического вещества и газовых компонентов воздуха, проникающих в них с поверхности. Основным компонентом природных газов угольных пластов, не затронутых процессами газового выветривания, является метан. Общие ресурсы метана угольных пластов в России оцениваются в 50 - 83 трлн м³, что сопоставимо с запасами природного газа (доказанные геологические запасы природного газа составляют 48,8 трлн м³) [283]. С развитием технологий и методов разведки, бурения и добычи газа и с учетом уникальных свойств угля количество промышленных проектов по извлечению метана из угольных пластов растет, расширяется база знаний о данном полезном ископаемом [284-286]. Совершенствуются методики изучения газоносности угольных пластов, что позволяет более точно определять ресурсы метана угольных пластов [287-289]. Компания ООО «Газпром добыча Кузнецк» на Талдинском угольном месторождении (Кузнецкий угольный бассейн) запустила первый в России промысел по добыче угольного метана. Стабильный уровень добычи метана угольных пластов в Кузбассе планируется в объеме 4 млрд м³ в год. Согласно разрабатываемой Программе газификации Кемеровской области, к 2025 году Кузбасс должен не только полностью сам удовлетворять свои потребности в природном газе, но и существенно расширить рынок сбыта газа (до 6,84 млрд м³) за счет газификации населения области, использования метана в качестве автомобильного топлива и для электрогенерации.

На практике природное газовое топливо уже сейчас стало одним из самых эффективных моторных топлив, имея ряд преимуществ над традиционным топливом – низкая себестоимость, увеличение срока службы моторного масла до 30 %, снижение интенсивности загрязнения атмосферы на 40-60 % [290, 291]. В Кузбассе имеются все предпосылки для использования метана угольных пластов в качестве компримированного моторного топлива, спрос на которое будет увеличиваться с развитием сети автомобильных газонаполнительных компрессорных станций, ростом отпускных цен на дизельное и бензиновое топливо.

Получение газового моторного топлива на основе газа метана с заданными свойствами является сложной технологической задачей. Природный топливный компримированный (сжатый) газ получают из горючего природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам или городским газовым сетям, компримированием и удалением примесей на газонаполнительной компрессорной станции по технологии, не предусматривающей изменения компонентного состава и утвержденной в установленном порядке.

Природные газы угольных пластов, добываемые для использования в качестве энергоносителей, должны соответствовать параметрам качества, определение которых предусматривает использование широкого перечня физико-химических методов исследований. В работах [292-297] выполнено исследование качественного, количественного состава и физико-химических свойств газа угольных пластов Талдинского метаноугольного месторождения.

Использование газа угольных пластов в качестве энергоносителя будет способствовать снижению выбросов в атмосферу активных парниковых газов, а также повысит безопасность ведения работ по добыче угля.

5.1. Изучение газоносности и состава газа угольных пластов с точки зрения определения его экологических и технологических показателей

Как уже отмечалось выше, методики изучения газоносности углей совершенствуются, что позволяет более точно определять ресурсы метана угольных пластов [287-289]. В сотрудничестве с техническим комитетом по стандартизации ТК179 «Твердое минеральное топливо» разработан отечественный нормативный документ ГОСТ Р 55955-2014 «Стандартная практика определения содержания газа в угле», который включен в область аккредитации и используется испытательной лабораторией ОАО «ЗСИЦентр» для оценки газоносности углей.

Комплексное изучение газоносности углей, включающее не только оценку объемного содержания газа в углях и углевмещающих породах, но и определение качественного и количественного состава газов, позволяет планировать направления возможного использования данного природного ресурса. Поскольку в традиционные схемы изучения газоносности угольных пластов, реализуемые на территории Кемеровской области, определение концентраций серосодержащих соединений и тяжелых углеводоро-

дов не входит, то данное направление исследований явилось актуальным для вновь осваиваемого Талдинского месторождения.

Для изучения возможности использования газа угольных пластов Талдинского месторождения в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания проведено комплексное исследование его физико-химических параметров.

Для отбора проб газа из линий высокого давления использовались двугорлые пробоотборники БДП-12-2-9.8 (ООО «НПО «Поиск», г. Москва) с максимальным рабочим давлением до 150 кгс/см². При определении смолы, пыли, сероводорода и меркаптановой серы для отбора проб газа использовали газовый счетчик барабанного типа ГСБ-400.

Исследование компонентного состава газа, извлеченного из скважин Талдинского месторождения и Нарыкско-Осташкинской площади проведено методом, основанным на сочетании газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии с использованием детекторов по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационных детекторов (ПИД). Углеводороды C1-C6 разделяли методом газожидкостной хроматографии, а неуглеводородные компоненты (водород, кислород, азот, оксид углерода и диоксид углерода) – методом газоадсорбционной хроматографии [298].

Определение углеводородов в природных газах проводилось на хроматографе «Хроматэк-Кристалл-5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола) с ПИД. Разделение смеси осуществлялось на капиллярной колонке HP-PLLOT/Q (30 м x 0,53 мм, толщина привитого слоя полистирол-дивинилбензола – 40,0 мкм). Условия хроматографирования: начальная температура колонки – 50 °С, градиент температуры до 160 °С со скоростью 10 °С/мин, градиент температуры до 200 °С со скоростью 15 °С/мин; расход газа-носителя (азот) – 12,5 мл/мин, расход водорода – 25 мл/мин, расход воздуха – 250 мл/мин, температура ПИД – 250 °С, температура испарителя – 150 °С, температура крана-дозатора – 120 °С.

Определение неуглеводородных компонентов проводилось на хроматографе «Хроматэк-Кристалл-5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола) с ДТП, метанатором и ПИД. В процессе хроматографирования пробы газа на набивных колонках Carbosieve SII (3 м x 2 мм, 80/100 меш) и Hayesep Q (1,5 м x 2 мм, 80/100 меш) разделяются водород, оксид углерода, метан и диоксид углерода. Далее водород, метан и диоксид углерода детектируются на первом ДТП. Оксид углерода и диоксид углерода опре-

деляются на ПИД после каталитического восстановления этих компонентов до метана в метанаторе. На колонках СаА (2 м х 3 мм, 60/80 меш) и Carbosieve SII (3 м х 2 мм, 80/100 меш) осуществляется разделение азота и кислорода с последующим количественным определением на втором ДТП. Условия хроматографирования: изотермический режим при 100 °С; расход газа-носителя (аргон) – 15,0 мл/мин, расход водорода – 30,0 мл/мин, расход воздуха – 300,0 мл/мин, температура ДТП – 100 °С, температура ПИД – 200 °С, температура испарителя – 150 °С, температура крана-дозатора – 100 °С, температура метанатора – 325 °С. Обработка результатов анализа проводилась с помощью программного обеспечения «Хроматэк Аналитик 2.5»

Сущность метода определения содержания смолы и пыли заключается в их осаждении из газа на фильтре и установлении количества осажденных веществ взвешиванием [299]. Для определения содержания смолы и пыли применялись счетчик газовый барабанный типа ГСБ-400, трубки хлоркальциевые типа ТХ-U-2 и ТХ-U-3, кальций хлористый гранулированный, вата гигроскопическая, весы аналитические. Наличие смолы и пыли определялось качественно, для этого пропусклось через ватный фильтр 500 дм³ газа со скоростью 75-80 дм³/ч. При отсутствии налета на фильтре отмечалось, что смола и пыль в газе отсутствуют. При обнаружении налета на фильтре проводилось количественное определение.

Содержание сероводорода и меркаптановой серы проводилось методом фотоколориметрии по ГОСТ 22387.2-97 [300]. Сероводород из испытуемого газа поглощался подкисленным раствором уксуснокислого цинка (или уксуснокислого кадмия при отсутствии в газах меркаптанов), а затем фотоколориметрически определялся метиленовый синий, образующийся в кислой среде при взаимодействии сульфида цинка с N,N-диметил-*n*-фенилендиамином в присутствии хлорного железа. Меркаптаны поглощались щелочным раствором хлористого кадмия из предварительно очищенного от сероводорода испытуемого газа, затем фотоколориметрически определялся метиленовый красный, образующийся при взаимодействии меркаптида кадмия с N,N-диметил-*n*-фенилендиамином в присутствии хлорного железа.

Определение паров воды проводилось по ГОСТ 53763-2009 [301] конденсационным и сорбционным методами. Конденсационный метод заключается в измерении температуры равновесия между образованием и испарением росы на поверхности металлического зеркала, контактирующего с анализируемым газом. Метод применяется для

определения температуры точки росы влаги в газах, не содержащих капельной жидкости, и точка росы углеводородов, которых не превышает точки росы влаги более чем на 5 °С. Сущность сорбционного метода заключается в поглощении паров воды из природного газа гигроскопичным материалом датчика с последующим определением количества сорбированной воды. Для определения содержания паров воды в газе угольных пластов использовались анализаторы двух типов: портативный анализатор влажности Cermax I.S. («Michell Instruments Ltd.», Англия) с керамическим датчиком импедансного типа и гигрометр взрывобезопасного исполнения Торос-3-1М (ООО «Белтехприбор», г. Белгород) конденсационного типа. Оригинальная система фиксации момента конденсации и наличие фильтров в гигрометре Торос-3-1М исключает влияние на точность и работоспособность гигрометра примесей гликолей, высококипящих углеводородов, компрессорного масла. Анализатор влажности Cermax I.S. может быть использован для определения паров воды в линиях высокого давления (до 250 кгс/см²) с пределом определения точки росы влаги до -120 °С.

У природного газа запах отсутствует. Для того чтобы определить утечку, газ одоризируют (то есть придают ему специфический запах). Проведение одоризации осуществляется путем использования этилмеркаптана. Норма одоризации 16 г на 1000 м³ газа. Осуществляют одоризацию на газораспределительных сетях. При попадании в воздух 1 % природного газа начинает ощущаться его запах. Интенсивность запаха горючего газа определяли в соответствии с ГОСТ 22387.5-77 [302] приборным методом с использованием прибора для приготовления газовоздушных смесей ОО-4 (РУП «Белгазтехника», г. Минск).

Вычисление физических параметров природного газа (высшей теплоты сгорания, низшей теплоты сгорания, абсолютной плотности, относительной плотности и числа Воббе) осуществлялось по известному компонентному составу газа при стандартных условиях измерений по ГОСТ 31369-2008 [303] с помощью программы «Хроматэк. Природный газ», версия 2.0 (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). Расчет октанового числа газа выполнялся в соответствии с [304] по известному компонентному составу.

Изучение компонентного состава газа Талдинского угольного месторождения показало, что содержание метана в нем находится на уровне 91,95-98,26 % (таблицы 5.1-5.3). Содержание тяжелых углеводородов метанового ряда варьируется в широком диапазоне концентраций (этан от 0,007 % до 2,109 %, пропан от <0,001 % до 0,401 %), со-

держание бутанов, пентанов, гексанов в газе не значительно или не проявляется. По поводу происхождения гомологов метана в угленосных формациях существует несколько мнений. Большинство исследователей поддерживают гипотезу о том, что метан и тяжелые углеводороды, являются продуктами метаморфизма угольного вещества [305]. По мнению других происхождение тяжелых углеводородов объясняется миграцией газов с нижележащих пластов, а также попаданием нефтематеринского вещества в процессе угленакопления.

Характерной особенностью газа угольных пластов Нарыкско-Осташкинской площади Талдинского месторождения является наличие диоксида углерода, содержание которого изменяется от 0,766 % до 6,032 %. Существуют различные точки зрения на происхождение диоксида углерода в газе угольных пластов. По мнению авторов [305], появление углекислого газа связано с окислительными и биохимическими процессами в верхних слоях осадочных отложений. Согласно [306], на начальной стадии преобразования органических веществ во время торфонакопления и углеобразования при углефикации растительных остатков преимущественно выделяется диоксид углерода (содержание углерода в органической массе до 79 %) с увеличением содержания углерода до 85,8 % образуются CO_2 , H_2O , CH_4 , причем диоксида углерода выделяется в два раза больше по объему, чем метана; при повышении содержания углерода до 88 %, количество образующегося CH_4 увеличивается, а при содержании углерода 92,3 % основным компонентом образующегося газа является метан. Согласно [307] появление CO_2 в угольных пластах связано с окислением угля кислородом, метаморфизмом пород, миграцией продуктов жизнедеятельности живых существ в почвенном слое и миграцией воздушной углекислоты.

Содержание азота находится в диапазоне от 0,232 % до 4,593 %. Азот в основном имеет атмосферное происхождение, на что указывает как характер его происхождения (закономерное уменьшение содержания азота с увеличением глубины залегания пласта), так и отношение аргона к азоту, близкое либо равное атмосферному. Содержание кислорода в угольном газе находится за пределами детектирования газохроматографического метода.

Таблица 5.1 — Физико-химические свойства газа угольных пластов Нарыкско-Осташкинской площади (скважины РН-1, РН-2, РН-3, РН-4, РН-5, РН-6, РН-7)

Компонент	Единицы измерения	Номер скважины						
		РН-1	РН-2	РН-3	РН-4	РН-5	РН-6	РН-7
CO ₂	об. %	3,626	4,599	0,776	6,032	3,725	2,001	3,884
O ₂	об. %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
N ₂	об. %	0,529	0,841	2,329	0,632	0,745	1,160	0,760
CH ₄	об. %	93,23	93,23	96,20	92,84	93,40	96,24	94,47
C ₂ H ₆	об. %	2,109	0,917	0,487	0,284	1,615	0,379	0,505
C ₃ H ₈	об. %	0,401	0,183	0,066	0,061	0,270	0,059	0,078
i-C ₄ H ₁₀	об. %	0,038	0,021	0,008	0,008	0,036	0,009	0,014
n-C ₄ H ₁₀	об. %	0,034	0,013	0,004	0,004	0,023	0,003	0,007
i-C ₅ H ₁₂	об. %	0,005	0,002	0,001	0,001	0,004	0,001	0,00183

Окончание таблицы 5.1

Компонент	Единицы измерения	Номер скважины						
		РН-1	РН-2	РН-3	РН-4	РН-5	РН-6	РН-7
n-C ₅ H ₁₂	об. %	0,003	0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001
C ₆ H ₁₄	об. %	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
H ₂	об. %	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
He	об. %	0,012	0,007	0,013	0,003	0,008	0,006	0,009
Суммарная объемная доля негорючих компонентов по ГОСТ 31371-2008, не более 7,0%	об. %	4,166	5,447	3,119	6,667	4,478	3,167	4,653
Расчетное октановое число газа по ГОСТ 22577-2000, не менее 110		110	110	110	110	110	110	110
Объемная теплота сгорания низшая по ГОСТ 31369-2008, не менее 31800 кДж/м ³	кДж/м ³	32790	32110	32700	31420	32670	32650	32230

Таблица 5.2 — Физико-химические свойства газа угольных пластов Нарыкско-Осташкинской площади (скважины РН-8, РН-9, РН-21, РН-22, РН-24, РН-26)

Компонент	Единицы измерения	Номер скважины					
		РН-8	РН-9	РН-21	РН-22	РН-24	РН-26
CO ₂	об. %	2,119	4,218	2,401	3,771	1,481	5,757
O ₂	об. %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
N ₂	об. %	1,729	0,924	0,596	0,286	4,593	1,532
CH ₄	об. %	95,24	94,31	96,24	95,64	92,52	91,95
C ₂ H ₆	об. %	0,655	0,194	0,349	0,263	0,908	0,550
C ₃ H ₈	об. %	0,069	0,037	0,015	0,019	0,146	0,120
i-C ₄ H ₁₀	об. %	0,012	0,006	0,004	0,004	0,027	0,022
n-C ₄ H ₁₀	об. %	0,004	0,002	0,002	0,002	0,008	0,008
i-C ₅ H ₁₂	об. %	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,003

Окончание таблицы 5.2

Компонент	Единицы измерения	Номер скважины					
		РН-8	РН-9	РН-21	РН-22	РН-24	РН-26
n-C ₅ H ₁₂	об. %	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
C ₆ H ₁₄	об. %	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
H ₂	об. %	0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
He	об. %	0,003	0,005	0,009	0,006	0,137	0,034
Суммарная объемная доля негорючих компонентов по ГОСТ 31371-2008, не более 7,0%	об. %	3,850	5,147	3,014	4,063	6,211	7,323
Расчетное октановое число газа по ГОСТ 22577-2000, не менее 110		110	110	110	110	110	110
Объемная теплота сгорания низшая по ГОСТ 31369-2008, не менее 31800 кДж/м ³	кДж/м ³	32510	31910	32730	32440	31950	31210

Таблица 5.3 — Физико-химические свойства газа угольных пластов Талдинского метаноугольного месторождения (скважины УМ-5.4, УМ-5.5, УМ-5.6, УМ-5.7, УМ-5.8, УМ-5.9, УМ-5.10)

Компонент	Единицы измерения	Номер скважины						
		УМ-5.4	УМ-5.5	УМ-5.6	УМ-5.7	УМ-5.8	УМ-5.9	УМ-5.10
CO ₂	об. %	0,199	0,922	0,464	0,736	0,455	1,182	1,836
O ₂	об. %	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
N ₂	об. %	0,861	0,232	0,728	0,395	0,333	0,866	0,846
CH ₄	об. %	98,17	96,36	97,66	98,26	98,17	97,20	97,11
C ₂ H ₆	об. %	0,007	0,861	0,006	0,017	0,009	0,008	0,046
C ₃ H ₈	об. %	<0,001	0,157	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,011
i-C ₄ H ₁₀	об. %	<0,001	0,011	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002
n-C ₄ H ₁₀	об. %	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002
i-C ₅ H ₁₂	об. %	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Окончание таблицы 5.3

Компонент	Единицы измерения	Номер скважины						
		УМ-5.4	УМ-5.5	УМ-5.6	УМ-5.7	УМ-5.8	УМ-5.9	УМ-5.10
n-C ₅ H ₁₂	об. %	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
C ₆ H ₁₄	об. %	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
H ₂	об. %	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001
He	об. %	0,003	0,008	0,004	0,006	0,006	0,002	0,001
Суммарная объемная доля негорючих компонентов по ГОСТ 31371-2008, не более 7,0%	об. %	1,063	1,610	1,196	1,136	0,794	2,050	1,837
Расчетное октановое число газа по ГОСТ 22577-2000, не менее 110		110	110	110	110	110	110	110
Объемная теплота сгорания низшая по ГОСТ 31369-2008, не менее 31800 кДж/м ³	кДж/м ³	33090	33100	33050	33030	33140	31970	32790

Концентрация гелия в газе Талдинского угольного месторождения незначительна. Как исключение на этом фоне – проба газа из скважины РН-24 (Нарыкско-Осташкинская метаноугольная площадь), где содержание гелия составляет 0,137 %. Гелий в газе угольных пластов имеет радиоактивное происхождение [308].

Типичная хроматограмма пробы природного горючего газа, извлеченного из угольных пластов Талдинского угольного месторождения, приведена на рисунке 5.1.

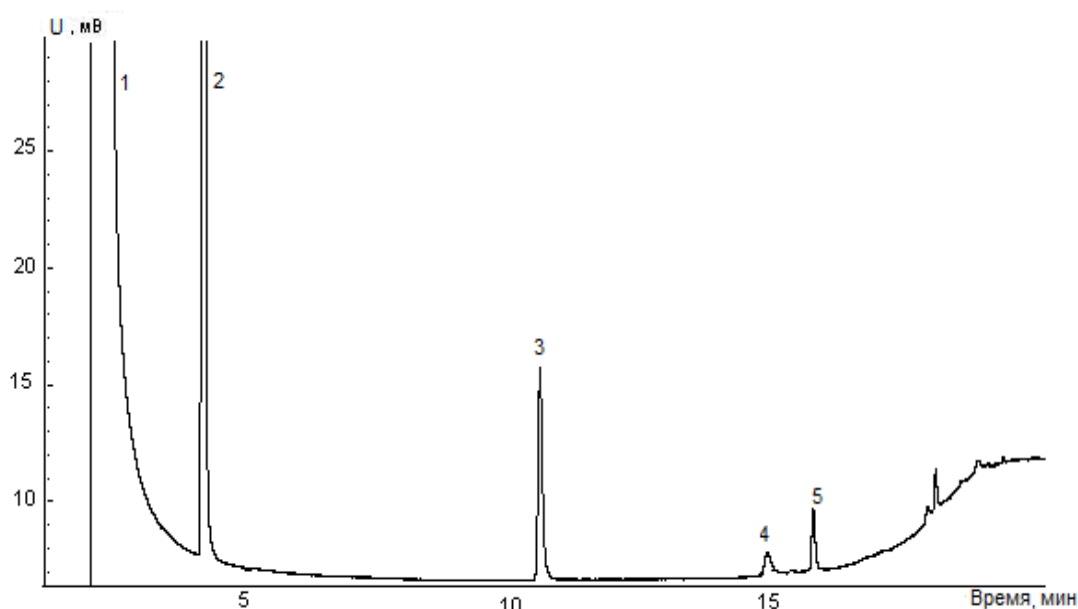


Рисунок 5.1 — Хроматограмма пробы природного горючего газа, извлеченного из угольных пластов Талдинского угольного месторождения. Хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). Колонка HP-PLOT/Q (30 м x 0,53 мм, толщина привитого слоя 40,0 мкм) («Agilent Technologies», США). Условия хроматографирования приведены в тексте. Компоненты: 1 – метан (97,35 об.%), 2 – этан (0,0168 об. %), 3 – пропан (0,00172 об. %), 4 – изо-бутан (0,00018 об. %), 5 – н-бутан (0,00018 об. %)

Изучение качественного и количественного состава углеводородов методом газожидкостной хроматографии с использованием капиллярной колонки HP-PLOT/Q («Agilent Technologies», США) возможно с высокой селективностью и точностью. В условиях программирования температуры обеспечивается полное разделение компонентов пробы за 25-30 мин.

Для построения калибровочных зависимостей использовали аттестованные поверочные газовые смеси ООО «Мониторинг» (г. Санкт-Петербург). Хроматограмма многокомпонентной поверочной газовой смеси приведена на рисунке 5.2.

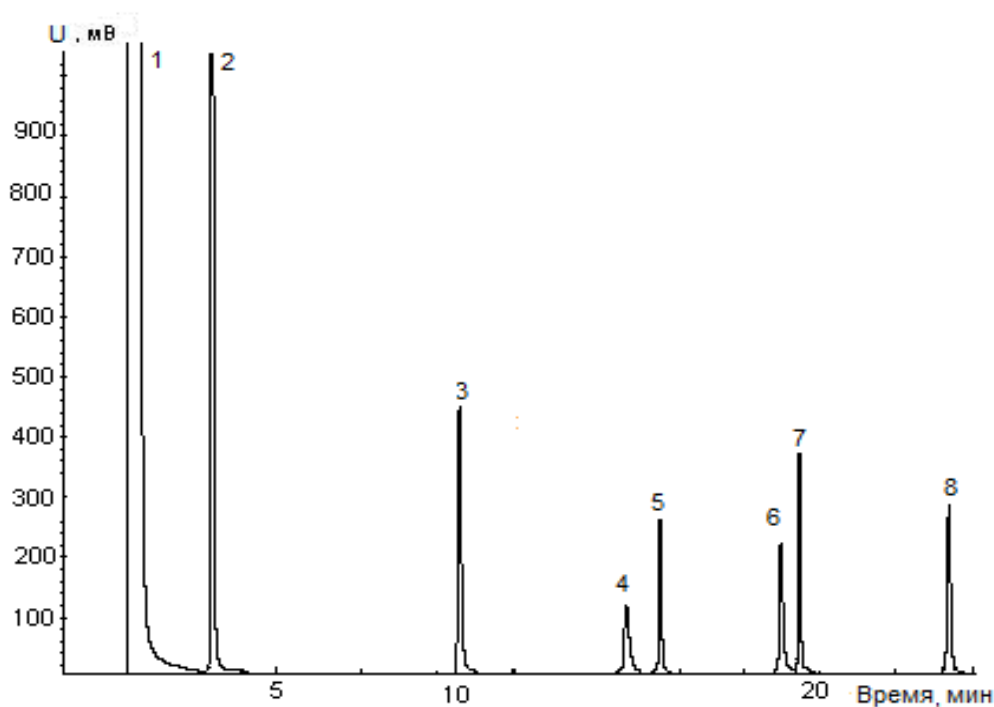


Рисунок 5.2 — Хроматограмма поверочной газовой смеси. Хроматограф «Хроматэк Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). Колонка HP-PLOT/Q (30 м х 0,53 мм, толщина привитого слоя 40,0 мкм) («Agilent Technologies», США). Условия хроматографирования приведены в тексте. Компоненты: 1 – метан (95,68 об. %), 2 – этан (1,55 об. %), 3 – пропан (1,02 об. %), 4 – изо-бутан (0,10 об. %), 5 – н-бутан (0,10 об. %), 6 – изо-пентан (0,0094 об. %), 7 – н-пентан (0,0094 об. %), 8 – н-гексан (0,011 об. %)

С целью оценки применимости газа угольного месторождения в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания были рассчитаны необходимые физико-химические показатели: низшая объемная теплота сгорания, относительная плотность к воздуху, расчетное октановое число, суммарная объемная доля негорючих компонентов. Результаты расчета приведены в таблицах 5.1-5.3.

Показатель низшая объемная теплота сгорания является важным показателем, определяющим количество теплоты, которое может выделяться при полном сгорании в

воздухе 1 м³ газа (при постоянном давлении и одинаковой температуре исходных газов и продуктов сгорания) при этом все продукты сгорания находятся в газообразном состоянии. Значения низшей теплоты сгорания, рассчитанные на основе значений объемной доли компонентов газа Талдинского угольного месторождения, соответствуют требованиям, предъявляемым к сжиженному газу для двигателей внутреннего сгорания Осташкинской площади), что характерно для газа с (за исключением газа из скважины РН-26 расположенной в северной части Нарыкско-высоким содержанием метана.

Для двигателей внутреннего сгорания наиболее важным показателем является октановое число топлива. Для газа угольных пластов Талдинского месторождения характерно значение октанового числа 110, что практически исключает детонацию деталей двигателя и имеет стойкость к детонации выше, чем у изооктана – эталона этого показателя.

Присутствие негорючих компонентов (CO₂, N₂, O₂, He) в природном газе снижает температуру горения, а содержание кислорода в газе более 1 % взрывоопасно. Суммарная объемная доля негорючих компонентов превышает норматив только в газе, извлеченном из скважины РН-26, что снижает эксплуатационные характеристики топлива для двигателей внутреннего сгорания.

Результаты исследования показывают, что газ, извлеченный из угольных пластов, не содержит механических включений. Содержание механических примесей в горючем газе необходимо контролировать, поскольку взвешенные частицы могут засорять газовую арматуру и трубопроводы.

Содержание паров воды в природном горючем газе является очень важным технологическим параметром. В условиях низких температур в газораспределительной системе возможно образование кристаллогидратов воды и легких углеводородов, что будет приводить к образованию пробок и нарушению работы оборудования. Концентрация водяных паров в газе угольных пластов выше нормируемого показателя. Нормативы содержания водяных паров могут быть достигнуты технологической очисткой с применением сепараторов и адсорберов. Эти данные будут подробно обсуждаться в отдельной статье.

Содержание сероводорода в газе угольных пластов Талдинского месторождения незначительно и находится в диапазоне от 0,0001 до 0,0007 мг/м³, что значительно ниже допустимого значения по ГОСТ 5542-87 и ГОСТ 27577-00 (0,02 мг/м³). Концентрация сероводорода в газе угольных пластов Нарыкско-Осташкинской площади находится в диапазоне от 0,00015 до 0,0054 мг/м³. Определение концентрации серосодержащих со-

единений необходимо, поскольку совместно с водяными парами эти соединения оказывают корродирующее воздействие на металлические поверхности газооборудования. Контроль за интенсивностью запаха горючего газа обязателен для предотвращения возможных утечек в газораспределительных системах.

Для сравнения, природные горючие газы и попутные нефтяные газы характеризуются существенно большим содержанием тяжелых углеводородов. Так в попутных нефтяных газах содержится до 10 % бутанов и до 5 % пентанов, в природных горючих газах – до 2 % бутанов и до 1 % пентанов. Ряд месторождений газа содержат сероводород. Кроме того, природный горючий газ является существенным источником поступления ртути в окружающую среду. Содержание ртути в природном газе различных месторождений может меняться в среднем от 0,01 до 200 мкг/м³. Высокие концентрации ртути в газе способствуют коррозии трубопроводов при транспортировке, отравляют катализаторы при переработке газа. Во многих странах существуют ПДК ртути для товарного газа. Так, в странах ЕС содержание ртути не должно превышать 30 мкг/м³. В газах угольных пластов Талдинского месторождения ртуть не обнаруживается.

Таким образом, специфические свойства метана угольных пластов позволяют говорить о нем как об одном из самостоятельных видов автомобильного топлива. Он обладает следующими преимуществами: практически не содержит механические примеси и сернистые соединения, обладает высокой теплотворной способностью.

5.2. Определение метана и углекислого газа в атмосферном воздухе на границах санитарно-защитных зон промышленных предприятий

Метан и углекислый газ являются основными парниковыми газами, поступающими в атмосферу из природных и антропогенных источников. На территории Кемеровской области главными объектами, загрязняющими воздушный бассейн данными веществами, являются угледобывающие предприятия, теплоэнергетические предприятия, полигоны ТБО, автотранспорт.

В работах [309, 310] выполнено определение содержания метана и CO₂ в атмосферном воздухе на границах санитарно-защитных зон (СЗЗ) передвижных дегазационных установок (ПДУ) угледобывающих предприятий, на границе СЗЗ полигона ТБО, в атмосферном воздухе населенных мест.

Отбор факельных и подфакельных проб воздуха осуществлялся в герметичные контейнеры объемом 1 дм³ с учетом метеорологических параметров окружающей среды. Определение концентрации исследуемых компонентов проводилось на газовых хрома-

тографах «Кристалл-5000.2.». Метод анализа основан на сочетании газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии с использованием детекторов по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационных детекторов (ПИД). Чувствительность методов составляет: для метана – $0,2 \text{ мг/м}^3$, для углекислого газа – $0,01 \text{ \% об.}$

За период с 2011 по 2013 гг. было проанализировано более 500 проб атмосферного воздуха. Диапазоны содержания метана в атмосферном воздухе составляют от $0,31$ до $143,61 \text{ мг/м}^3$ (на границах СЗЗ ПДУ), от $1,08$ до $3,89 \text{ мг/м}^3$ (на границе СЗЗ полигона ТБО), от $0,94$ до $2,28 \text{ мг/м}^3$ (на территории населенных пунктов). Концентрации углекислого газа находятся в пределах от $0,043$ до $0,065 \text{ \%}$ (на границах СЗЗ ПДУ), от $0,038$ до $0,049 \text{ \%}$ (на границе СЗЗ полигона ТБО), от $0,035$ до $0,038 \text{ \%}$ (на территории населенных пунктов).

Для разовых проб метана, отобранных на границе СЗЗ ПДУ, найденные максимальные концентрации составляли от $119,15$ до $143,61 \text{ мг/м}^3$, (при ОБУВ 50 мг/м^3). Средний уровень содержания этого компонента на границе СЗЗ полигона ТБО и на территории населенных пунктов не превышает допустимой концентрации. Содержание CO_2 в пробах воздуха, отобранных на границах СЗЗ ПДУ и полигона ТБО, превышает фоновый уровень углекислого газа по России (от $0,034$ до $0,037 \text{ \%}$.) в $1,5$ раза. В атмосферном воздухе населенных пунктов этот показатель находится в пределах фона.

Выводы по главе 5

Выполнены исследования состава и физико-химических свойств газа угольных пластов Талдинского метанугольного месторождения Кузнецкого угольного бассейна. Показано, что для газа угольных пластов Талдинского месторождения и Нарыкско-Осташкинской площади (и Ерунаковского геолого-экономического района Кузбасса в целом) не характерно содержание сернистых соединений, что значительно повышает его экологичность по сравнению с природным газом газонефтяных месторождений. Расчетные физические показатели (объемная теплота сгорания низшая, относительная плотность к воздуху, октановое число) соответствуют требованиям, предъявляемым к компримированным топливам для двигателей внутреннего сгорания.

Таким образом, утилизация газа угольных пластов Талдинского месторождения и Нарыкско-Осташкинской площади в качестве топлива хозяйственно-бытового назначения и топлива для двигателей внутреннего сгорания сократит выбросы парниковых газов в атмосферный воздух региона.

Программа исследований экологических показателей и физико-химических свойств газа угольных пластов, апробированная на примере Талдинского угольного месторождения, может быть применена и для других угольных месторождений России.

Определены уровни содержания метана и углекислого газа на границах санитарно-защитных зон угледобывающих предприятий. Показано, что на территориях, примыкающих к передвижным дегазационным установкам, концентрация метана находится в диапазоне от 0,31 до 143,61 мг/м³, для разовых проб было отмечено превышение предельно-допустимой концентрации метана (50 мг/м³).

ГЛАВА 6. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДОВ И ПОДХОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ НА ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

6.1. Разработка комплексной программы оценки токсичности отходов горной промышленности с использованием химических, физико-химических и биологических методов

Современный этап развития промышленного производства характеризуется большими объемами промышленных отходов, которые попадают в окружающую среду, способствуя ее загрязнению. Контроль промышленных отходов как наиболее токсичных, часто устойчивых к разложению и опасных для человека и среды его обитания является особенно актуальным. Исследования токсичности промышленных отходов связаны с осуществлением нормирования и лицензирования, а также совершенствования системы обращения с отходами, разработкой схем управления качеством окружающей среды на территориях складирования, формированием рынка вторичных ресурсов и вовлечением их в оборот в качестве сырья.

Оценка токсичности отходов горной промышленности, особенно много тоннажных вскрышных и вмещающих пород, имеет важное значение для вовлечения в недропользование техногенных месторождений, повышения экономической привлекательности инвестиционных проектов, решения вопросов комплексного освоения недр [311].

Основными нормативными документами, регламентирующими процедуру оценки токсичности промышленных отходов, являются [312, 313]. Для выполнения расчетных методов оценки важно наиболее полно установить компонентный состав отхода, что определяется уровнем компетенции лабораторной службы.

По набору экспериментальных методов оценки данные документы различаются существенно. Так в [312] отсутствуют рекомендации по обязательному определению подвижных и водорастворимых форм токсичных элементов. Таким образом, отсутствие однозначных программ исследования отходов приводит к необъективным оценкам их токсичности (таблица 6.1).

Таблица 6.1 — Основные положения нормативных документов РФ, регламентирующих процедуру оценки токсичности промышленных отходов

Положения	Приказы МПР России от 15.06.2001 г. № 511 и от 04.12.2014 № 536 «Об утверждении Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды» [311, 3]	«СП 2.1.7.1386-03. Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления» [312]
Классы опасности	1 класс - чрезвычайно опасные, 2 класс - высоко опасные, 3 класс - умеренно опасные, 4 класс - мало опасные, 5 класс - практически неопасные.	1 класс - чрезвычайно опасные; 2 класс - высоко опасные; 3 класс - умеренно опасные; 4 класс - мало опасные.
Расчетные методы оценки	Отнесение отхода к классу опасности осуществляется на основании величины суммарного индекса опасности К, рассчитанного по сумме показателей опасности веществ, составляющих отход (K_i).	Отнесение отхода к классу опасности осуществляется на основании величины суммарного индекса опасности К, рассчитанного по сумме показателей опасности веществ, составляющих отход (K_i).
Экспериментальные методы оценки	<ol style="list-style-type: none"> 1. Биотестирование водной вытяжки не менее двух тест-объектов из разных систематических групп. 2. Оценка устойчивости отхода к биodeградации под воздействием микроорганизмов. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Оценка водно-миграционной опасности отхода с определением валовых, водорастворимых, подвижных форм элементов. 2. Оценка воздушно-миграционной опасности отхода. 3. Оценка опасности отхода по влиянию на биологическую активность почвы. 4. Экотоксикологические исследования на водных организмах (биотестирование). 5. Оценка опасности отхода по фитотоксическому действию. 6. Острый и подострый токсикологические эксперименты.

В России методы биотестирования наряду с физико-химическими подходами применяются при установлении токсичности промышленных отходов. Утвержденные методики с использованием в качестве тест-объектов низших ракообразных дафний (*Daphnia magna*) [314], цериодафний (*Ceriodaphnia affinis*) [315], зеленых водорослей (*Scenedesmus quadricauda* Turp. Breb.) [316] согласно методическим рекомендациям характеризуют токсичность только водорастворимых соединений отходов предприятий.

Однако применение в качестве тест-объекта мушки *Drosophila melanogaster* позволило авторам [317, 318] выявить токсичность твердой фазы отходов горнодобывающих предприятий Хакасии с учетом комплекса биологических параметров.

Согласно [312] обязательной является экспериментальная процедура или биотестирование, включающая анализ не менее чем на двух тест-объектах из разных систематических групп. На базе ОАО «ЗСИЦентр» внедрены методики определения токсичности почв и отходов с использованием зеленых водорослей – сценедесмус (*Scenedesmus quadricauda* Turp. Breb.) и ракообразных – дафний (*Daphnia magna* Straus). В том случае если разные тест-системы показывают неодинаковую реакцию, то в окончательном результате учитывается наиболее чувствительный ответ.

Класс опасности устанавливается по кратности разведения водной вытяжки, при которой не выявлено вредного воздействия на биологические объекты. Отнесение отходов к пятому классу опасности основано на действии водной вытяжки отхода без ее разведения, для определения других классов опасности оценивается воздействие раствора с соответствующей кратностью разведения (таблица 6.2).

Таблица 6.2 — Соответствие кратности разведения водной вытяжки из отхода определенному классу опасности

Класс опасности отхода	Кратность разведения водной вытяжки из опасного отхода, при которой вредное воздействие отсутствует
I	> 10000
II	от 10000 до 1001
III	от 1000 до 101
IV	< 100
V	1

На сегодняшний день в Кемеровской области принята следующая схема анализа отходов горнодобывающих предприятий: определяется только основной компонентный состав (сумма концентраций всех компонентов должна быть близка к 100 %), который

представлен в основном породообразующими элементами – Si, Fe, Al, Ca, Mg, S, O и т.д. (таблица 6.3).

Таблица 6.3 — Программа исследования токсичности отходов горнодобывающих предприятий, действующая в Кемеровской области

Показатели	Диапазоны содержания в отходах, %	Включено/ не включено в программу
Определение валового содержания компонентов:		
1. Породообразующие соединения: SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , CaO, MgO, MnO, K ₂ O, Na ₂ O, SO ₃ , P ₂ O ₅ , C, H	97-99	Включено
2. Влага общая	1-3	Включено
3. Тяжелые металлы	0,001-0,03	Ограничено включено
4. Органические токсиканты	0,00001 и менее	Ограничено включено
Определение подвижных форм элементов	0,0001-0,001	Не включено
Определение водорастворимых форм элементов	0,00001 и менее	Не включено

Такой подход к исследованию приводит к необъективным данным о степени опасности отхода для окружающей среды, так как токсичные микроэлементы и органические вещества не включаются в программы изучений.

Комплексная программа изучения промышленных отходов (таблица 6.4) включает исследования по следующим направлениям: определение токсичных органических веществ (полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), фенолов, хлорорганических, фосфорорганических и симм-триазиновых пестицидов, летучих ароматических углеводородов, нефтепродуктов, СПАВ, формальдегида); определение валовых, подвижных и водорастворимых форм токсичных неорганических веществ (V, Cd, Co, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Hg, Pb, Cr, Zn, Sb, W, фторид-, цианид-ионы). В результате такого комплексного исследования оценивается влияние отхода на окружающую среду (потенциальный запас токсичных элементов и веществ, поглощение их растениями и поступление в поверхностные и подземные воды) [319-323].

Таблица 6.4 – Комплексная программа изучения промышленных отходов

Этапы исследования	Определяемые показатели	Метод исследования
1. Предварительное исследование по определению валового содержания элементов спектральным полуколичественным методом в сложных пробах неизвестного состава	Cu, Pb, Zn, Co, Bi, Ni, Cr, Mn, Ti, As, Mo, Ag, Ba, Li, Sb, Sn, Ge, W, Yb, Ga, Be, Nb, Sc, Sr, Cd, Fe, Al, Si, Mg, Ca, K, Na, Hg, Zr, P, V, Y	Эмиссионная спектрометрия
2. Количественное определение содержания соединений в валовой, подвижной форме и водной вытяжке	Формальдегид, ацетон, метанол, СПАВ, CN^- , NH_4^+ , NO_2^-	Абсорбционная спектрометрия
	V^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mo^{2+} , As^{3+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Sb^{3+} , W^{6+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и др.	Атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия
	NO_3^- , F, pH	Потенциометрия
	SO_4^{2-}	Гравиметрия
	Cl^-	Титриметрия
	Бенз(а)пирен и другие 16 ПАУ	Жидкостная хроматография
	Фенолы, летучие ароматические углеводороды	Хромато-масс-спектрометрия
3. Дополнительное исследование по идентификации органических загрязнителей в сложных пробах неизвестного состава	Органические загрязняющие вещества	Хромато-масс-спектрометрия
4. Биотестирование отходов	Общая токсичность	Биотестирование с использованием дафний и зеленых водорослей в качестве тест-объектов
5. Расчет класса опасности отхода	Класс опасности	Специализированная компьютерная программа фирмы «Интеграл»
6. Рекомендации по программам экологического мониторинга объектов окружающей среды в местах складирования отходов и направлениям их возможного использования		

Исследования отходов проводятся с использованием методов хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), капиллярной газовой хроматографии, атомно-абсорбционной спектроскопии [324-327]. При изучении геоэкологических объектов часто возникают задачи по исследованию проб неизвестного состава. Из группы современных инструментальных методов анализа

ГХ/МС является одним из основных методов идентификации органических загрязнителей [328-330].

При проведении испытания отходов производства с целью оценки возможностей их использования в качестве вторичных ресурсов определяется не только химический состав, но и минералогический, физико-механический состав отходов с целью оценки соответствия уже готовой продукции различным нормативным документам.

При разработке программы комплексной оценки токсичности промышленных отходов выбор перечня экотоксикантов для исследования основывался на положениях нормативного документа [331], в котором приведены сведения о классе опасности химических веществ (таблица 6.5). Этот список веществ может быть дополнен веществами, включенными в официальные перечни предельно-допустимых концентраций вредных веществ в воде водоемов и в почвах.

Оценка возможного неблагоприятного влияния промышленного отхода на окружающую среду проводится путем сопоставления уровня фактического содержания компонентов отхода в водном и буферном экстрактах с их ПДК для воды рыбохозяйственных водоемов (ПДКв) и содержания в мг/кг отхода с их ПДК в почве (ПДКп). Критерием загрязнения отхода является кратность превышения нормативов ПДКв и ПДКп. Показателем биологической активности отхода является соотношение подвижных и валовых форм агентов. На основании данных санитарно-химического анализа отхода рассчитывается ориентировочный класс опасности отхода.

Список определяемых химических веществ, предполагаемых компонентов отхода, составляется на основании данных о технологическом процессе производства – источника промышленного отхода. При отсутствии данных о составе отходов на первом этапе исследований проводится предварительная оценка распределения неорганических и органических соединений методами эмиссионной спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Определение класса опасности является основной составляющей в области оценки экологического ущерба при обращении с отходами. Отнесение отходов к классу опасности может осуществляться расчетным (на основе количественного химического анализа) или экспериментальными методами. Эти задачи решаются исходя из возможностей аналитических служб, при этом иногда значительно занижаются требования к номенклатуре определяемых показателей, что приводит к необъективным оценкам как

компонентного состава промышленных отходов, так и степени их влияния на окружающую природную среду.

Таблица 6.5 — Отнесение химических веществ, попадающих в почву из выбросов, сбросов, отходов к классам опасности

Класс опасности	Химическое вещество
1	As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn, F, бенз(а)пирен
2	B, Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr
3	Ba, V, W, Mn, Sr, ацетофенон

По предложенной схеме исследован широкий перечень промышленных отходов предприятий черной [332] и цветной металлургии [333], химико-фармацевтического производства [334], жилищно-коммунального хозяйства [335, 336], автотранспортных предприятий [337] юга Кузбасса.

Комплексная программа исследования промышленных отходов может быть использована для разработки методических рекомендаций, содержащих информацию по разным направлениям: по номенклатуре обязательных к изучению показателей для конкретных видов отходов, по определению какого-либо одного загрязнителя в разных видах отходов, по возможностям аналитических методов в исследованиях групп отходов [338-342]. Данная комплексная программа внедрена в лабораторную практику ОАО «ЗСИЦентр» (Приложение Г) и используется для информационного обеспечения деятельности органов государственного экологического контроля и надзора регионального и муниципального уровней, а также природоохранных служб промышленных предприятий при определении компонентного состава и оценке класса токсичности промышленных отходов.

6.2. Разработка мероприятий по снижению воздействия на окружающую среду предприятиями по добыче и переработке углей

6.2.1. Использование микросфер зол уноса от сжигания углей для извлечения нефтепродуктов из загрязненных вод

Основными источниками загрязнения объектов окружающей среды нефтью и нефтепродуктами являются нефтедобывающие предприятия, системы перекачки и транспортирования. Потери нефти только по России за счет аварийных ситуаций и несоблюдения технологической дисциплины достигают 4,8 млн т ежегодно [343].

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее токсичных веществ, загрязняющих природные воды. ПДК нефтепродуктов в воде составляет 0,05 мг/дм³ для воды водоемов рыбохозяйственного назначения и 0,3 мг/дм³ для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования [204, 344, 345]. Наиболее сложными являются разливы нефти на поверхности воды, поэтому к сорбентам, обеспечивающим очистку воды от нефтепродуктов, предъявляются особые требования.

В связи с этим весьма актуальными являются мероприятия, направленные на быструю локализацию и сбор разливов нефти. Одним из эффективных методов очистки загрязненных вод является сорбционный метод. Сейчас в мире производится или используется для ликвидации разливов нефти около 200 различных сорбентов, которые подразделяются на неорганические, природные органические и органоминеральные, а также синтетические [346]. Качество сорбентов определяется, главным образом, их емкостью по отношению к нефти, степенью гидрофобности, плавучестью после сбора нефти, возможностью десорбции нефти, регенерации и утилизации сорбента [347]. Микросферы зол уноса активно используются в качестве сорбентов для самых различных целей [348-350].

В работе [351] изучены сорбционные свойства сорбента, полученного из микросфер зол уноса Южно-Сахалинской ГРЭС, для сбора нефтепродуктов с поверхности воды.

Объектом исследования являлись микросферы золы уноса Южно-Сахалинской ГРЭС (сорбент КАСС), представляющие собой полые ценосферы насыпной плотностью 300 - 400 кг/м³, выделенные из летучей золы от сжигания углей Лопатинского месторождения, отобранные на хвостохранилище Южно-Сахалинской ГРЭС.

Распределение частиц микросфер по размерам определяли на анализаторе ANALYSETTE 22 MicroTec plus (FRITSCH, Германия), который позволяет проводить измерения в диапазоне 0,08–2000 мкм. Диспергирование материала проводили в жидкой среде (вода) с добавкой поверхностно активного вещества. При диспергировании в жидкой среде материал пробы вводился в замкнутый жидкостный циркуляционный контур, после чего непрерывно перекачивался через измерительную ячейку. Во время перекачки в измерительный контур был интегрирован ультразвук для разрушения агломератов и получения отдельных, сепарированных частиц. Результаты измерений обрабатывались в программном средстве MaScontrol и представлялись в виде дифференциального и интегрального распределения частиц по размерам.

Концентрации основных элементов в пробе микросферы определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, Англия) по аттестованной методике [352]. Пробоподготовка для определения валового содержания элементов в пробе алюмосиликатных микросфер осуществлялась в герметичных пластиковых емкостях для разложения в смеси азотной, соляной и плавиковой кислот с добавлением борной кислоты с использованием нагревательной платформы HotBlock (Environmental Express, Англия).

Морфологию образцов микросферы изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем микроскопе JSM 6460LV (JEOL, Япония). Для исследований образец закрепляли на медном держателе с помощью углеродного скотча. Предварительно на поверхность образца в специальной вакуумной установке наносили тонкий проводящий слой золота толщиной 5–10 нм для устранения эффектов зарядки.

Изучение фазового состава образца проводили на рентгеновском дифрактометре HZG-4C (Freiberger Prazisionmechanik) на $\text{CoK}\alpha$ -монохроматизированном излучении ($\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$) в непрерывном режиме, в области углов по $2\theta = 15\text{--}60^\circ$.

Исследования методом низкотемпературной адсорбции азота проводили на приборе ASAP-2400 (Micromeritics, the USA) после предварительной тренировки образца при 150°C и остаточном давлении менее 0,001 мм рт. ст. при температуре жидкого азота 77 К, по полученной изотерме адсорбции-десорбции проводили стандартную математическую обработку по методам Брунауэр – Эммет – Теллер и Баррет-Джойнер-Халенда.

Влагоемкость подготовленной микросферы, в дальнейшем – сорбента, определяли путем измерения через определенное время массы влаги, поглощенной сорбентом, по-

мещенным в эксикатор над раствором сернокислого натрия, обеспечивающего постоянную влажность 95 ± 2 %. Влагоемкость сорбента рассчитывали по отношению массы влаги к начальной массе сорбента, выраженное в процентах.

При проведении лабораторных экспериментов в качестве сорбатов использовали:

- нефть с газовым конденсатом плотностью $0,850 \text{ кг/дм}^3$ при 20°C и кинематической вязкостью $9,38 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 40°C ;
- дизельное топливо плотностью $0,850 \text{ кг/дм}^3$ при 20°C и кинематической вязкостью $4,00 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 20°C ;
- смесь (рабочая) моторного и гидравлического масел плотностью $0,861 \text{ кг/дм}^3$, кинематической вязкостью $55,93 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 40°C .

Плотность нефтепродуктов определяли ареометром по стандартной методике [353], кинематическую вязкость нефтепродуктов - по методике [354]. Количественное определение массовой доли влаги в сорбенте проводили гравиметрическим методом в соответствии с [355].

Для определения максимальной емкости сорбента по нефтепродуктам навеска сорбента массой 6–8 г помещалась в фарфоровую фильтровальную воронку, на дно которой была размещена перфорированная пластина. В начале опыта слив из воронки перекрывался. В воронку, заполненную сорбентом, заливался нефтепродукт так, чтобы сорбент полностью находился под его слоем (при этом сорбент активно поглощает нефтепродукты и не расслаивается). В таком положении сорбент находился 30 минут, после чего нефтепродукт сливался. На слой сорбента через прокладку устанавливался пригруз (0,1–0,15 кг на воронку диаметром 60 мм), который выдерживался в течение 5 мин. Затем сорбент выгружался из воронки и взвешивался на аналитических весах. Максимальная емкость по нефтепродуктам рассчитывалась по формуле

$$A = 100(P_t - P_o)/P_o, \%$$

где P_o - первоначальная масса сорбента, г; P_t - масса сорбента после погружения в нефтепродукт, г; A - максимальная емкость по нефтепродуктам.

Селективную емкость сорбента (K_n) определялась гравиметрическим методом путем насыщения его нефтепродуктами в динамических условиях (перемешиванием на водной поверхности) и расчетом отношения массы поглощенных нефтепродуктов к начальной массе сорбента. Определенная навеска нефтепродукта постепенно вносилась

на поверхность воды, затем при постоянном перемешивании добавлялся сорбент до образования пастообразной массы и осветления поверхности воды. Соотношение массы поглощенного нефтепродукта к массе сорбента принималось за селективную емкость.

Концентрация остаточного нефтепродукта в воде определялась методом ИК-спектрометрии путем выделения эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическим отделением нефтепродукта от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия, и количественном определении нефтепродукта по интенсивности поглощения связей С–Н в инфракрасной области спектра. Определение нефтепродуктов в воде проводилось методом ИК-спектрометрии по документу [356].

Определение массовой доли нефтепродукта в сорбенте проводили гравиметрическим методом в соответствии с [357] или методом ИК-спектрометрии [358].

Исследование процесса сорбции нефтепродукта в статических условиях для оценки степени очистки воды выполнялось следующим образом: в емкость заливалась вода с определенной навеской нефтепродукта, добавлялся сорбент, и суспензия перемешивалась с помощью механической мешалки в течение 1 ч. Затем суспензия фильтровалась через фильтр. Очищенная вода собиралась и определялось количество нефтепродукта.

Степень очистки воды от нефтепродукта (S) вычисляется по формуле:

$$S = 100 (C_0 - C)/C_0,$$

где C_0 и C – концентрации нефтепродукта до и после сорбции соответственно, мг/дм³.

Прокаливание навески исходного сорбента массой 20 г при температуре 250 °С проводилось в сушильном шкафу, при температурах 400, 600 °С осуществлялось в муфельной печи. Образец выдерживался при указанных температурах в течение 3 ч, затем охлаждался до комнатной температуры. После этого образцы испытывались на селективную емкость по нефтепродуктам.

Оценка возможности отделения нефтепродуктов от сорбента проводилась с помощью лабораторной центрифуги ОПн-ЗУХЛ.4,2.

Результаты гранулометрического анализа пробы микросфер приведены на рисунке 6.1.

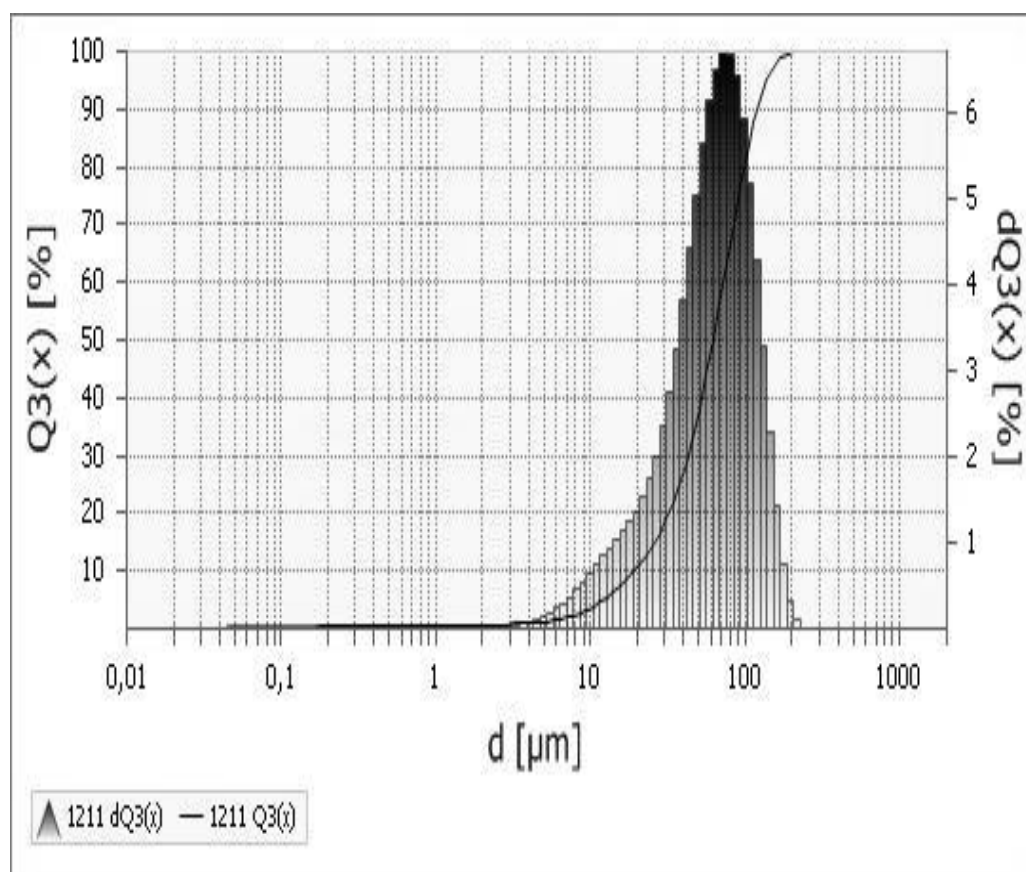


Рисунок 6.1 — Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам микросфер зол уноса Южно-Сахалинской ГРЭС

Сорбент характеризуется следующим распределением частиц по размерам:

Содержание фракции, %	Размер средний, мкм
10,00	19
50,00	62
90,00	120

Видно, что размер частиц сорбента находится в диапазоне от 5 до 200 мкм при средней величине 62 мкм.

По данным исследований с помощью сканирующего электронного микроскопа, образец золы представлен в основном полыми частицами сферической формы (цено-сферы) размером от 5 до 200 мкм (рисунок 6.3). Основная фракция образца представлена частицами размером около 100 мкм. Микросферы характеризуются неоднородными

морфологическими признаками. Внешняя поверхность сфер в основном гладкая и непористая, хотя встречаются частицы с перфорированной и рельефной поверхностью, характерной для фазы муллита [359].

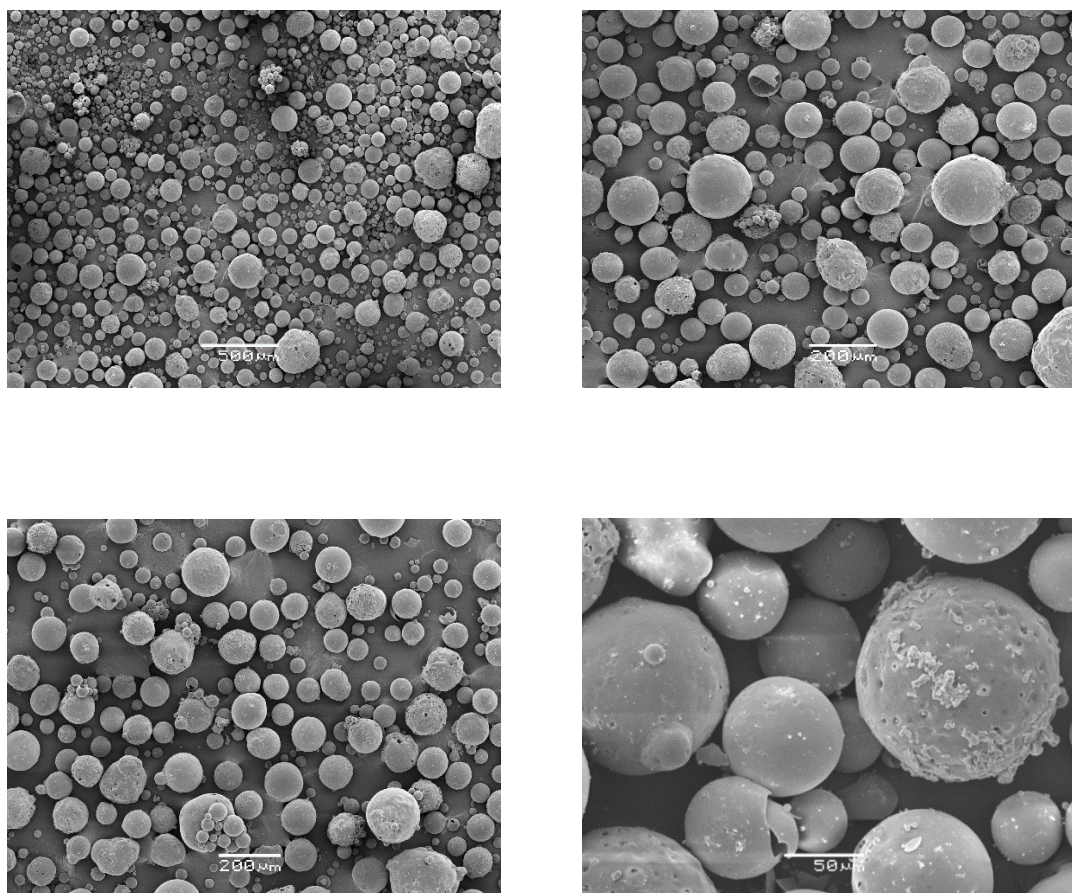


Рисунок 6.2 — СЭМ-снимки микросфер при различном увеличении

Стенки микросфер неодинаковы по толщине и структуре. Толщина оболочек меняется от единиц микрон до десятка микрон (рисунок. 6.3). Структура стенок стекло-видная с замкнутой системой пор. Отдельные поры имеют выходы во внутреннюю полость сфер или к внешней поверхности. На снимках СЭМ встречаются сферы, заполненные мелкими сферическими частицами (плеросферы).

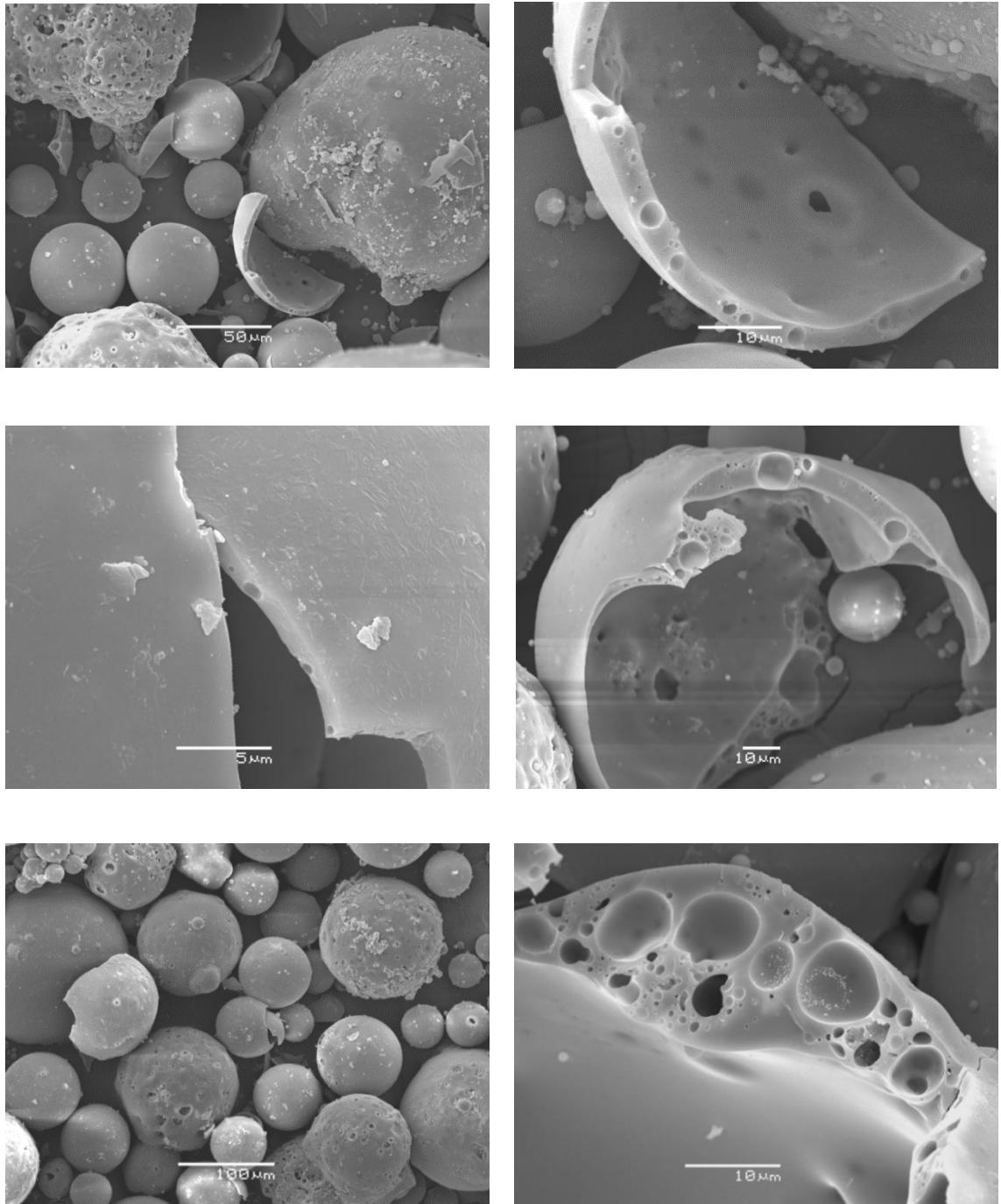


Рисунок 6.3 — СЭМ-снимки микросфер при различном увеличении

Рентгенографические исследования микросфер показали, что фазовый состав образца представлен смесью фаз муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, кварца SiO_2 и аморфной стеклофазы, с преимущественным содержанием фазы муллита (рисунок 6.4).

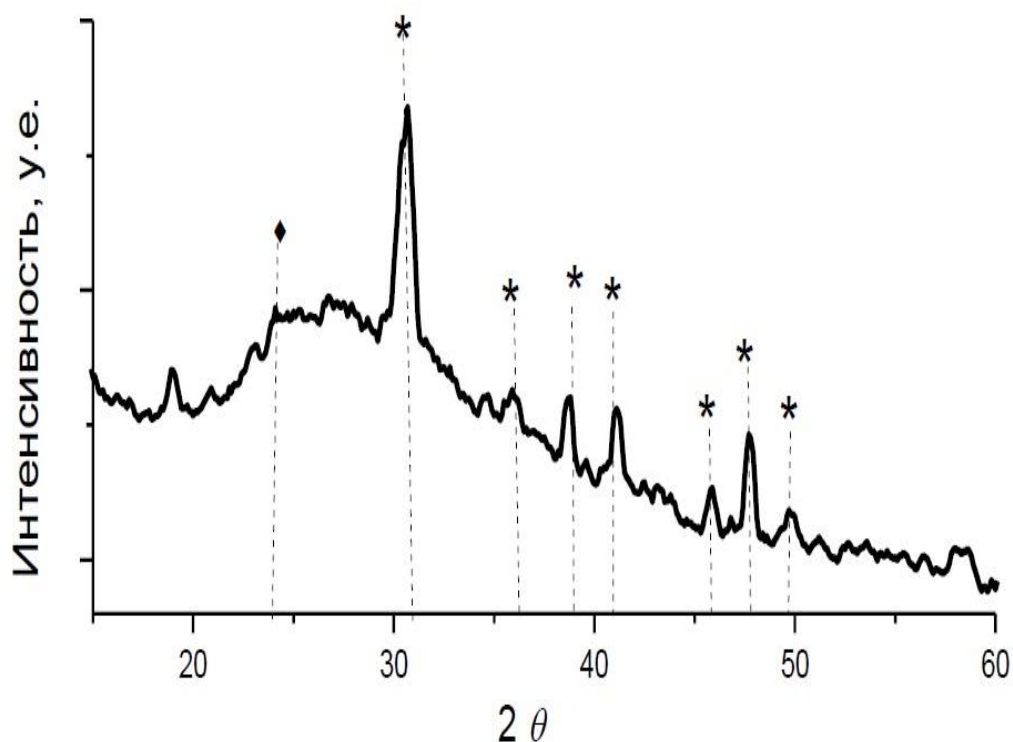


Рисунок 6.4 — Дифракционная картина образца микросфер Южно-Сахалинской ГРЭС:

* — фаза муллита; ◆ — фаза кварца; гало в области 24° — аморфная стеклофаза

Исследование сорбента методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что микросферы характеризуются следующими параметрами пористой структуры: удельная поверхность $0,33 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $0,001 \text{ см}^3/\text{г}$. Изотермы адсорбции-десорбции образца и распределение пор по размерам приведены на рисунках 6.4, 6.5. Форма изотерм адсорбции-десорбции азота (см. рисунок 6.5), по классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга и Э. Теллера, относится к изотермам II типа, которые присущи непористым телам или макропористым адсорбентам [360]. Образец характеризуется полимодальным распределением пор по размерам (см. рисунок 6.6) в области мезопор (2–50 нм), количество которых в образце невелико. Максимумы распределения приходятся на поры с размерами 3,0, 3,6, 4,7 и 6,5 нм.

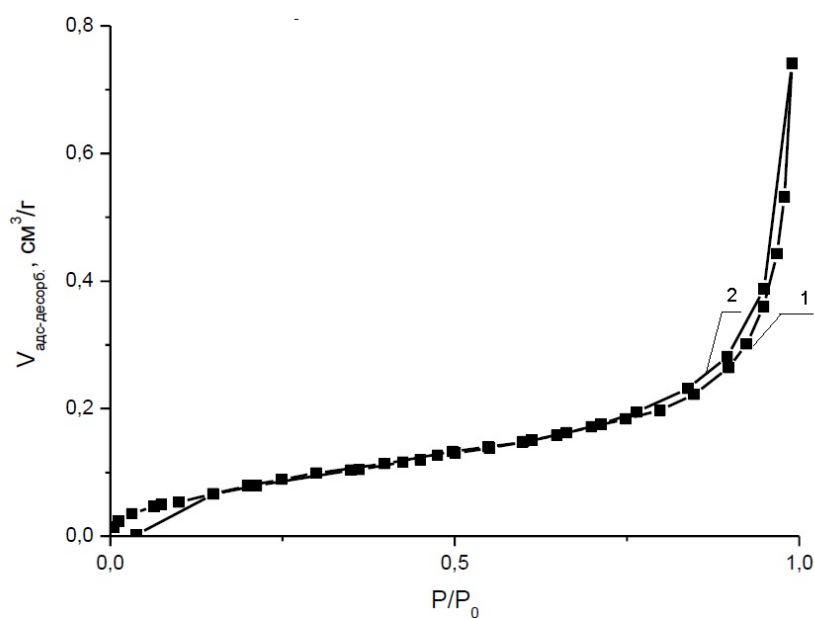


Рисунок 6.5 — Изотермы адсорбции и десорбции азота образца микросфер (1-адсорбционная ветвь, 2-десорбционная ветвь)

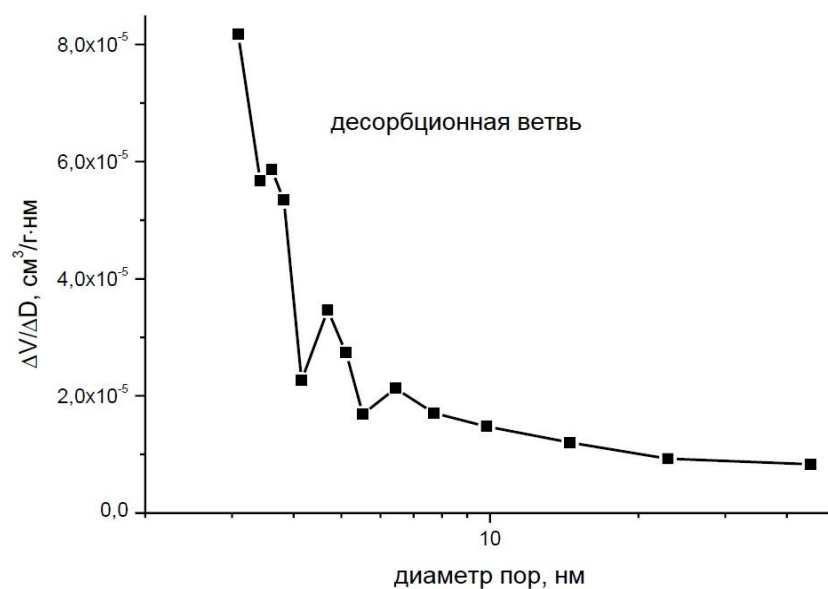


Рисунок 6.6 — Дифференциальное распределение пор микросфер по размерам

Результаты определения макроэлементного состава микросфер приведены в таблице 6.6. Сорбент характеризуется как алюмосиликатный материал с преобладанием оксидов кремния и алюминия с примесями оксидов железа, титана, кальция, магния, калия и натрия.

Таблица 6.6 — Макроэлементный состав микросфер зол уноса Южно-Сахалинской ГРЭС

Показатели	Содержание, %
Оксид кремния (IV), SiO_2	61,08
Оксид алюминия, Al_2O_3	24,46
Оксид железа (III), Fe_2O_3	3,24
Оксид титана (IV), TiO_2	1,07
Оксид марганца (II), MnO	0,03
Оксид кальция, CaO	2,94
Оксид магния, MgO	1,59
Оксид натрия, Na_2O	1,85
Оксид калия, K_2O	1,70
Оксид фосфора (V), P_2O_5	0,29
Потери при прокаливании, ППП	1,54

В пробе микросфер было определено содержание влаги и нефтепродуктов по методикам, описанным в экспериментальной части. Содержание нефтепродуктов в исходных микросферах зол уноса составляет 1,75 %. Наличие этого количества нефтепродуктов в микросфере видимо, связано с адсорбцией нефтепродуктов из сточных вод хвостохранилища.

Для оценки возможности использования материала микросфер для сбора нефтепродуктов с поверхности воды были проведены исследования по определению влагоемкости пробы. Установленное невысокое значение влагоемкости (0,13 %) позволяет использовать микросферы в качестве сорбента для удаления пленки нефтепродуктов с поверхности воды.

При определении максимальной емкости сорбента по нефтепродуктам в качестве сорбата использовали нефть. В двух параллельных экспериментах получено значение максимальной емкости A , равное 100 %.

Для определения селективной емкости сорбента по отношению к нефтепродуктам (нефти, дизельного топлива, смеси масел) из модельных загрязненных вод в кристаллизаторы на поверхность воды вносилась навеска нефтепродукта в виде пленки на поверх-

ности и навеска испытуемого сорбента в соотношении близком к 1:1. Смесь тщательно перемешивалась. Сорбент вносился порциями до тех пор, пока визуально не фиксировался момент отсутствия нефтяной пленки на поверхности. Образовавшаяся масса снималась с поверхности воды. Данные представлены в таблице 6.7.

Таблица 6.7 — Извлечение нефтепродуктов микросферами из модельных растворов

Нефтепродукты	Навеска нефтепродукта, г	Навеска сорбента, г	Селективная емкость, K_n
Нефть	9,70	10,24	0,95
Дизельное топливо	17,81	12,20	1,46
Смесь масел	8,02	8,28	0,97

Таким образом, установлено, что для однократного извлечения нефтепродукта из воды достаточно внесения сорбента при соотношении близком к 1:1. Причем для различных видов нефтепродуктов это соотношение отличается незначительно и мало зависит от вязкости продукта. При выполнении опытов по извлечению нефтепродуктов из модельных загрязненных вод было установлено, что образцы сорбента проявляют селективную емкость в интервале от 0,95 до 1,46, формируют слой сорбента со связанным нефтепродуктом, который легко удаляется с поверхности воды.

Для определения остаточного содержания нефтепродуктов в воде навеска нефти вносилась в воду (300 мл), проводилось удаление нефтяной пленки сорбентом, а в воде определялось остаточное содержание нефтепродуктов. Данные приведены в таблице 6.8.

Таблица 6.8 — Эффективность очистки воды сорбентом на основе микросфер

Номер опыта	Масса нефти, г	Масса сорбента, г	Концентрация нефтепродуктов в воде до очистки, мг/дм ³	Концентрация нефтепродуктов в воде после очистки, мг/дм ³	Степень очистки воды S, %
1	13,69	16,12	45633,0	3,59	99,99
2	10,56	14,40	35200,0	3,20	99,99

Таким образом, степень очистки воды от поверхностного слоя нефтепродуктов в двух параллельных опытах составляет 99,99 мас. %.

Изучение влияния высокотемпературной обработки сорбента на способность сорбировать нефть проводили по методике, описанной в экспериментальной части. После прокаливания образца при 250 °С было определено остаточное содержание нефтепродуктов в сорбенте и выполнены эксперименты по сбору поверхностного слоя нефтепродуктов. Данные представлены в таблице 6.9.

Таблица 6.9 — Влияние обработки сорбента при температуре 250 °С на селективную емкость

Исходное содержание нефтепродукта в сорбенте, %	Содержание нефтепродукта после прокаливания, %	Навеска нефти, г	Навеска сорбента, г	Селективная емкость K_n
1,75	0,61	3,37	3,16	1,05

Таким образом, после воздействия температуры 250 °С сорбент сохраняет сорбционные свойства по отношению к нефтепродуктам.

Было установлено, что после прокаливания при температурах 400 и 600 °С сорбент теряет способность собирать нефтепродукты с поверхности воды.

С целью изучения возможности повторного использования сорбента были выполнены эксперименты по удалению нефтепродуктов из микросфер центрифугированием и разделением в жидкой фазе.

Для регенерации сорбента центрифугированием использовали два образца микросферы после параллельных опытов по сбору нефти с поверхности воды. Содержание нефтепродуктов в образцах до центрифугирования составило 35,0 % и 36,4 %, влажность 25 %. Далее образцы помещались в пробирки и центрифугировались в течение 30 мин. Результаты представлены в таблице 6.10.

Таблица 6.10 — Оценка степени очистки сорбента центрифугированием

Номер опыта	Содержание нефти в пробе до фуговки, %	Содержание нефти в пробе после фуговки, %	Степень удаления из сорбента, %
1	35,0	16,9	51,7
2	36,4	28,5	21,7

При центрифугировании наблюдалось четкое разделение на три слоя (сверху вниз): сорбент со сниженным содержанием нефтепродукта, нефтепродукт и вода. В верхнем слое, представленном сорбентом, наблюдается снижение концентрации нефтепродукта с 35,0 до 16,9 % и с 36,4 % до 28,5 %. Таким образом, за один цикл очистки достигается степень регенерации сорбента от 21,7 % до 51,7 %.

Для изучения возможности регенерации сорбента моющим раствором использовали водный 10% раствор аммиака [361]. Сорбент с содержанием нефтепродукта 1,99 % смешивали с моющим раствором в соотношении твердое/жидкость 1 : 2 при температуре 20 °С. При этом происходит частичное отделение нефтепродукта от сорбента, на поверхности раствора формируется два слоя микросферы с различным содержанием нефтепродуктов. За один цикл разделения концентрация нефтепродуктов в верхнем слое сорбента снижается с 1,99 до 0,89 %, концентрация нефтепродуктов в нижнем слое находится в диапазоне от 2,99 до 7,58 %. Таким образом, за один цикл мягкой очистки достигается степень регенерации сорбента до 55,3 %.

По данному разделу могут быть сделаны следующие выводы:

1. Выполнено исследование физико-химических свойств микросфер зол уноса Южно-Сахалинской ГРЭС. Фазовый состав микросфер представлен смесью фаз муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, кварца SiO_2 и аморфной стеклофазы, с преимущественным содержанием фазы муллита. Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что микросферы характеризуются следующими параметрами пористой структуры: удельная поверхность – 0,33 м²/г, объем пор – 0,001 см³/г.

Методом лазерной гранулометрии показано, что размер частиц сорбента находится в диапазоне от 5 до 200 мкм при средней величине 62 мкм.

СЭМ исследования алюмосиликатных микросфер позволили установить, что сорбент КАСС представляет собой зольные полые ксеносферы размером до 0,3 мм в основном правильной сферовидной формы с небольшим количеством частиц с перфорированной поверхностью.

2. Показана возможность применения этого материала в качестве сорбента и определена максимальная емкость микросфер по нефтепродуктам, которая составляет величину до 100 мас. %. Выполнены опыты по извлечению нефтепродуктов из модельных загрязненных вод, степень очистки воды от поверхностного слоя нефтепродуктов составляет 99,99 мас. %.

3. Изучено влияние высокотемпературной обработки микросфер на сорбционную способность по нефтепродуктам. Показано, что термообработка при 250 °С является оптимальной, а после прокаливания при температурах 400 и 600 °С сорбент теряет способность собирать нефтяную пленку с поверхности воды, что в основном связано с полным выжиганием органических компонентов с поверхности микросфер, задающих сорбенту гидрофобность.

6.2.2. Программа изучения алюмосиликатных микросфер из золы уноса электростанций, использующих угли Кузбасса, для определения направлений их рационального использования

Одна из проблем энергетики, требующая незамедлительного решения – утилизация зольных отходов ТЭС, при складировании которых загрязняются многие десятки гектаров земли, поверхностные и подземные воды, атмосферный воздух [362-364].

Экономически целесообразен подход – превращения отходов в сырье, пригодное для индустриального использования. Одним из наиболее ценных компонентов золы уноса являются алюмосиликатные микросферы, представляющие собой сыпучий порошок, состоящий из полых шариков, наполненных только газом (ценосферы) или мелкими сферическими образованиями (плеросферы) [362, 365, 366]. Состав и свойства микросфер определяются условиями сжигания и ассоциацией минералов в угле [367]. Глинистые минералы (гидрослюды, каолинит и монтмориллонит) обычно составляют большую часть минерального вещества углей [58, 364]. Согласно данным мониторинга РФЯЦ-ВНИИЭФ, суммарное количество зольных микросфер, ежегодно образующихся на крупных электростанциях России, составляет более 120 тыс. тонн [368]. Доля микросфер в золе может составлять от < 0,1 до 3 % от массы золы уноса и зависит от природы

угля, его зольности, содержания минеральных примесей, образующих стеклофазу. Наибольшее образование микросфер встречается на ТЭС, сжигающих кузнецкие угли.

Такие обширные скопления микросфер могут быть в долгосрочной перспективе переработаны и использованы в промышленном масштабе в качестве наполнителей функциональных материалов различного назначения: строительных материалов [369-373], огнеупорной керамики [374], антикоррозионных покрытий, деталей автомобилей, электрических кабелей, взрывчатых веществ [375-377], полимерных материалов [378-380], газоразделительных мембран [381] и т.д. для улучшения их термических, прочностных, изоляционных, детонационных и акустических свойств.

Перспективным направлением в использовании микросфер является создание новых катализаторов [382] и сорбентов для отверждения радиоактивных отходов [383, 384], извлечения нефтепродуктов из сточных вод [385]. Для данных направлений использования пористая структура микросфер играет важную роль, поскольку развитая система пор в большинстве случаев позволяет усовершенствовать функциональные свойства материала. Особенно важное значение имеет пористая структура материала для катализа, так как для конкретных каталитических процессов требуются поры определенного размера и формы, обеспечивающие доступ реагентов к активному компоненту. Формирование пористой структуры определяется размером частиц, их упаковкой и морфологией, т.е. текстурой материала. Согласно [386], под текстурой подразумевается совокупность геометрических параметров пористых тел, соответствующих порам, частицам и их ассоциатам на различных супрамолекулярных иерархических уровнях строения вплоть до зерна, слоя зерен и т.д.

В работе [387] выполнено исследование физико-химических свойств алюмосиликатных микросфер золы уноса 4 электростанций (Западно-Сибирской ТЭЦ, Беловской ГРЭС, Ново-Кемеровской ТЭЦ, Томь-Усинской ГРЭС), работающих на кузнецком угле. Для сравнения был исследован образец микросфер Павлодарской ТЭЦ-2, работающей на экибастузском угле. Особый акцент сделан на изучение текстурных, структурных и морфологических свойств этих техногенных материалов для оценки возможности их практического использования.

Пористая структура образцов изучалась методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP-2400 (“Micromeritics”, США) после предварительной тренировки образцов при 150 °С и остаточном давлении менее 0,001 мм рт. ст. при температуре жидкого азота 77 К и проводилась их стандартная обработка по методам БЭТ и Баррет–Джойнер–Халенда (ВЖН-метод) [388].

Влагоемкость образцов $V_{\text{пор}}^{\text{H}_2\text{O}}$ (см³/г) определялась по стандартной методике по ГОСТ 153-39.2-023. Насыпная плотность образцов ρ_n (г/см³) определялась по стандартной методике по ГОСТ 11035.

Гранулометрические измерения проводились на приборе SALD-2101 Laser Diffraction Particle Size Analyzer (“SHIMADZU”, Япония). Диапазон измерений данного прибора 0,03 – 1000 мкм. Результаты измерения обрабатывались в программном пакете WingSALD-2101 и выдавались в виде дифференциального и интегрального распределения частиц по размерам.

Морфологические свойства образцов изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем микроскопе JSM 6460LV (“JEOL”, Япония). Для исследований образцы закреплялись на медном держателе с помощью углеродного скотча. Предварительно на поверхность образцов в специальной вакуумной установке наносился тонкий проводящий слой золота толщиной 5-10 нм для устранения эффектов зарядки. Для изучения локального элементного состава поверхности микроскоп снабжен энергодисперсионным рентгеновским анализатором (INCA OXFORD Instrument), с помощью которого были получены EDX-спектры и атомные соотношения элементов в пробе.

Рентгенографические исследования (РФА) проводились на рентгеновском дифрактометре HZG-4C (Freiberger Präzisionmechanik) на монохроматизированном $\text{CoK}\alpha$ -излучении ($\lambda=1.79021 \text{ \AA}$) в непрерывном режиме в области углов по $2\theta = 15\text{-}60^\circ$.

Концентрации основных элементов в пробах определялись методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 Duo (“Thermo Scientific”, Англия) по аттестованной методике [389]. Пробоподготовка для определения валового содержания элементов в пробах алюмосиликатных микросфер осуществлялась в герметичных пластиковых емкостях для разложения в смеси азотной, соляной и плавиковой кислот с добавлением борной кислоты с использо-

ванием нагревательной платформы HotBlock (“Environmental Express”, Англия). Названия образцов микросфер включают название электростанций – источника их получения.

В таблице 6.11 представлены текстурные характеристики алюмосиликатных микросфер различных электростанций, измеренные методом низкотемпературной адсорбции азота: удельная поверхность ($A_{БЭТ}$), суммарный объем микро- и мезопор ($V_{пор}^{N_2}$), средний диаметр пор ($D_{пор}$), а также значения объема пор по воде ($V_{пор}^{H_2O}$) и насыпной плотности (ρ_n).

Согласно данным метода низкотемпературной адсорбции азота, в образцах отсутствуют микропоры (< 2 нм), все измеренные поры лежат в диапазоне мезопор. Наиболее развитая мезопористая структура в микросферах Беловской ГРЭС и Павлодарской ТЭЦ-2, образцы Западно-Сибирской ТЭЦ и Ново-Кемеровской ТЭЦ значительно уступают им по показателям удельной поверхности и объема пор, образец Томь-Усинской ГРЭС занимает среднее положение (таблица 6.11, рисунок 6.7).

Таблица 6.11 — Текстурные характеристики алюмосиликатных микросфер

Образец	Показатель			$V_{пор}^{H_2O}$, см ³ /г	ρ_n , г/см ³
	$A_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}^{N_2}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм		
Ново-Кемеровская ТЭЦ	0,16	0,0006	11,3	0,57	0,40
Западно-Сибирская ТЭЦ	0,18	0,0010	21,6	0,67	0,47
Томь-Усинская ГРЭС	0,41	0,0013	12,6	0,66	0,43
Беловская ГРЭС	0,71	0,0020	10,5	0,80	0,42
Павлодарская ТЭЦ-2	0,94	0,0040	17,3	0,70	0,46

Кривые распределения пор по размерам в исследуемых образцах, приведенные на рисунке 6.7, показывают, что во всех образцах присутствуют поры размером от 3,3 до 100 нм с максимумом в интервале 3,6-4,4 нм. Однако объем мезопор в образцах очень мал и не превышает 0,004 см³/г даже в самом пористом образце из Павлодарской ТЭЦ-2. Форма изотерм адсорбции-десорбции азота для всех образцов (рисунок 6.8), по классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга и Э. Теллера, относится к II типу. Протяженный прямолинейный участок изотерм относительно оси P/P_0 и наличие небольшого гистерезиса указывают на смешанный тип пористой структуры с наличием макро- и мезопор.

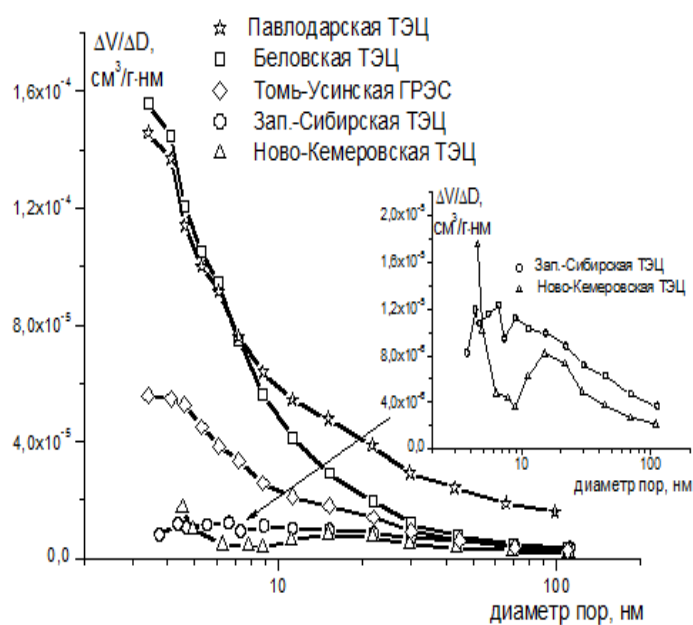


Рисунок 6.7 — Дифференциальное распределение пор по размерам в алюмосиликатных микроферах различных электростанций. По данным метода низкотемпературной адсорбции азота

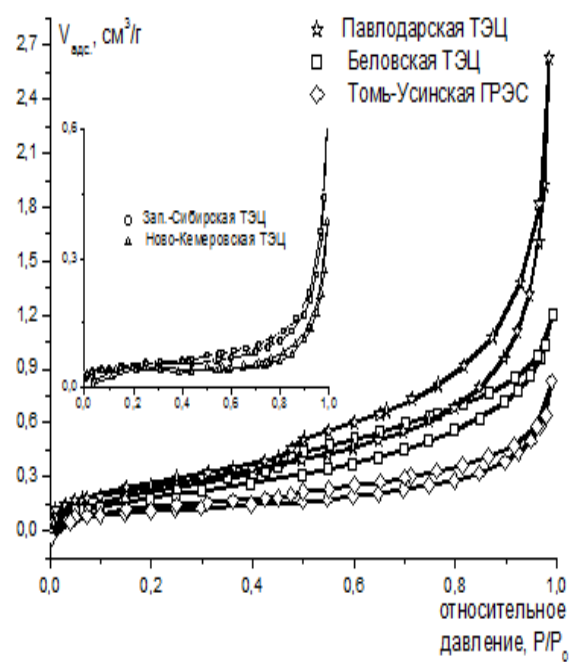


Рисунок 6.8 — Изотермы адсорбции азота алюмосиликатных микрофер различных электростанций. По данным метода низкотемпературной адсорбции азота

Объем пор по воде определялся для получения информации о суммарном объеме пор в стенках микросфер, доступных для молекул воды. Как видно из таблицы 6.11, объем пор по воде ($V^{\text{H}_2\text{O}}_{\text{пор}}$) значительно превышает объем пор по N_2 ($V^{\text{N}_2}_{\text{пор}}$), что свидетельствует о преобладающем наличии макропор и полостей, доступных для молекул воды во всех образцах. По грубой оценке, разница между этими значениями – характеристика объема макропор, которая не является его абсолютным значением, поскольку не исключается вероятность частичного затекания воды в открытые полости микросфер.

Значения насыпной плотности образцов находятся в диапазоне 0,40-0,47 г/см³ и не коррелируют с параметрами пористой структуры. Можно предположить, что высокие значения насыпной плотности для образцов Западно-Сибирской ТЭЦ и Павлодарской ТЭЦ-2 связаны с неоднородностью распределения частиц по размерам и, в связи с этим, с более плотной их упаковкой.

Сравнение гранулометрического состава микросфер, полученных при сжигании угля из разных электростанций, показывает, что размер частиц во всех образцах близок и находится в диапазоне 60- 550 мкм. Средний диаметр частиц составляет 136- 147 мкм, что согласуется с данными, приведенными для кузнецких углей другими источниками [390]. Средний диаметр микросфер, полученных из Павлодарской ТЭЦ-2, незначительно меньше и составляет 137 мкм. Типичные картины распределения частиц по размерам приведены на рисунке 6.9.

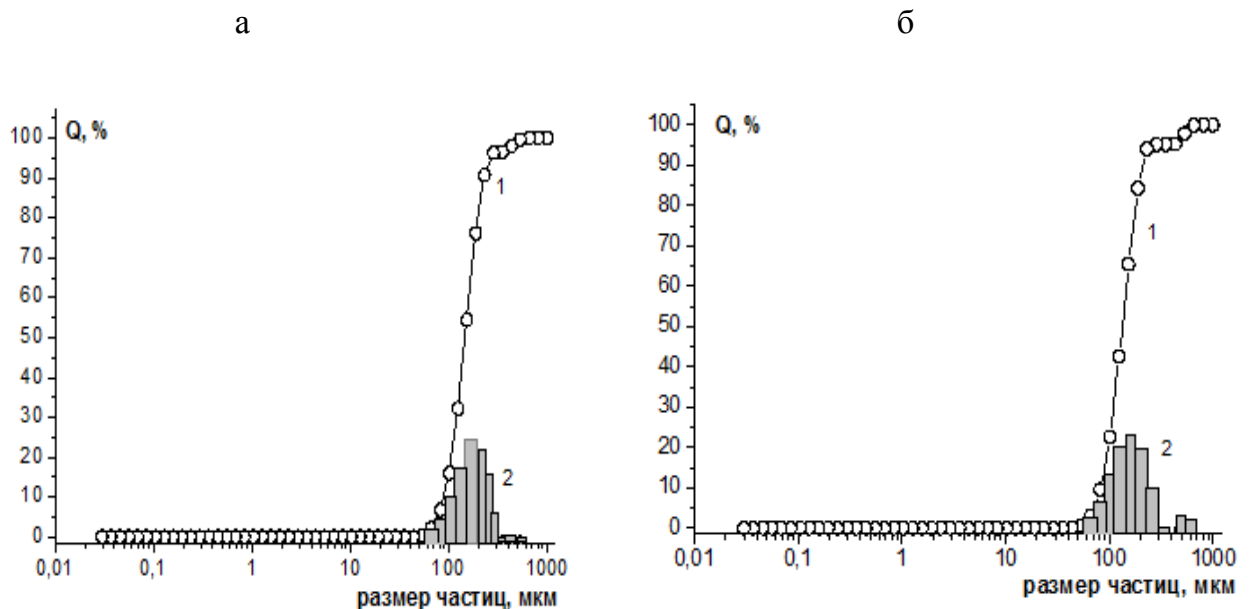


Рисунок 6.9 — Распределение частиц по размерам: а – Беловская ГРЭС; б – Павлодарская ТЭЦ-2. Кривая 1 – интегральное распределение, 2 – дифференциальное распределение

СЭМ-исследования алюмосиликатных микросфер позволяют визуализировать многообразие морфологических свойств частиц в исследуемых образцах. Представленные выборочные снимки на рисунке 6.10 демонстрируют наиболее характерные различия формы и морфологических признаков отдельных глобул: идеальные сферы с неповрежденной гладкой или перфорированной поверхностью (рисунок 6.10, *а*, 6.10, *б*), полые ценосферы (рисунок 6.10, *в*), плеросферы (рисунок 6.10, *в*, 6.10, *г*), агрегаты мелких сфер на поверхности (рисунок 6.10, *д*) или в полостях и впадинах (рисунок 6.10, *е*) больших глобул.

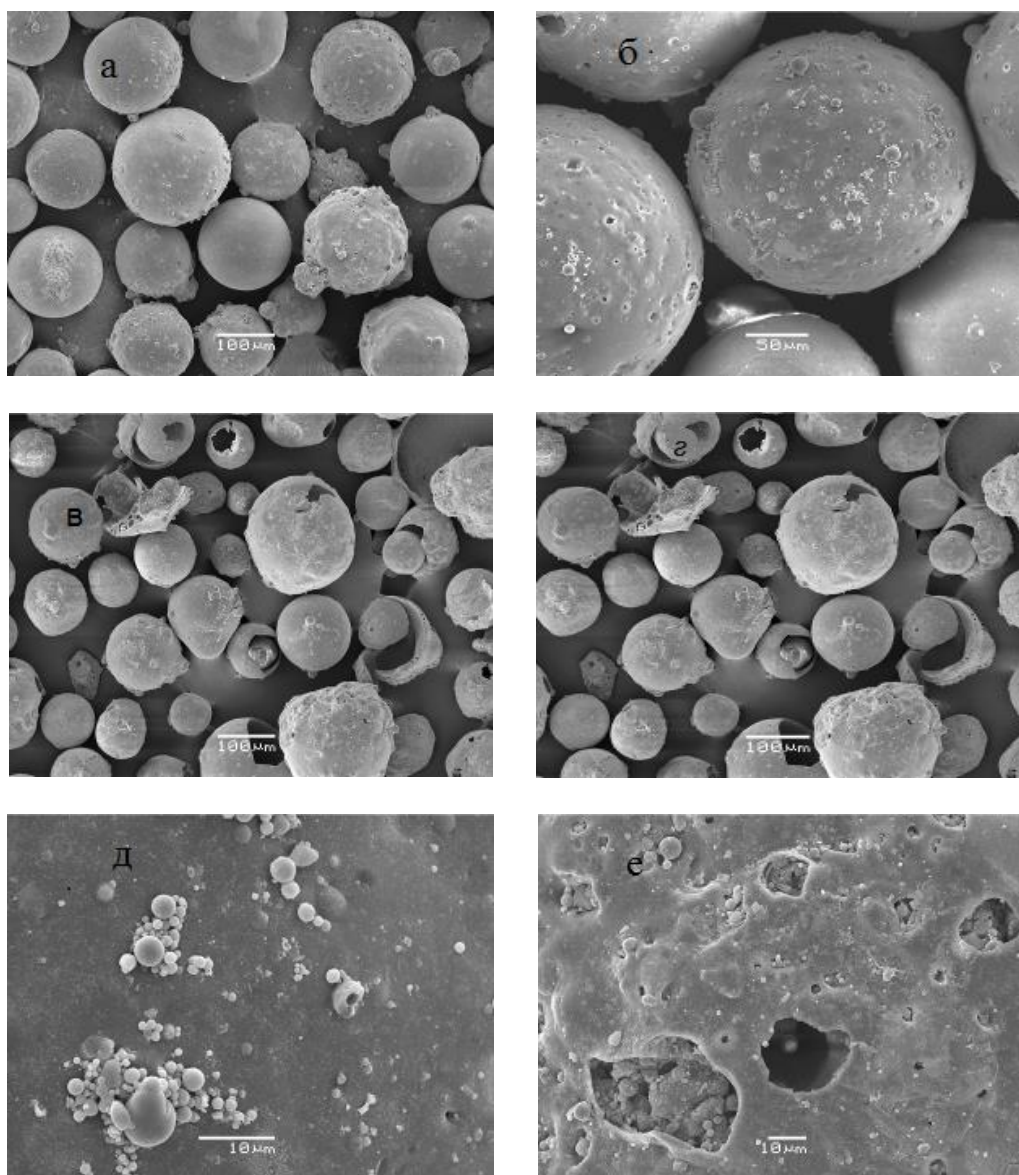


Рисунок 6.10 — СЭМ-снимки микросфер золы уноса различных электростанций: *а* – Беловской ГРЭС; *б*, *д* – Ново-Кемеровской ТЭЦ; *в* – Павлодарской ТЭЦ-2; *г*, *е* – Западно-Сибирской ТЭЦ.

Размер микросфер, по данным СЭМ, близок к данным, полученным методом granulometric analysis. Анализ СЭМ-снимков выявил бóльшую однородность микросфер Беловской, Томь-Усинской ГРЭС и Ново-Кемеровской ТЭЦ. Эти образцы характеризуются практически идеальной сферической формой и преимущественно гладкой поверхностью оболочки, характерной для ценосфер из алюмосиликатного стекла. Образцы, полученные из Западно-Сибирской ТЭЦ и Павлодарской ТЭЦ-2, содержат большое количество частиц неправильной формы с макропористыми стенками, перфорированной и рельефной поверхностью, характерной для фазы муллита.

Многообразие морфологических форм микросфер объясняется сложным процессом трансформации угля, происходящего на различных стадиях (нагрев, сжигание, образование вязкопластичного состояния в горячей зоне, охлаждение). При этом выделяют следующие превращения: уголь → обугленное вещество → ячеистая структура (включая плеросферы) → ценосферы → зола уноса [391]. Согласно предложенной в [391] схеме, можно заключить, что микросферы из Беловской, Томь-Усинской ГРЭС и Ново-Кемеровской ТЭЦ – продукты более завершенного процесса.

Как показали авторы [392], физико-химические процессы, происходящие при формировании микросфер из минеральных примесей углей различных месторождений, однотипны. Микросферы образуются из минеральных компонентов угля, алюмосиликатов, гидрослюды, кварца и полевых шпатов, способных при температуре выше 1200°C образовывать эвтектические смеси и стеклофазу, поэтому микросферы, полученные из различных источников, характеризуются близким фазовым и химическим составами. Однако, согласно полученным нами результатам рентгенографических исследований, образцы микросфер различных электростанций различаются существенно (дифрактограммы образцов приведены на рисунке 6.11).

Микросферы, полученные из Павлодарской ТЭЦ-2 и Западно-Сибирской ТЭЦ, по данным РФА, представлены смесью фаз муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ и рентгеноаморфной фазы, которую относят к стеклофазе (рисунок 6.11, *а*), при этом фаза муллита – основная. Фазовый состав микросфер, полученных из кузнецких углей (за исключением образца из Западно-Сибирской ТЭЦ), напротив, представлен в основном рентгеноаморфной фазой в смеси с фазой кварца (рисунок 6.11, *б*). Поскольку наиболее характерный пик фазы муллита 30.5 градусов по 2θ перекрывается с пиком фазы кварца, нельзя было исключать вероятность присутствия небольшого количества муллита в образцах. Для выясне-

ния этого вопроса были дополнительно сняты дифрактограммы образцов при большом накоплении сигнала в каждой точке. Эти исследования показали, что образцы микро-сфер Беловской, Томь-Усинской ГРЭС и Ново-Кемеровской ТЭЦ не содержат фазу мул-лита.

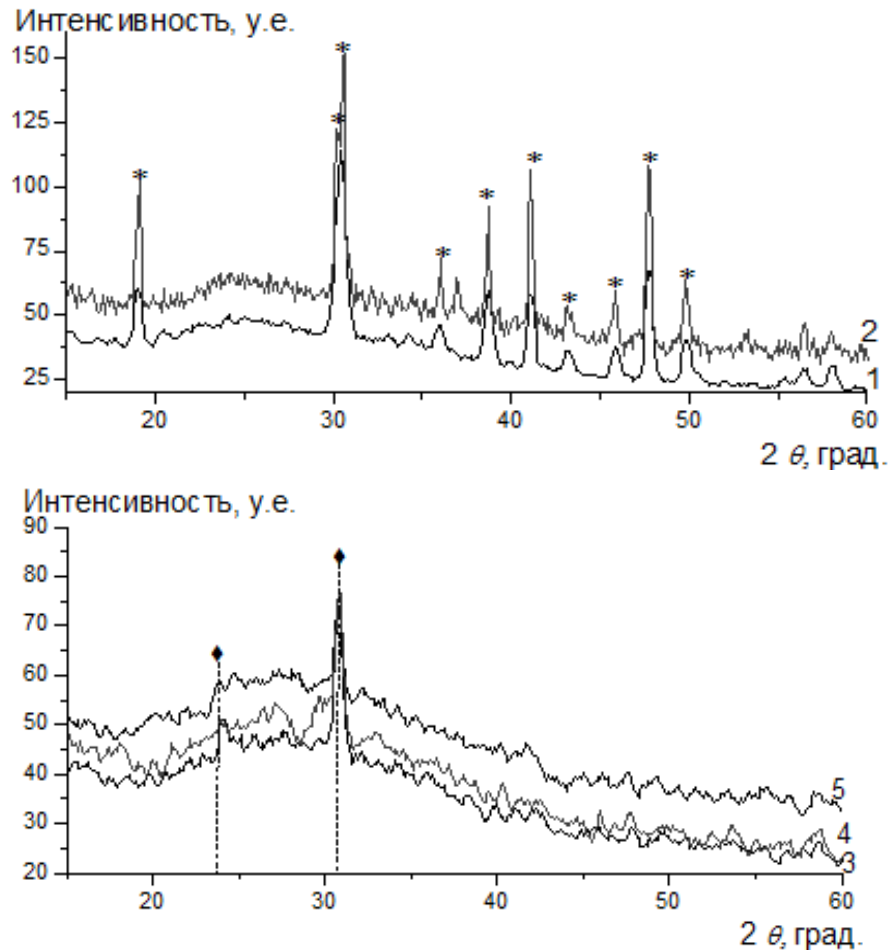


Рисунок 6.11 — Дифрактограммы образцов микро-сфер из: 1 – Западно-Сибирской ТЭЦ, 2 – Павлодарской ТЭЦ-2, 3 – Беловской ГРЭС, 4 – Томь-Усинской ГРЭС, 5 – Ново-Кемеровской ТЭЦ. * - фаза муллита; ♦ - фаза кварца; гало в области 24° - рентгено-аморфная фаза.

Фазовый состав микро-сфер определяет их морфологию, образцы с большим содержанием рентгеноаморфной фазы формируются в виде тонкостеночных ценосфер, образцы, содержащие фазу муллита, характеризуются рельефной и перфорированной морфологией оболочки.

Энергодисперсионный рентгеновский анализ проб (EDX анализ) с поверхности микро-сфер, показал, что основные элементы оболочек микро-сфер – это Al, Si, Fe, K, Na,

Mg, Ca и O. Усредненный элементный состав материала микросфер по данным EDX-анализа приведен в таблице 6.12.

Таблица 6.12 — Усредненный элементный состав микросфер из различных электростанций по данным EDX-анализа

№	Образец	Содержание элементов, мас.%								Si/Al
		Si	Al	Fe	Na	K	Ca	Mg	O	
1	Ново-Кемеровская ТЭЦ (24 пробы)	40,1	12,5	3,1	0,8	4,1	1,1	1,0	37,3	3,20
2	Беловская ГРЭС (24 пробы)	38,7	12,0	7,1	0,9	4,0	2,6	1,2	33,5	3,20
3	Томь-Усинская ГРЭС (18 проб)	39,0	12,0	4,1	0,9	3,8	2,0	1,1	37,1	3,25
4	Западно-Сибирская ТЭЦ (16 проб)	34,5	20,3	2,1	0,5	1,3	1,2	0,4	39,7	1,70
5	Павлодарская ТЭЦ-2 (18 проб)	36,4	21,9	2,2	1,4	1,5	1,0	0,6	34,9	1,70

Следует отметить, что состав материала очень неоднороден для всех образцов, причем эта неоднородность проявляется и для частиц одного и того же образца с одинаковыми морфологическими признаками.

На рисунке 6.12 приведены EDX-спектры близких по морфологии частиц микросфер Западно-Сибирской ТЭЦ, на которых продемонстрирован различный набор элементов и интенсивностей их линий в анализируемых пробах.

Однако, несмотря на неоднородность химического состава локальных проб, усредненные значения по содержанию элементов достаточно близки внутри групп образцов № 1-3 и № 4-5 (таблица 6.12). Также наблюдается некоторая корреляция между фазовым составом образцов и массовым соотношением Si/Al. Усредненное значение Si/Al образцов № 4-5 (Западно-Сибирской ТЭЦ и Павлодарской ТЭЦ-2), характеризующихся преимущественно фазой муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ($\text{Si}/\text{Al}=0.35$) с примесью рентгено-аморфной фазы (рисунок 6.12, а), составляет 1.7 (таблица 6.12), что значительно ниже по сравнению со значением $\text{Si}/\text{Al}=3,2$ в образцах №1-3 (Ново-Кемеровской ТЭЦ, Белов-

ской и Томь-Усинской ГРЭС), характеризующихся смесью рентгеноаморфной фазы и фазы кварца (рисунок 6.11, б) с повышенным содержанием кремния.

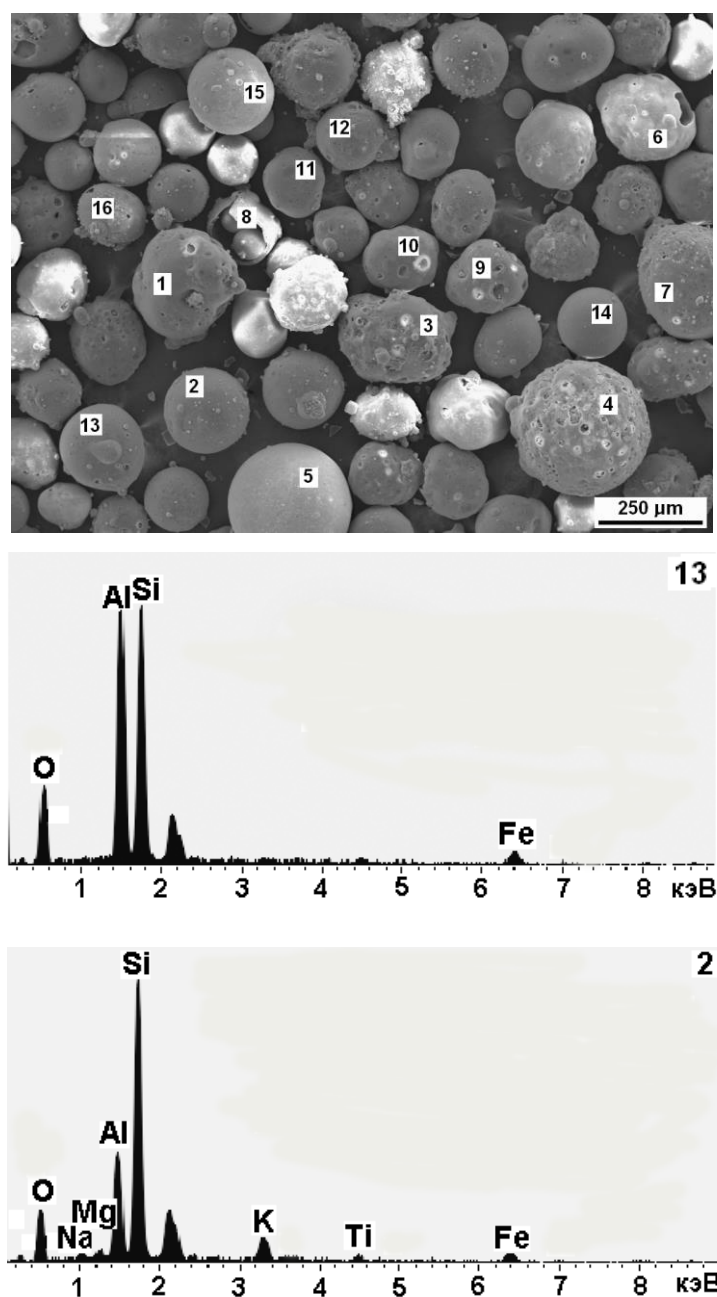


Рисунок 6.12 — СЭМ-снимок микросфер Западно-Сибирской ТЭЦ с отметками локального EDX-анализа (1-16) и EDX-спектры проб № 2 и 13

Количественное валовое содержание основных породообразующих элементов, определенное методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, приведено в таблице 6.13. Распределение элементов в пробах аналогично данным EDX-анализа. Образцы № 1, 3-5 имеют низкие значения потери массы при прока-

ливании, тогда как образец микросфер Беловской ГРЭС характеризуется более высоким значением.

Таблица 6.13 — Силикатный анализ микросфер из различных электростанций

№	Образец	Содержание оксидов, мас. %						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	ППП*
1	Ново-Кемеровская ТЭЦ	64,46	21,04	0,70	3,82	3,50	1,29	0,01
2	Беловская ГРЭС	63,66	20,25	0,71	3,84	3,29	1,10	0,36
3	Томь-Усинская ГРЭС	64,16	20,92	0,72	3,88	3,40	1,21	0,04
4	Западно-Сибирская ТЭЦ	55,65	35,90	1,05	1,60	0,51	0,90	0,08
5	Павлодарская ТЭЦ-2	50,58	35,00	1,12	1,58	0,46	0,31	0,05

* ППП – потеря массы при прокаливании.

Отношения Si/Al для валового содержания, приведенные в таблице 6.14, на 20-30 % ниже, чем результаты, полученные при изучении поверхностного распределения методом EDX-анализа.

Таблица 6.14 — Содержание порообразующих элементов в микросферах из различных электростанций по данным силикатного анализа

№	Образец	Содержание элементов, мас. %						Si/Al
		Si	Al	Ti	Fe	K	Na	
1	Ново-Кемеровская ТЭЦ	30,13	11,14	0,42	1,15	1,02	0,33	2,71
2	Беловская ГРЭС	29,75	10,72	0,43	1,15	0,96	0,28	2,78
3	Томь-Усинская ГРЭС	29,99	11,07	0,43	1,17	0,99	0,31	2,71
4	Западно-Сибирская ТЭЦ	26,01	16,78	0,63	0,48	0,15	0,23	1,55
5	Павлодарская ТЭЦ-2	23,64	18,53	0,67	0,48	0,13	0,08	1,28

Анализ совокупности полученных данных свидетельствует, с одной стороны, о влиянии типа угля и его состава на физико-химические свойства получаемых при их

сжигании микросфер. На это указывает большое сходство химических, структурных и морфологических характеристик микросфер, полученных из Ново-Кемеровской ТЭЦ, Беловской и Томь-Усинской ГРЭС. С другой стороны, такое же сходство наблюдается и для образцов, полученных из Павлодарской ТЭЦ-2 и Западно-Сибирской ТЭЦ, работающих на углях различных месторождений. Поскольку формирование микросфер – достаточно сложный процесс, можно предположить, что их свойства зависят не только от химического и фазово-минералогического факторов, но, вероятно, и от эксплуатационных параметров: температуры, времени нахождения в котле, профиля температуры по сечению котла (в ядре факела температура может достигать 1700-1800 °С, в пристеночной области – 700-1300 °С), режима охлаждения капель, однородности фракционного состава угля и т.д.

Выводы по разделу 6.2:

Алюмосиликатные микросферы из зол уноса различных электростанций были исследованы комплексом физико-химических методов. Образцы представляют собой сыпучий порошок в виде глобул с многообразием морфологических признаков: идеальные сферы с неповрежденной гладкой или перфорированной поверхностью, полые сферы – ценосферы и сферы, заполненные мелкими частицами, – плеросферы. Средний диаметр частиц составляет 136- 147 мкм. Методами низкотемпературной адсорбции азота и измерения влагоемкости показано, что образцы характеризуются неоднородной пористой структурой, включающей мезо- и макропоры.

Микросферы, полученные из Ново-Кемеровской ТЭЦ, Беловской и Томь-Усинской ГРЭС, характеризуются практически идеальной сферической формой и преимущественно гладкой поверхностью оболочки. По фазовому составу эти образцы представляют смесь рентгеноаморфной фазы и фазы кварца. Микросферы, полученные из Западно-Сибирской ТЭЦ и Павлодарской ТЭЦ-2, содержат большое количество частиц неправильной формы с перфорированной и рельефной поверхностью. Эти образцы характеризуются преимущественно фазой муллита с небольшим содержанием рентгеноаморфной фазы.

Очевидно, что природа углей и весь комплекс эксплуатационных параметров при их сжигании оказывают влияние на формирование микросфер, что определяет выявленные различия в текстурных, структурных и морфологических свойствах исследованных

образцов. На основании полученных данных можно рекомендовать микросферы с развитой мезопористостью (Павлодарской ТЭЦ-2 и Беловской ГРЭС) для приготовления катализаторов, микросферы с перфорированной поверхностью макропористых оболочек (Павлодарской ТЭЦ-2 и Западно-Сибирской ТЭЦ) – для создания селективных сорбентов, образцы с преобладающим количеством полых ценосфер (Ново-Кемеровской ТЭЦ, Беловской и Томь-Усинской ГРЭС) – для использования в качестве наполнителя композиционных материалов с низкой плотностью.

6.2.3. Оценка токсичности отходов высокотемпературной переработки углей для выбора направлений их рациональной переработки

Современный этап развития промышленного производства характеризуется большими объемами промышленных отходов, которые попадают в окружающую среду, способствуя ее загрязнению. Контроль промышленных отходов как наиболее токсичных, часто устойчивых к разложению и опасных для человека и среды его обитания является особенно актуальным. Исследования токсичности промышленных отходов связаны с осуществлением нормирования и лицензирования, а также совершенствования системы обращения с отходами, разработкой схем управления качеством окружающей среды на территориях складирования, формированием рынка вторичных ресурсов и вовлечением их в оборот в качестве сырья.

Основными задачами исследования отходов являются: максимальная идентификация качественного и количественного состава отходов; выделение приоритетных компонентов отходов, определяющих его токсичность; ориентировочное прогнозирование возможности и наиболее вероятных путей негативного воздействия отходов на окружающую среду и человека; расчет (определение) ориентировочного класса опасности отходов.

Одной из важных экологических проблем коксохимического производства (КХП) является рациональное управление отходами с целью минимизации воздействия на окружающую среду. Сегодня на большинстве предприятий отрасли утилизация жидких отходов КХП осуществляется путем присадки их к угольной шихте при соответствующей подготовке [393-395]. Однако, на отдельных предприятиях ранее существовала практика складирования жидких отходов в так называемые накопители. Аналогичным образом решался вопрос и на Кузнецком металлургическом комбинате (КМК).

Накопитель жидких отходов коксохимического производства КМК (так называемое «смоляное озеро», рисунок 6.13) представляет собой естественную природную ложину длиной 160 м, шириной 65 м и глубиной 30-35 м, заполненную полужидкими отходами коксохимического производства. Объем этих отходов около полумиллиона тонн. Накопитель расположен в 2 км от реки Томь и на уровне 40 м выше уровня реки. Основная масса складированного материала состоит из смеси масел, смол, фусов и полимеров бензольного отделения. Продукт «смоляного озера» неоднороден по всему объему накопителя. В настоящее время накопитель передан в собственность предприятию ООО «Экомаш», которое осуществляет переработку отходов в шпалопропиточное масло.



Рисунок 6.13 — Накопитель жидких отходов коксохимического производства Кузнецкого металлургического комбината (промышленная площадка, 2012 г.)

Жидкие отходы КХП являются сложными многокомпонентными системами. Ранее нами [396] было показано, что отходы содержат значительное количество бенз(а)пирена и других полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Эмиссия токсичных соединений в окружающую среду приводит к загрязнению атмосферного воздуха, поверхностных и грунтовых вод, почв на территориях, прилегающих к накопителю. Кроме того, при разработке технологий переработки отходов актуальной является задача объективной оценки токсичности отходов, правильного расчета класса опасности. В работе выполнено комплексное изучение состава отходов, расчет класса опасности и оценка токсичности отходов методом биотестирования.

В соответствии с разработанной комплексной программой оценки токсичности сложных многокомпонентных отходов выполнены исследования, которые включают в себя использование большой группы инструментальных методов анализа [319]. В исследованиях промышленных отходов предпочтение отдавалось современным аналитическим методам, которые обеспечивают определение токсичных веществ с наибольшей чувствительностью и селективностью.

В данных работах [397, 398] для оценки токсичности жидких отходов КХП использовали химические, физико-химические и биологические методы исследования: гравиметрия, титриметрия, фотоколориметрия, атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектроскопия с испарением пробы из канала угольного электрода, высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием, биотестирование с использованием двух тест-объектов. Расчет класса опасности проводился в соответствии с утвержденными нормативными документами [399, 400].

Предварительно в пробе было выполнено полуколичественное спектральное определение 35 элементов методом испарения из канала угольного электрода. В качестве источника возбуждения использовалась электрическая дуга между угольными электродами. Разложение излучения источника света в спектр производилось с помощью спектрографа «PGS-2» («Карл Цейсс ЙЕНА», Германия), оснащенного плоской дифракционной решеткой с 651 штрих/мм. Спектр возбуждали в дуге переменного тока силой от 10 до 25 А, время экспозиции 2 мин. Обработывали спектры с помощью многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск), предназначенного для измерения интенсивностей спектральных линий и последующего вычисления концентраций анализируемых веществ. Математическая обработка результатов измерения интенсивностей спектральных линий осуществлялась с помощью программного обеспечения «АТОМ 3.1».

Данные полуколичественного спектрального анализа элементов зольной части пробы представлены в таблице 6.15. Из полученных результатов следует, что низкая зольность продукта (0,26 %) ограничивает применение данного метода анализа. В значимых количествах обнаружены только основные породообразующие элементы (алюминий, кальций, кремний, магний, железо).

Таблица 6.15 — Результаты спектрального полуколичественного анализа объединенной пробы отходов, отобранных из накопителя жидких отходов КХП КМК

Наименование показателя	Элемент	Результаты анализа, % с пересчётом на зольность
Барий	Ba	<0,0003
Бериллий	Be	<0,000003
Висмут	Bi	<0,000006
Ванадий	V	0,00009
Вольфрам	W	<0,00003
Галлий	Ga	0,000003
Германий	Ge	<0,000006
Иттербий	Yb	<0,000003
Иттрий	Y	<0,00003
Кадмий	Cd	<0,00003
Кобальт	Co	<0,000003
Литий	Li	<0,00003
Марганец	Mn	0,0009
Медь	Cu	0,00015
Молибден	Mo	0,000006
Мышьяк	As	<0,0003
Никель	Ni	0,00009
Ниобий	Nb	<0,00003
Олово	Sn	0,00001
Свинец	Pb	0,00015
Серебро	Ag	0,000007
Скандий	Sc	<0,000006
Стронций	Sr	<0,0003
Сурьма	Sb	<0,00006
Титан	Ti	0,0009
Фосфор	P	<0,003
Хром	Cr	0,00015

Окончание таблицы 6.15

Наименование показателя	Элемент	Результаты анализа, % с пересчётом на зольность
Цинк	Zn	0,0009
Цирконий	Zr	0,00003
Алюминий	Al	0,009
Кальций	Ca	0,009
Кремний	Si	0,015
Магний	Mg	0,006
Калий	K	<0,009
Железо	Fe	0,021

Далее в пробе было выполнено определение количественного валового содержания микроэлементов и органических веществ. Результаты испытаний представлены в таблице 6.16.

Таблица 6.16 — Валовые содержания токсичных элементов и органических веществ в жидких отходах коксохимического производства

Наименование показателя	Результаты испытания		ПДКп
			(ОДКп)*
	%	мг/кг	мг/кг
Влага	17,000		
Кадмий		<0,05	1,0*
Свинец	0,000364	3,64	32,0
Хром	0,001269	12,69	90,00
Ванадий	0,000027	0,27	150,0
Марганец	0,002108	21,08	1500,0
Мышьяк	0,000364	3,64	2,0
Сурьма	0,000045	0,45	4,5
Кобальт	0,000028	0,28	
Медь	0,000339	3,39	66,0*
Никель	0,000661	6,61	40,0*
Цинк	0,004682	46,82	110,0*

Окончание таблицы 6.16

Наименование показателя	Результаты испытания		ПДКп
			(ОДКп)*
	%	мг/кг	мг/кг
Молибден		<0,1	
Вещества, растворимые в толуоле	77,627	776270,00	
Ртуть	0,004587	45,870	2,1
Нитраты	0,06988	698,800	130,0
Цианиды	0,002100	21,000	
Фенолы	0,005562	55,62	
Бенз[а]пирен	0,04807	480,66	0,02
Нафталин	4,97370	49737,00	
Формальдегид		<0,025	7,0
Диоксид кремния	0,032		
Оксид алюминия	0,017		
Триоксид железа	0,030		
Диоксид титана	0,010		
Оксид кальция	0,010		
Оксид магния	0,010		
Оксид фосфора (V)	0,010		
Оксид калия	0,010		
Оксид натрия	0,010		
Сера	0,120	1200,0	160,0
Фтор водорастворимый	0,000900	9,00	10,0

Из результатов следует, что в отходе содержится высокая концентрация ртути (45,87 мг/кг), мышьяка (3,64 мг/кг). Данные элементы являются углефилными, поэтому накапливаются в отходах переработки углей и представляют опасность для окружающей среды.

Проба характеризуется также высоким содержанием токсичных органических веществ, содержит 4,97 % нафталина и 0,048 % бенз(а)пирена. Содержание фенолов в пробе – 55,62 мг/кг.

В настоящей работе измерения концентраций ПАУ выполнялись методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, условия хроматографирования приведены в разделе 2.4. Извлечение ПАУ из отходов КХП проводились методом жидкостной экстракции в ультразвуковом поле. В качестве экстрагента использовался гексан. Исследованы 4 образца отходов КХП, которые были отобраны на накопителе в разных местах. Образцы значительно отличаются как по суммарному содержанию ПАУ, так и относительному распределению бенз(а)пирена.

Результаты изучения распределения индивидуальных ПАУ в образцах отходов, отобранных из накопителя жидких отходов КХП представлены в таблице 6.17. В исследованных образцах присутствуют 16 приоритетных ПАУ, наибольшие значения получены для нафталина, флуорена, антрацена, фенантрена, флуорантена, пирена. Эти углеводороды являются преобладающими компонентами выбросов систем, связанных с пиролизом органического вещества [34]. В целом на долю трициклических (антрацена, аценафтена, аценафтилена, фенантрена, флуорена) и тетрациклических (пирена, флуорантена, бенз(а)антрацена, хризена) углеводородов приходится от 94,5 до 98,7 % от общей суммы ПАУ. Высококонденсированные ПАУ (бенз(а)пирен, дибенз(а,h)антрацен, бенз(k)флуорантен, бенз(v)флуорантен, бенз(g,h,i)перилен, индено(1,2,3-cd)пирен), обладающие наибольшей канцерогенной активностью, содержатся в пробах в различных сочетаниях. Кратность превышения по нормируемому в России содержанию бенз(а)пирена в почвах (0,02 мг/кг) [401] составляет от 7605 до 57980 раз.

Таким образом, накопитель жидких отходов КХП Кузнецкого металлургического комбината является источником эмиссии в окружающую среду широкого перечня полициклических ароматических углеводородов, в том числе и наиболее канцерогенного бенз(а)пирена и мониторинг данной группы экотоксикантов в объектах окружающей среды на прилегающих территориях является обязательным.

Таблица 6.17 — Содержание полициклических ароматических углеводородов в накопителе жидких отходов коксохимического производства Кузнецкого металлургического комбината

Наименование показателя	Результаты испытания, мг/кг			
	Проба 1 (сухой смолистый материал)	Проба 2 (густая смолистая жидкость с водой)	Проба 3 (густая смолистая жидкость с водой)	Проба 4 (густая смолистая жидкость с водой)
Нафталин	< 0,002	30930,000	26015,700	49737,7
Аценафтилен	308,70	1572,40	6896,20	< 0,002
Флуорен	525,00	9951,20	53173,70	49786,9
Аценафтен	< 0,006	3442,60	2384,60	6627,9
Фенантрен	1864,60	11145,60	66063,50	18344,3
Антрацен	768,40	1763,30	51610,20	5680,3
Флуорантен	1375,80	2671,60	8850,10	3266,8
Пирен	436,80	1184,00	4050,00	2214,6
Бенз(а)антрацен	321,70	503,00	1913,50	861,89
Хризен	263,21	520,30	240,40	659,43
Бенз(а)пирен	152,10	359,10	1159,60	480,66
Дибенз(а, h)антрацен	< 0,010	250,900	< 0,010	142,62
Бенз(к)флуорантен	71,700	148,700	488,500	530,33
Бенз(в)флуорантен	113,50	260,80	1215,40	391,86
Бенз(g, h, i)перилен	< 0,010	70,300	< 0,010	136,89
Индено(1,2,3-сd)пирен	< 0,010	< 0,010	< 0,010	318,00
Суммарное содержание ПАУ	6201,510	64773,800	224061,40	139180,2

Расчет класса опасности жидких отходов КХП выполнялся с помощью лицензионного программного обеспечения «Расчет класса опасности отходов», разработанного фирмой «Интеграл» (г. Санкт-Петербург) в соответствии с [3]. Результаты расчета приведены в таблице 6.18.

Таблица 6.18 — Расчет класса опасности отхода, отобранного из накопителя жидких отходов коксохимического производства Кузнецкого металлургического комбината.
Код отхода: 549 000 00 00 00 0. Название отхода: Прочие отходы нефтепродуктов, продуктов переработки нефти, угля, газа, горючих сланцев, торфа (смесь смол и масел коксохимического производства)

N	Название компонента	Ci [мг/кг]	Wi [мг/кг]	Ki
1.	Кадмий	0,050	215,44300	0,00023
2.	Марганец	21,080	5878,01600	0,00359
3.	Медь	3,390	1930,69800	0,00176
4.	Мышьяк	3,640	803,08600	0,00453
5.	Формальдегид	0,025	376,49400	0,00007
6.	Нафталин	49737,000	517,90000	96,03591
7.	Никель	6,610	1550,51600	0,00426
8.	Бенз(а)пирен	480,660	59,97000	8,01501
9.	Ртуть	45,870	17,01300	2,69617
10.	Свинец	3,640	701,70400	0,00519
11.	Вода	170000,105	1000000,00000	0,17000
12.	Фенол	55,620	215,44000	0,25817
13.	Диоксид кремния	320,000	1000000,00000	0,00032
14.	Оксид алюминия	170,000	1000000,00000	0,00017
15.	Диоксид титана	100,000	1000000,00000	0,00010
16.	Оксид кальция	100,000	1000000,00000	0,00010
17.	Оксид магния	100,000	1000000,00000	0,00010
18.	Оксид калия	100,000	1000000,00000	0,00010
19.	Оксид натрия	100,000	1000000,00000	0,00010
20.	Оксид фосфора (V)	100,000	1000000,00000	0,00010
21.	Хром	12,690	2894,26600	0,00438

Окончание таблицы 6.18

N	Название компонента	Ci [мг/кг]	Wi [мг/кг]	Ki
22.	Кобальт	0,280	1000,00000	0,00028
23.	Вещества, растворимые в толуоле	77,627	1000,00000	776,27
24.	Цианиды	21,000	215,44300	0,09747
25.	Триоксид железа	300,000	1000000,00000	0,00030
26.	Цинк	46,820	3727,59400	0,01256
27.	Ванадий	0,270	2404,09900	0,00011
28.	Сурьма	0,450	774,26400	0,00058
29.	Сера	1200,000	8576,95900	0,13991
30.	Фтор	9,000	464,15900	0,01939
31.	Нитраты	698,800	13111,33900	0,05330
	ИТОГО:	1000000,000		883,7943

Примечания

1. Ci - концентрация i-го компонента в отходе.
2. Wi - коэффициент степени опасности i-го компонента опасного отхода для окружающей природной среды.
3. $Ki = Ci/Wi$ - показатель степени опасности i-го компонента опасного отхода для окружающей природной среды.

Сумма Ki равна 883,8, при этом $100 < \text{сумма } Ki \leq 1000$, что соответствует третьему классу опасности отхода.

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям биологического действия различных загрязнителей. Одним из достоинств методов биотестирования является определение общей токсичности, обусловленной присутствием экотоксикантов, которые не нормируются существующими стандартами, однако, обладают способностью вызывать разнообразные токсические, цитотоксические, генотоксические или мутагенные эффекты. Результаты оценки токсичности отходов методом биотестирования приведены в таблице 6.19. При исследовании пробы жидкого отхода КХП, отобранного из накопителя, методом биотестирования на 2-х тест-объектах установлено, что тестируемая проба оказывает острое токсическое действие на водоросли и дафнии. Безвред-

ная (не вызывающая эффекта острой токсичности) кратность разбавления водной вытяжки отхода, вызывающая гибель не более 10 % дафний (БКР₁₀₋₉₆) равна 950. Об угнетении водорослей в опыте по сравнению с контролем судили по снижению численности клеток водорослей через 76 часов от начала биотестирования. Безвредная кратность разбавления водной вытяжки, вызывающая не более чем 20 процентное снижение численности клеток водорослей за 72 часовую экспозицию (БКР₂₀₋₇₂) равна 950. С учетом полученных значений кратности разведения, рекомендуемый класс опасности отхода третий (III) – опасный.

Таблица 6.19 — Результаты биотестирования пробы жидкого отхода КХП, отобранного из накопителя КМК

Тест-объект	Период наблюдения	Результаты биотестирования	Кратность разведения водной вытяжки, при которой вредное воздействие на тест-объект отсутствует	Оценка тестируемой пробы
Ракообразные <i>Daphnia magna</i> Straus [402]	96 часов	Смертность дафний в 100 % растворе равна 100 % БКР ₁₀₋₉₆ =950	950	Оказывает острое токсическое действие
Водоросли <i>Scenedesmus quadricauda</i> [403]	72 часа	Снижение численности водорослей в 100 % растворе равно 100 % БКР ₂₀₋₇₂ =950	950	Оказывает острое токсическое действие

Таким образом, нами показано, что расчетное значение класса опасности, определенное по компонентному составу жидких отходов из накопителя, соответствует 3 классу опасности, что также подтверждается результатами оценки токсического действия на водоросли и дафнии. Результаты, полученные нами, согласуются с данными токсикологических исследований, выполненных в работе [404], в которой с целью токсикологиче-

ской оценки отходов коксохимического производства (фусов и полимеров) изучены: токсичность и характер действия веществ при однократном воздействии на организм (среднесмертельные дозы ЛД₅₀), при внутрижелудочном введении крысам и внутрибрюшном – мышам, кумулятивная способность веществ при повторном воздействии на организм, пороги однократного острого и раздражающего действия, местное раздражающее и кожнорезорбтивное аллергенное действие. На основании токсикологических исследований автором [404] установлено, что полимеры бензольного отделения и каменноугольные фусы относятся к веществам 3 класса опасности. В работах [405-409] авторами предложены способы рационального использования отходов коксохимического производства.

Выводы по разделу 6.2.3:

Изучено распределение ПАУ в образцах жидких и твердых отходов КХП. Показано, что в пробах содержатся все 16 приоритетных ПАУ. Высококонденсированные ПАУ (бенз(а)пирен, дибенз(а,h)антрацен, бенз(к)флуорантен, бенз(в)флуорантен, бенз(g,h,i)перилен, индено(1,2,3-cd)пирен), обладающие наибольшей канцерогенной активностью, содержатся в пробах в различных сочетаниях. Кратность превышения по нормируемому в России содержанию бенз(а)пирена в почвах (0,02 мг/кг) составляет от 7605 до 57980 раз.

Изучен элементный состав отходов КХП. Показано, что отходы содержат высокие концентрации ртути. Произведен расчет класса опасности отходов. Показано, что данный вид отходов относится к третьему классу – опасные. Расчет подтвержден методом биотестирования с использованием двух тест-объектов. На основании полученных данных составлена программа мониторинга объектов окружающей среды на границе накопителя жидких отходов КХП КМК.

6.2.4. Утилизация тонкодисперсных угольных материалов путем экологически безопасного сжигания в составе суспензионного угольного топлива

В настоящее время в Российской Федерации возрос интерес к использованию угольного топлива в малой и средней энергетике. Вместе с тем, использование угля или продуктов его переработки требует внедрения новых экологически чистых технологий, поскольку сжигание твердого топлива сопровождается выделением большого количе-

ства вредных веществ в атмосферу. К их числу относится эмиссия в окружающую среду оксидов серы и азота, которые являются предшественниками серной и азотной кислот в атмосфере. Это является одной из основных причин возникновения «кислотных дождей». Кроме того, оксиды азота NO_x участвуют в образовании фотохимического смога и разрушении озонового слоя.

Другими серьезными загрязнителями атмосферы при сжигании топлив являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые относятся к стойким органическим загрязнителям. Значительный вклад в выбросы ПАУ вносит «малая» теплоэнергетика [85, 87]. Токсичность и устойчивость ПАУ, а также их значительная распространенность в окружающей среде обуславливают необходимость постоянного контроля данных соединений. В настоящий момент в объектах окружающей среды идентифицировано более 200 соединений этого класса. Представителем ПАУ, обладающим сильным канцерогенным действием, является бенз(а)пирен и в России нормируется только его содержание. Но в техногенных выбросах бенз(а)пирен не доминирует, его доля меняется от объекта к объекту. Кроме того, бенз(а)пирен менее устойчив к влиянию окружающей среды, чем другие ПАУ. На долю бенз(а)пирена приходится около процента от суммы ПАУ, среди которых многие обладают канцерогенными и мутагенными свойствами.

Одним из путей снижения вредных выбросов является использование угля в виде суспензионного водоугольного топлива (ВУТ) [410, 411] при его сжигании с использованием вихревой технологии.

Водоугольное топливо представляет собой дисперсную систему, состоящую из тонкоизмельченного угля, воды и реагента-пластификатора:

уголь крупностью 0-200 (500) мкм	– 40÷70 %
вода	– 30÷60 %
реагент-пластификатор	< 1 %

Характеристики ВУТ, как жидкого топлива, следующие: температура воспламенения – 450÷650°C; температура горения – 950÷1050°C; низшая теплота сгорания – 2000÷4800 ккал/кг (зависит от марки угля, зольности и влажности ВУТ); обладает всеми технологическими свойствами жидкого топлива: транспортируется в авто- и железнодоро-

рожных цистернах, по трубопроводам, в танкерах и наливных судах, хранится в закрытых резервуарах; сохраняет свои свойства при длительном хранении и транспортировании; взрыво- и пожаробезопасно.

В работах [412, 413] проведено изучение распределения ПАУ и других вредных веществ в газовых выбросах при применении вихревой технологии сжигания суспензионного водоугольного топлива.

Испытания по исследованию состава вредных выбросов при сжигании суспензионного водоугольного топлива были проведены на демонстрационной стендовой опытно-промышленной установке ЗАО НПП «Сибэкотехника» [414]. Установка предназначена для отработки режимов приготовления и сжигания ВУТ, но позволяет проводить работы и с другими видами топлив. Технологическая схема демонстрационной стендовой опытно-промышленной установки приведена в работе [412].

Сжигание опытных партий суспензионных угольных топлив осуществлялось в специальной камере, оборудованной горелочным устройством и системой эвакуации газов. В топочном объеме за счет тангенциального ввода потоков дутья организовано вихревое течение и перемешивание горячих продуктов сгорания с вводимыми потоками, что обеспечивает наибольшую глубину выгорания топлива и стабильность горения. Топливо из расходного бака с помощью перистальтического насоса НП-16 с производительностью до 0,3 м³/ч по системе трубопроводов подавалось к форсунке горелочного устройства. Регулирование объема подачи осуществлялось с помощью инвертора J 100 («Hitachi», Япония) путем изменения частоты вращения двигателя насоса. Распыление топлива форсункой осуществлялось с помощью сжатого воздуха с применением компрессора ПКС-3,5. Температура в камере сжигания контролировалась термопреобразователем. Давление композиционного топлива и сжатого воздуха контролировались датчиками давления и манометром; расход топлива и сжатого воздуха - расходомерами. Все показания по давлению и температуре фиксировались на технологических измерителях. Для розжига применялась соляная горелка WSO-12H («Wester Line», Великобритания).

Измерение содержания токсичных компонентов (CO, NO_x, SO₂) в уходящих газах при сжигании ВУТ производилось с помощью газоанализатора Testo 300XXL («Testo»,

Германия), который зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 17271-05 и допущен к применению в Российской Федерации.

Отбор проб отходящих газов на содержание ПАУ проводили в соответствии с действующими методиками. Сорбционные экспонированные материалы (стекловолоконно и фильтры АФА-ХА) помещали в стакан и экстрагировали в ультразвуковой ванне трижды по 15 мин гексаном. Экстракты объединяли, упаривали в токе азота до объема 1 мл, прибавляли 1 мл ацетонитрила. Верхний слой гексана отдували, пробу в ацетонитриле переносили во флаконы с завинчивающейся крышкой. Измерения концентраций ПАУ выполняли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, условия хроматографирования приведены в разделе 2.4.

Содержание твердой фазы в пробах ВУТ из каменных углей практически постоянно и колеблется в небольших пределах – от 60 до 65 % (таблица 6.20). Исключение составляет топливо из бурого угля, в котором содержание твердой фазы – 47 %, что обусловлено высоким содержанием влаги в исходном угле. Большая часть исходной влаги химически связана с частицами угля и не участвует в образовании жидкой структуры топлива. Небольшое содержание твердой фазы в ВУТ из бурого угля также объясняет пониженную теплоту сгорания топлива и обуславливает его высокий расход при сжигании.

Ввиду того, что содержание серы в Кузбасских каменных углях и Вьетнамском антраците мало, при сжигании партий ВУТ из этих углей практически не образуется двуокись серы. Небольшое содержание SO_2 отмечено при сжигании ВУТ из бурого угля, максимальное содержание двуокиси серы в газах наблюдалось при сжигании ВУТ из Болгарских высокосернистых углей.

Концентрация СО при стабилизированном режиме горения топлива невысокая, в 1,5-3 раза меньше нормативных величин. Отмечено также, что во всех случаях содержание СО в газовых выбросах снижается с ростом температуры в топке.

Содержание NO_x также существенно ниже нормативной величины. Исключение составляет партия ВУТ из шламов шахты «Заречная», что, вероятно, обусловлено элементным составом исходного сырья, в котором содержание азота выше по сравнению с другими углями и шламами.

Таблица 6.20 — Характеристика работы установки и содержание вредных веществ в отходящих газах при сжигании образцов ВУТ из различных углей и шламов

Наименование показателя	Уголь марки Д (Кузбасс)	Шламы марки СС _Ш (Кузбасс)	Шлам ш. «Заречная» (Кузбасс)	Шлам ЦОФ «Абашевская» (Кузбасс)	Антрацит (Вьетнам)	Бурые угли (Монголия)	Высокосернистые угли (Болгария)
Массовая доля твердой фазы, %	64	64,5	60	62,5	64,5	47	62
Низшая теплота сгорания, ккал/кг	4580	3865	3150	2916	3625	1997	3656
Вязкость (при скорости сдвига 81 с ⁻¹), мПа×с	320	355	520	380	470	850	370
Расход ВУТ, л/ч	50	60	65	100	30	130	80
Давление ВУТ, атм	1,8	1,7	1,9	1,5	3,2	1,3	1,7
Температура в топке, °С	1050	1100	950	950	980	900	1000
СО*, мг/м ³	219	210	164	165	112	248	140
NO _x *, мг/м ³	80	280	503	245	173	252	105
SO ₂ *, мг/м ³	—	—	—	—	—	47	480

* Нормативные значения: СО – не более 375 мг/м³, NO_x – не более 750 мг/м³, SO₂ – не более 750 мг/м³ (ГОСТ 28193-89).

Установлено, что во всех исследованных пробах отсутствуют нафталин, аценафтилен, флуорен, аценафтен, антрацен, бенз(а)антрацен, бенз(а)пирен, дибензо(а,һ)антрацен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(ɡ,һ,і)перилен, индено(1,2,3-сд)пирен. Из всего перечня анализируемых ПАУ в экспериментах (таблица 6.21) был обнаружен только фенантрен, который является самым стабильным углеводородом.

Таблица 6.21 — Распределение ПАУ в газовых выбросах при сжигании ВУТ, приготовленного на основе антрацитов (Вьетнам) и угольных шламов Кузнецких углей

Наименование показателя	Результаты испытания, мкг/м ³	
	Топливо из антрацитов (Вьетнам)	Топливо из угольных шламов Кузнецких углей
Нафталин	< 0,02	< 0,02
Аценафтилен	< 0,006	< 0,006
Флуорен	< 0,006	< 0,006
Аценафтен	< 0,006	< 0,006
Фенантрен	0,016	< 0,001
Антрацен	< 0,001	< 0,001
Флуорантен	< 0,020	< 0,020
Пирен	< 0,020	< 0,020
Бенз(а)антрацен	< 0,006	< 0,006
Хризен	< 0,003	< 0,003
Бенз(а)пирен	< 0,001	< 0,001
Дибензо(а,һ)антрацен	< 0,006	< 0,006
Бенз(б)флуорантен	< 0,006	< 0,006
Бенз(к)флуорантен	< 0,001	< 0,001
Бенз(ɡ,һ,і)перилен	< 0,006	< 0,006
Индено(1,2,3-сд)пирен	< 0,006	< 0,006

Отсутствие ПАУ в отходящих газах можно объяснить условиями сжигания ВУТ в вихревой топке, которые характеризуются увеличенным временем нахождения частиц топлива в зоне горения при высокой концентрации паров воды. Как показали ранее проведенные исследования по анализу продуктов сжигания углей [415], введение паров во-

ды в зону горения сопровождается уменьшением выхода ПАУ примерно в 3 раза. Кроме того, увеличение времени сгорания топлива от $0,24 \div 0,28$ с до $0,60 \div 0,65$ с приводит к разрушению 77 – 78 % ПАУ [415]. При применении вихревой технологии сжигания время нахождения частиц в зоне горения составляет от 3 до 5 секунд.

Распределение индивидуальных ПАУ в газовых выбросах при сжигании угля и водоугольного топлива приведено в таблице 6.22. Ранее при определении содержания ПАУ в газовых выбросах котельных [416] нами было показано, что основными компонентами в отходящих газах являются фенантрен, флуорантен, пирен, хризен. Данные углеводороды являются преобладающими компонентами выбросов систем, связанных с пиролизом органического вещества [415]. Суммарная концентрация ПАУ, найденная в газовых выбросах котельных многократно превышает значения, определенные при сжигании ВУТ.

Таблица 6.22 — Распределение ПАУ в газовых выбросах при сжигании угля и водоугольного топлива

Наименование показателя	Результаты испытания, мкг/м ³		
	Абашевская районная котельная	Байдаевская районная котельная	ВУТ из Кузнецких углей, стендовая установка
Нафталин	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Фенантрен	75,50	28,80	1,12
Антрацен	9,10	10,90	< 0,001
Флуорантен	14,30	< 0,020	1,40
Пирен	10,90	< 0,020	0,35
Хризен	< 0,003	< 0,003	0,12
Бенз(а)пирен	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Суммарная концентрация ПАУ	109,80	39,70	2,99

Исследования показали, что условия сжигания ВУТ в вихревой топке не способствуют образованию антрацена, однако зафиксировано присутствие хризена, который не обладает канцерогенными свойствами. Разработанная технология сжигания водоуголь-

ного топлива не приводит к образованию бенз(а)пирена, который является наиболее опасным канцерогеном.

Таким образом, активная вихревая аэродинамика, создаваемая в камере тангенциальной подачи распыленного топлива и дутья, используется для глубокого выжигания летучих соединений и подавляет эмиссию вредных веществ благодаря активному перемешиванию. Кроме того, благодаря вихревой аэродинамике в несколько раз увеличивается время нахождения частиц топлива в зоне горения, что приводит к уменьшению вредных выбросов.

В этом отношении вихревая топка выгодно отличается от стандартных топочных устройств существующих угольных котлов, где величина механического недожога может достигать 40 %, а уровень вредных выбросов может превышать предельно допустимые значения в несколько раз [417].

Можно утверждать, что достаточно низкие значения ПАУ и других вредных веществ, полученных при сжигании ВУТ, обусловлены: наличием значительных объемов водяных паров в уходящих газах, образующихся при сжигании данного вида топлива; длительным временем нахождения частиц (капель) топлива в зоне горения вихревой топки.

Проведенные исследования показали: перспективность применения угля в виде суспензионного топлива как экологически чистого энергоносителя; существенное снижение содержания вредных веществ в уходящих газах благодаря применению эффективной технологии вихревого сжигания суспензионного угольного топлива.

6.3. Информационное обеспечение деятельности органов государственного экологического контроля и надзора регионального и муниципального уровней

1. Разработка программы мероприятий по сокращению выбросов бенз(а)пирена в атмосферу города Новокузнецка (2014 г.)

В соответствии с решением заседания общественного экологического Совета при Главе г. Новокузнецка от 17.09.2014 г. осуществляется комплекс мероприятий по снижению выбросов бенз(а)пирена в атмосферу г. Новокузнецка.

Определены основные источники выбросов бенз(а)пирена в окружающую среду г. Новокузнецка: предприятия черной и цветной металлургии (коксохимическое производство на ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», ОАО «РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод»,

ОАО «КЗФ»); предприятия теплоэнергетики (ТЭЦ, котельные); автотранспорт; домовые печи частного сектора; сжигание отходов на несанкционированных свалках; процессы возгорания отходов на полигонах ТБО; эмиссия с полигонов промышленных отходов с высоким содержанием бенз(а)пирена; асфальто-бетонные заводы, асфальтирование дорог; природные и техногенные пожары.

Выполнен анализ системы мониторинга атмосферного воздуха по показателю бенз(а)пирен на постах гидрометеообсерватории. На постах осуществляется отбор среднесуточных проб атмосферного воздуха для определения показателя бенз(а)пирен. Отбор осуществляется на аэрозольные фильтры, на которых бенз(а)пирен находится в связанном состоянии на частицах пыли. Определяется только среднемесячная концентрация бенз(а)пирена объединением среднесуточных проб, таким образом, что данные о среднесуточных концентрациях данного загрязнителя отсутствуют. Пробы для исследования отправляются в другой город (г. Обнинск), результаты анализов предоставляются через месяц.

Определены направления сокращения выбросов бенз(а)пирена в атмосферу г. Новокузнецка. Основными являются следующие направления:

- Сокращение объемов коксохимического производства на ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК».
- Внедрение технологии обожженных анодов на ОАО «РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод».
- Совершенствование технологий сжигания твердого топлива на ТЭЦ и котельных, перевод их на газообразное топливо.
- Внедрение методики обследования и наладки пылеулавливающих установок промышленных предприятий с целью увеличения эффективности их работы и снижения выбросов пыли в атмосферу г. Новокузнецка.
- Увеличение доли автотранспорта, работающего на газообразном топливе, увеличение доли электротранспорта.
- Контроль за качеством автомобильных топлив.

Составлена программа мероприятий по сокращению выбросов бенз(а)пирена, которая включает следующие основные задачи:

- Оценить объемы поступления бенз(а)пирена с площади смоляного озера жидких отходов коксохимического производства, принадлежащего ООО «Экомаш». Для этого

выполнить расчет эмиссии бенз(а)пирена от площадного источника силами проектных инжиниринговых компаний на основании компонентного состава отходов смоляного озера.

- Представить программу по внедрению технологии обожженных анодов на производстве ОАО «РУСАЛ Новокузнецкий Аллюминиевый Завод».

- Рассмотреть и предложить к внедрению методику обследования и наладки пылеулавливающих установок промышленных предприятий с целью увеличения эффективности их работы и снижения выбросов пыли в атмосферу г. Новокузнецка.

- Представить программу по сокращению объемов коксохимического производства ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» (закрытие площадки на Центральном промышленном узле, замена кокса ПУТ).

- Совершенствовать технологии сжигания твердого топлива на ТЭЦ и котельных.

- Выполнять мероприятия по уменьшению концентрации взвешенных веществ (пыли) в атмосфере города.

- В целях улучшения мониторинга атмосферного воздуха по показателю «бенз(а)пирен» провести определение среднесуточных концентраций на гидрометеорологических постах наблюдений в периоды НМУ в зимний период.

2. Комплексная программа охраны окружающей среды и экологической безопасности города Новокузнецка (2013 г.)

В соответствии с решением заседания общественного экологического Совета при Главе г. Новокузнецка от 01.06.2013 г. принята Комплексная программа охраны окружающей среды и экологической безопасности города Новокузнецка. В рамках данной программы осуществляются мероприятия по следующим направлениям:

- Разработка мероприятий по снижению нагрузки на окружающую среду предприятиями города. Контроль выполнения природоохранных мероприятий предприятиями города.

- Разработка предложений по улучшению экологического мониторинга атмосферного воздуха.

- Формирование предложений по усовершенствованию природоохранного законодательства.

- Мероприятия по улучшению санитарного состояния города.

– Предложения по вопросам обращения с промышленными и бытовыми отходами и состоянию почв на территории города.

– Поддержка экологических проектов, развитие экологических инициатив.

3. Комплексная программа экологических исследований отходов предприятий угольной отрасли

Результаты диссертационной работы применяются в непосредственной деятельности Управления Федеральной службы по надзору в сфере природопользования (Росприроднадзора) по Кемеровской области при осуществлении государственного надзора в области обращения с отходами. Разработанная комплексная программа оценки токсичности отходов добычи и переработки углей, включающая определение валовых, подвижных и водорастворимых форм токсичных элементов и органических веществ, используется при определении компонентного состава и класса опасности вскрышных и вмещающих пород, золошлаковых отходов, шламов углеобогащения и других отходов. Результаты комплексных экологических исследований отходов предприятий угольной отрасли использованы при формировании Банка данных об отходах и технологиях утилизации, обезвреживания отходов.

4. Методические рекомендации по контролю приоритетных загрязнителей окружающей среды в зоне влияния предприятий угледобывающей и углеперерабатывающей промышленности Кемеровской области

Методические рекомендации, разработанные с учетом научно обоснованного перечня загрязняющих веществ, образующихся при добыче и переработке углей, используются Департаментом природных ресурсов и экологии Кемеровской области и Росприроднадзором по Кемеровской области при осуществлении регионального экологического надзора и контроля.

6.4. Оценка загрязнения снежного покрова полициклическими ароматическими углеводородами и токсичными элементами в условиях г. Новокузнецка

Город Новокузнецк является промышленным центром Кемеровской области с крупными предприятиями черной и цветной металлургии, горной промышленности, теплоэнергетики, которые оказывают существенное негативное влияние на

окружающую среду. Основными загрязнителями атмосферного воздуха являются: ОАО «ЕВРАЗ Объединенный ЗСМК», ОАО «Кузнецкие ферросплавы», ОАО ЦОФ «Кузнецкая», ОАО ЦОФ «Абашевская», ОАО «Завод Универсал», ОАО «Кузбассэнерго» филиал «Кузнецкая ТЭЦ», ОАО «РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод», а также автомобильный транспорт.

Экологическая обстановка в городе, создаваемая выбросами предприятий, усугубляется неблагоприятными климатическими условиями. Город Новокузнецк расположен в Кузнецкой котловине юго-западной части Западной Сибири в зоне сочленения Кузнецкой впадины с горными массивами Кузнецкого Алатау, Горной Шории и Салаира. Атмосфера над городом обладает слабой способностью к самоочищению: наблюдаются частые температурные инверсии, слабые ветры, туманы. Повторяемость штилевой погоды составляет 25 % [418], что особенно в зимний период способствует формированию высоких концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе.

Анализ снежного покрова является одним из компонентов комплексного исследования степени загрязнения атмосферы. Система контроля снежного покрова является частью общей системы мониторинга трансграничного и дальнего переноса загрязняющих веществ [419]. Осадки являются эффективным фактором вымывания различных веществ из воздуха, что может привести к изменению химического состава почв, вод рек и водоемов [420].

Одними из наиболее опасных токсикантов, которые могут накапливаться в снеговом покрове, являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [65]. Токсичность и устойчивость ПАУ, а также их значительная распространенность в окружающей среде обуславливают необходимость постоянного контроля данных соединений в атмосферном воздухе [66], водах природного происхождения [68, 69, 421], почве [70, 71], растительном покрове [72, 73]. Исследование снежного покрова предпочтительнее [74, 75], поскольку ПАУ в течение всего зимнего периода не разрушаются во внешней среде и накапливаются в снеге, что позволяет получить ценную информацию о перечне индивидуальных представителей данного класса соединений. Особое внимание уделяется определению данных загрязнителей в снеге фоновых территорий Арктики, Антарктики, Тибета, Альп [76-81], поскольку ПАУ являются удобными трассерами для оценки направлений перемещения загрязненных

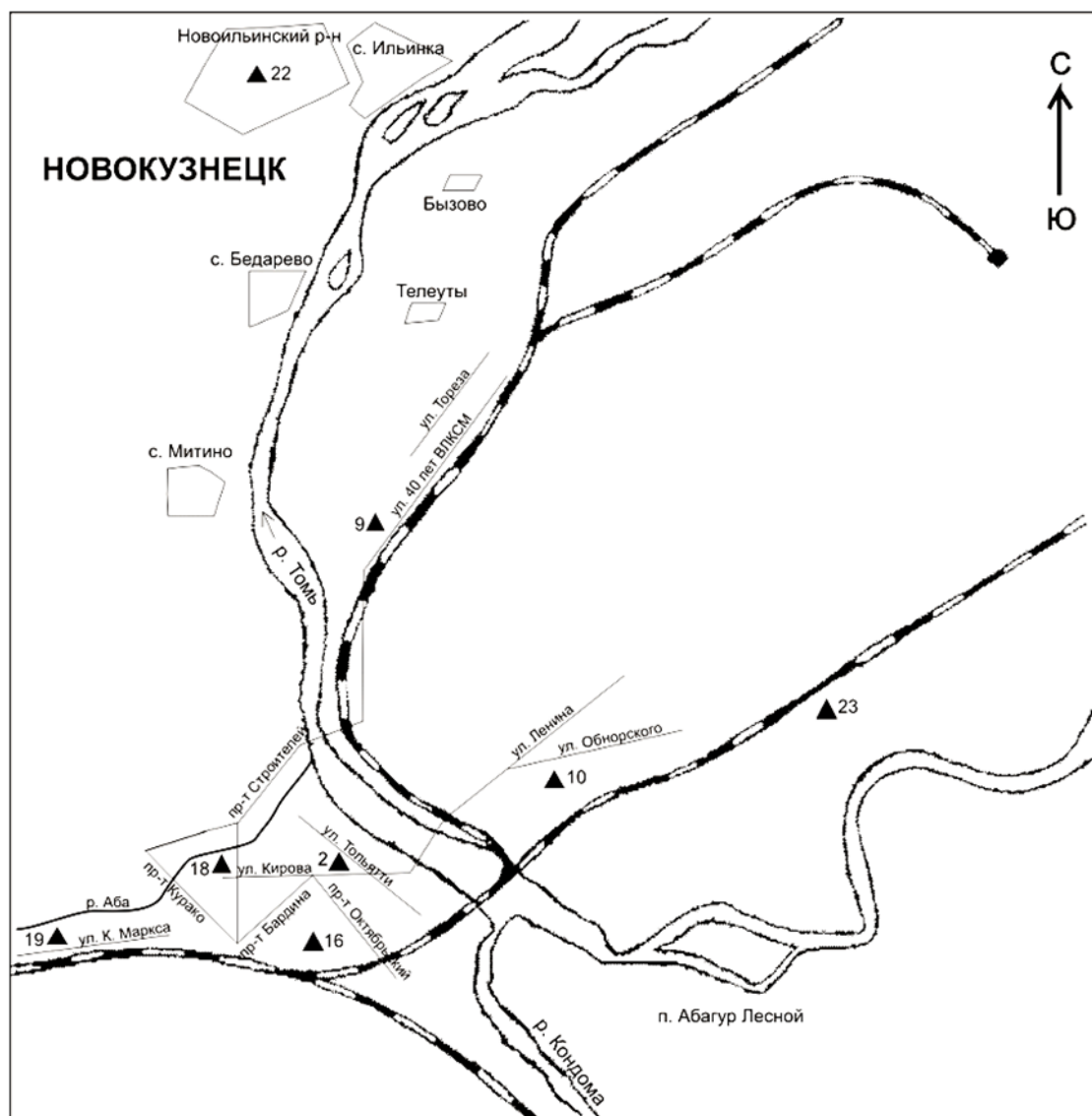
воздушных масс. Данные о концентрациях ПАУ в снеговом покрове на территории Сибири для зон с высокой антропогенной нагрузкой [82-87] и фоновых районах Байкала [88, 89] позволяют получать информацию о степени антропогенной нагрузки на территорию и выявлять источники загрязнения окружающей среды соединениями данного класса.

Комплексная оценка степени загрязнения снеговых вод предполагает также проведение исследований по изучению качественного и количественного состава токсичных элементов [422, 423] и определению гранулометрического состава взвешенных частиц [424].

В работах [425, 426] нами проведено исследование качественного и количественного состава ПАУ в пробах снеговых вод Новокузнецка, а также их распределение между твердой и жидкой фазами методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Кроме того, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС с ИСП) выполнено определение содержания токсичных элементов в пробах снеговых вод, метод лазерной гранулометрии применен для изучения распределения частиц по размерам во взвешенных веществах снеговых водах.

Пробы снега были отобраны во всех районах Новокузнецка в точках расположения гидрометеорологических постов наблюдения за загрязнениями (ПНЗ) атмосферного воздуха (рисунок 6.14). Данные точки относятся к различным функциональным зонам и испытывают различную степень антропогенной нагрузки на территорию (таблица 6.23). В качестве фоновой точки был выбран участок, расположенный на юге области (пос. Шерегеш), испытывающий минимальное антропогенное воздействие.

Отбор проводился единовременно в период максимального влагозапаса (в начале марта 2014 г.) непосредственно перед началом снеготаяния. Пробы снега вырезались в виде кернов на полную глубину залегания снежного покрова, помещались в пластиковые пакеты и доставлялись в лабораторию [419]. Затем снеговые пробы переносились в стеклянные емкости, где растапливались при комнатной температуре, после чего фильтровались через фильтр «синяя лента» для дальнейшего исследования осадков (твердой фазы) и фильтратов (жидкой фазы).



▲ - стационарные посты ГУ "Кемеровский ЦГМС"

- 2 - ул. Тольятти, 29 (Центральный район)
- 9 - ул. Тореца, 61 (Заводской район)
- 10 - ул. Обнорского, 36 (Кузнецкий район)
- 16 - ул. Кутузова, 43 (Центральный район)
- 18 - ул. Кирова, 7 (Центральный район)
- 19 - ул. К.Маркса, 20 (Куйбышевский район)
- 22 - ул. Новоселов, 15 (Новоильинский район)
- 23 - ул. Шахтеров, 2 (Орджоникидзевский район)

Рисунок. 6.14 — Картограмма расположения пунктов наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха г. Новокузнецк

Таблица 6.23 — Точки отбора проб снеговых кернов на территории Новокузнецка

Точки отбора проб	Адреса расположения точек отбора снеговых проб	Функциональные зоны
Фон	пос. Шерегеш, Таштагольский р-он	Фоновая зона
ПНЗ-10	Кузнецкий район, ул. Обнорского, 36	Территория, прилегающая к промышленным предприятиям
ПНЗ-18	Центральный район, ул. Кирова, 7	
ПНЗ-19	Куйбышевский район, ул. Карла Маркса, 20	
ПНЗ-16	Центральный район, ул. Кутузова, 43	Территория, прилегающая к магистралям с интенсивным автомобильным движением
ПНЗ-23	Орджоникидзевский район, пр-т Шахтеров, 2	
ПНЗ-9	Заводской район, ул. Тореза, 61	Территория жилой застройки
ПНЗ-22	Новоильинский район, ул. Новоселов, 15	

Значения водородного показателя снеговых вод определяли с использованием ионометра «Анион-4110» (Химприбор, Россия).

Для извлечения ПАУ из жидкой фазы применяли метод двукратной жидкостной экстракции [427]. Жидкую фазу (1 дм³) переносили в делительную воронку объемом 2 дм³, добавляли 40 мл гексана, проводили экстракцию с помощью экстрактора ЭЛ-1 (Лабтех, Россия) со скоростью 1500 об/мин в течение 20 мин. После разделения фаз нижний слой переносили в коническую колбу, а верхний слой (экстракт) – в мерный стакан объемом 100 мл. Экстракты объединяли, осушали, пропуская через слой безводного сернокислого натрия. Экстракт упаривали в токе аргона до объема растворителя 1 мл, затем прибавляли 1 мл ацетонитрила и упаривали верхний слой гексана.

Для извлечения ПАУ из твердой фазы фильтры с осадками помещали в мерные стаканы объемом 100 мл и приливали 20 мл диэтилового эфира [428]. Пробы помещали в ультразвуковую ванну на 30 мин, после чего растворитель декантировали, пропускали через фильтр со слоем осушителя. Экстракты объединяли, упаривали и проводили замену растворителя на ацетонитрил до конечного объема 1 мл.

Качественное и количественное определение ПАУ в снеговой воде осуществлялось методом ВЭЖХ на приборе LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония), состоящим из следующих блоков: градиентный насос высокого давления серии LC-20AD (система смешения до четырех растворителей), автосамплер SIL-20A (с возможностью варьирования объема вводимой пробы от 0,4 мкл до 100 мкл), поточный дегазатор подвижной фазы DGU-20Aз, термостат колонок CTO-10FSvp, спектрофлуоресцентный детектор RF-20A, спектрофотометрический детектор с диодной матрицей SPD-V20A, колонка хроматографическая с размерами 250 × 4,0 мм, заполненная сорбентом MZ-PAH C18 зернением 5 мкм (MZ-analytical, Германия).

В качестве элюентов использовали ацетонитрил сорт 1 (ООО «НПК Криохром», Санкт-Петербург, Россия) и бидистиллированную воду. Хроматографирование проводили в градиентном режиме: ацетонитрил:вода от 70:30 до 100:0 за 12 мин, 100 % ацетонитрила с 12 по 25 мин анализа. Расход растворителя 0,8 мл/мин. Ввод пробы в колонку осуществляли автоматически, объем вводимой пробы 20 мкл. Температура термостатирования колонки 40°C. Детектирование осуществляли в следующих режимах: детектор на диодной матрице: спектры снимали в интервале 190-400 нм, при количественном определении сигнал регистрировали при 254 нм; флуоресцентный детектор: программирование на максимумах возбуждения и испускания для каждого соединения [427].

Идентификацию ПАУ проводили по абсолютным временам удерживания в соответствии с градуировкой и подтверждением по УФ-спектрам. Все ПАУ имеют характерные УФ-спектры, по которым с большой долей вероятности можно идентифицировать соединения. Одновременное использование двух детекторов при анализе проб неизвестного состава исключает ошибки идентификации веществ и количественного расчета их концентрации.

Основной и рабочие градуировочные растворы определяемых компонентов в ацетонитриле готовились из стандартных образцов предприятия СОП 0101-03-0117-03 (ООО «Экохим», г. Санкт-Петербург). Определение проводилось с использованием следующих стандартных веществ ПАУ: нафталин, аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а,һ)антрацен, бензо(ɡ,һ,і)перилен. Типичная хроматограмма стандартной смеси ПАУ приведена на рисунке 6.15.

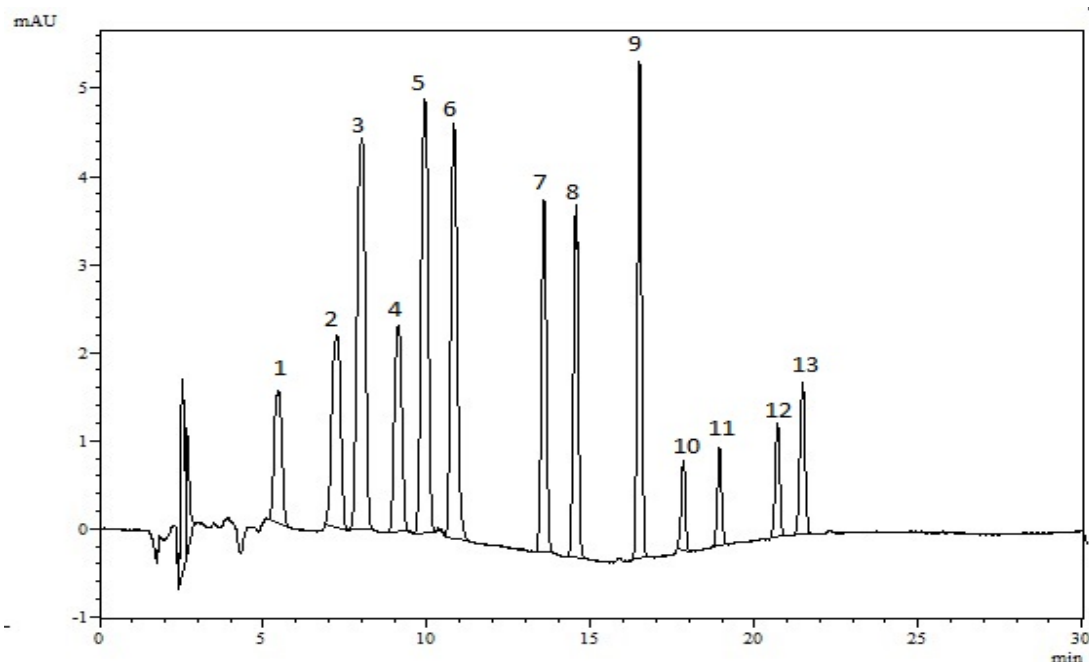


Рисунок 6.15 — Хроматограмма калибровочной смеси ПАУ. Компоненты и массовое количество веществ: 1 - нафталин (15 нг), 2 - аценафтен (4 нг), 3 - фенантрен (4 нг), 4 - антрацен (8 нг), 5 - флуорантен (15 нг), 6 - пирен (15 нг), 7 - бенз(а)антрацен (2 нг), 8 - хризен (2 нг), 9 - бенз(б)флуорантен (2 нг), 10 - бенз(к)флуорантен (4 нг), 11 - бенз(а)пирен (2 нг), 12 - дибенз(а,һ)антрацен (2 нг), 13 - бенз(ɡ,һ,і)перилен (2 нг)

Для определения элементного состава жидкой фазы снеговых вод, отбирали по 100 мл анализируемых проб, в которые добавляли 1 мл азотной кислоты. После чего пробы упаривали при температуре 100-120°С до объема 10 мл. Определение концентраций токсичных металлов в жидкой фазе снеговых проб осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 Duo (Termo Scientific, Англия) в соответствии с [429, 430].

Распределение частиц по размерам определяли на анализаторе ANALYSETTE 22 MicroTec plus (FRITSCH, Германия); который позволяет проводить измерения в диапазоне 0,08-2000 мкм. Диспергирование материала проводили в жидкой среде (вода) с добавкой поверхностно активного материала. При диспергировании в жидкой среде материал пробы вводился в замкнутый жидкостный циркуляционный контур, после чего непрерывно перекачивался через измерительную ячейку. Во время перекачки в измерительный контур был интегрирован ультразвук для разрушения агломератов и получения

отдельных, сепарированных частиц. Результаты измерений обрабатывались в программном средстве MaScontrol и представлялись в виде дифференциального и интегрального распределения частиц по размерам.

Величина водородного показателя pH снеговой воды обусловлена попаданием из атмосферы как твердых частиц, так и газообразных загрязняющих веществ. Принято считать, что pH незагрязненных атмосферных осадков составляет около 5,6 единиц, что определяется равновесной концентрацией растворенной двуокиси углерода. Показатель pH снеговой воды фоновой пробы имеет значение 6,85 (таблица 6.24). Значения pH снеговых вод, отобранных на постах наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха Новокузнецка, находятся в диапазоне от 7,05 до 8,03, что свидетельствует о слабощелочной реакции атмосферных осадков. Это может быть вызвано наличием в атмосфере оксидов щелочных металлов, частиц золы и сажи и др. Щелочная реакция атмосферных выпадений на территориях с высокой антропогенной нагрузкой отмечается и другими авторами [431, 432].

Таблица 6.24 — Значения pH и концентрация взвешенных веществ проб снеговых вод Новокузнецка

Точки отбора проб	pH	Взвешенные вещества, г/дм ³
Фон	6,85	0,1008
ПНЗ-9	7,06	1,4552
ПНЗ-10	7,50	0,6842
ПНЗ-16	7,48	0,6030
ПНЗ-18	8,03	0,8345
ПНЗ-22	7,44	0,0484
ПНЗ-19	7,05	0,2999
ПНЗ-23	7,09	0,3811

Результаты определения ПАУ в твердой и жидкой фазах снеговых вод представлены в таблицах 6.25, 6.26.

Таблица 6.25 — Концентрации ПАУ в твердой фазе снеговых вод Новокузнецка

Показатели	Результаты испытаний твердой фазы, мкг/дм ³							
	Фон	ПНЗ-10	ПНЗ-9	ПНЗ-16	ПНЗ-18	ПНЗ-22	ПНЗ-19	ПНЗ-23
Нафталин	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Аценафтен	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
Фенантрен	0,336	2,747	0,360	0,301	0,186	<0,006	<0,006	0,080
Антрацен	<0,001	0,201	0,028	0,014	0,011	0,006	0,009	0,002
Флуорантен	0,020	3,880	0,570	0,163	0,124	0,123	0,028	0,003
Пирен	<0,020	3,817	0,649	0,281	0,342	0,100	0,052	<0,020
Бенз(а)антрацен	<0,006	0,062	0,131	0,022	0,017	0,021	0,012	<0,006
Хризен	0,018	2,556	0,613	0,114	0,146	0,142	0,050	0,015
Бенз(б)флуорантен	<0,006	1,157	0,346	0,055	0,082	0,084	0,034	0,010
Бенз(к)флуорантен	<0,001	0,451	0,097	0,033	0,033	0,008	0,010	0,014
Бенз(а)пирен	<0,001	0,641	0,165	0,015	0,065	0,055	0,018	0,017
Дибензо(а, h)антрацен	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
Бенз(г, h, i)перилен	<0,006	0,341	0,109	0,041	<0,006	0,136	0,019	<0,006

Таблица 6.26 — Концентрации ПАУ в жидкой фазе снеговых вод Новокузнецка

Показатели	Результаты испытаний жидкой фазы, мкг/дм ³							
	фон	ПНЗ-10	ПНЗ-9	ПНЗ-16	ПНЗ-18	ПНЗ-22	ПНЗ-19	ПНЗ-23
Нафталин	1,589	30,600	3,150	<0,020	2,610	2,192	1,170	2,389
Аценафтен	<0,006	0,142	0,181	0,141	0,156	0,125	0,140	<0,006
Фенантрен	0,119	6,367	1,100	0,702	0,626	0,712	0,731	0,080
Антрацен	<0,001	0,163	0,024	0,020	0,023	0,011	0,019	0,003
Флуорантен	0,118	3,159	0,586	0,051	0,049	0,113	0,083	0,028
Пирен	<0,020	0,140	0,396	0,153	0,157	0,033	0,106	0,021
Бенз(а)антрацен	<0,006	<0,006	0,009	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
Хризен	<0,003	0,030	0,077	0,043	0,035	0,030	0,020	0,023
Бенз(б)флуорантен	<0,006	0,075	0,027	0,031	0,026	0,018	0,016	0,008
Бенз(к)флуорантен	<0,001	0,012	0,035	<0,001	0,010	0,005	<0,001	<0,001
Бенз(а)пирен	<0,001	0,041	0,026	0,014	0,021	0,007	0,012	0,008
Дибензо(а,в)антрацен	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
Бенз(г,х,и)перилен	<0,006	0,039	<0,006	<0,006	0,022	0,019	0,014	<0,006

Максимальное содержание канцерогенных и токсичных ПАУ обнаружено в пробе, отобранной в точке ПНЗ-10. На территории этого района расположен ОАО «РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод». Высокий уровень эмиссии ПАУ в производстве алюминия объясняется использованием электродной массы, содержащий каменноугольный пек. Возгонка ее при электролизе приводит к выделению больших количеств веществ, обогащенных ПАУ. В работах [85, 87] также отмечена высокая концентрации ПАУ в депонирующих наземных средах в зоне влияния алюминиевого завода. Наибольшее содержание загрязнителей в этой точке прослеживается для обеих анализируемых фаз: причем в твердой фазе концентрации в 2-10 раз выше для пирена, хризена, бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена, бенз(a)пирена. В работе [433], выполненной нами ранее, также было показано, что наибольшая концентрация бенз(a)пирена (0,0032-0,0057 мг/дм³) в пробах снеговой воды присутствует на территории Кузнецкого района города, где расположен ОАО «РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод».

Аналогичное распределение ПАУ в снеговом покрове получено и для проб, отобранных в других точках. По результатам исследования установлено, что большинство определяемых ПАУ имеют высокую концентрацию в пробах твердой фазы, за исключением нафталина и аценафтена. Это связано с относительно высокой растворимостью этих соединений в воде. Максимальные концентрации нафталина и аценафтена среди прочих ПАУ выявлены в пробах снеговых вод Арктических и Антарктических районов [76, 80].

В жидкой фазе наибольшие значения концентраций получены для нафталина (1,170-30,600 мкг/дм³), фенантрена (0,080-6,370 мкг/дм³), флуорантена (0,030-3,160 мкг/дм³), пирена (0,021-0,396 мкг/дм³), хризена (0,020-0,077 мкг/дм³). Эти углеводороды являются преобладающими компонентами выбросов систем, связанных с пиролизом органического вещества. Концентрация бенз(a)пирена составляет величину от 0,007 до 0,041 мкг/дм³. Исключение составляет проба, отобранная в точке ПНЗ-10. Аналогичное распределение получено для твердой фазы снеговых вод. Наибольшие концентрации характерны для фенантрена (0,080-2,750 мкг/дм³), флуорантена (0,030-3,880 мкг/дм³), пирена (0,052-3,817 мкг/дм³), хризена (0,015-2,556 мкг/дм³). Концентрация бенз(a)пирена находится в диапазоне 0,015-0,641 мкг/дм³. Минимальные значения концентраций получены для антрацена и бенз(k)флуорантена (<0,080 мкг/дм³), кроме

пробы, отобранной в точке ПНЗ-10 с наибольшим содержанием всех определяемых веществ.

На рисунке 6.16 представлено типичное распределение некоторых представителей ПАУ между твердой и жидкой фазами снеговых вод.

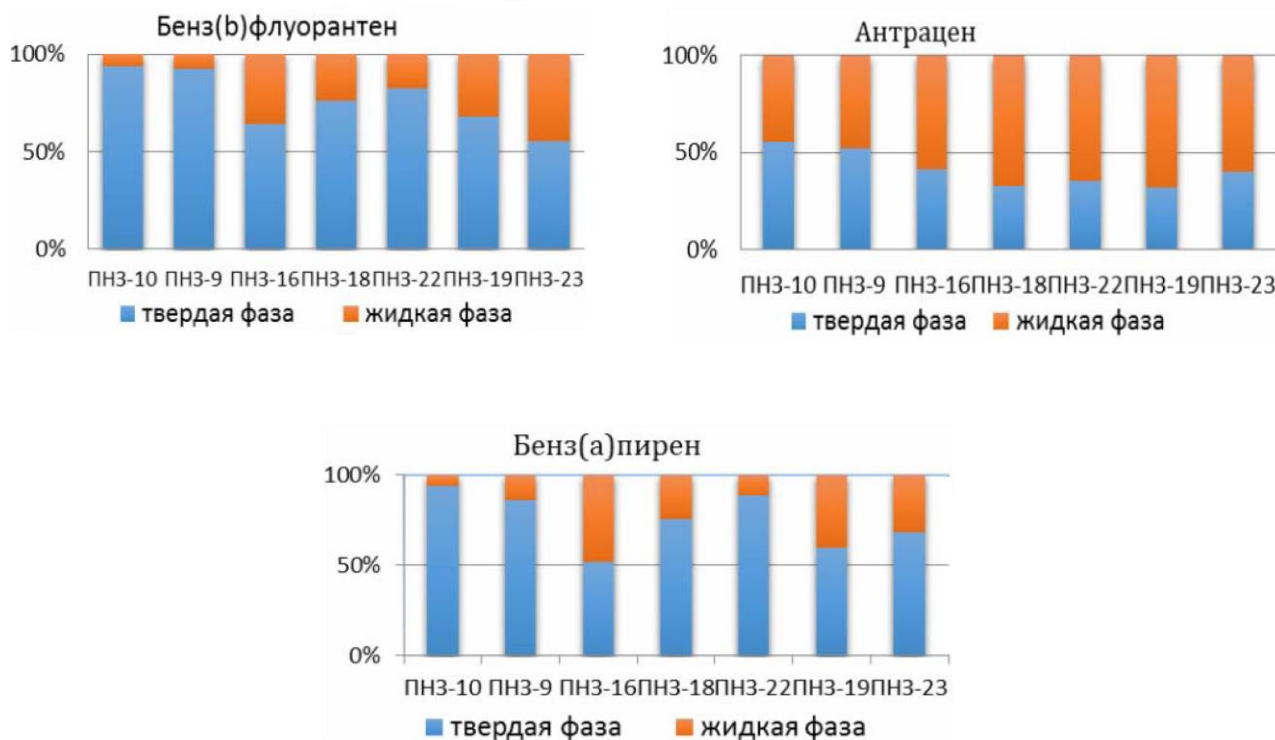


Рисунок 6.16 — Распределение отдельных ПАУ между твердой и жидкой фазами снеговых вод

При анализе соотношения индивидуальных ПАУ в твердой и жидкой фазах снеговых вод были выявлены следующие закономерности. Пяти- и шестичленные ароматические соединения в большей степени проявляются в твердой фазе (около 60-80 % от общей концентрации), что связано с их малой растворимостью в воде. Кроме того, в пробах, где обнаружено наибольшее количество твердых частиц (ПНЗ-10, ПНЗ-9), процент содержания ПАУ в твердой фазе увеличивается до 90 %, что связано с адсорбцией ПАУ на поверхности взвешенных частиц.

В России из всего перечня исследованных веществ ПДК в поверхностных водах установлены для бенз(а)пирена (0,010 мкг/дм³) и нафталина 4 (мкг/дм³) [75, 434].

Таблица 6.27 — Суммарное содержание бенз(а)пирена в твердой и жидкой фазах снеговых вод Новокузнецка

Точки отбора проб	Содержание бенз(а)пирена, мкг/дм ³	Кратность превышения ПДК, раз
ПНЗ-10	0,723	72,3
ПНЗ-9	0,191	19,1
ПНЗ-16	0,029	2,9
ПНЗ-18	0,086	8,6
ПНЗ-22	0,062	6,2
ПНЗ-19	0,030	3,0
ПНЗ-23	0,025	2,5

Концентрация бенз(а)пирена в снеговых водах находится в диапазоне от 0,025 до 0,723 мкг/дм³, что превышает ПДК в поверхностных водах (0,010 мкг/дм³) в 2,5-72,3 раза (таблица 6.27). Содержание других ПАУ (бенз(б)флуорантена, бенз(г,х,и)перилена) сравнимо по порядку величины с концентрацией бенз(а)пирена. Таким образом, суммарная канцерогенная активность проб снеговой воды должна быть оценена как более высокая. Очевидно, что нормирование содержание только бенз(а)пирена не отражает реальную канцерогенность проб. Суммарное содержание нафталина превышает ПДК только в точке ПНЗ-10 (в 7,65 раза). Результаты суммарного содержания исследуемых представителей ПАУ, среди которых присутствуют канцерогенные (бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бензо(к,х,и)перилен), неканцерогенные, но токсичные (флуорантен, бенз(к)флуорантен) и остальные соединения, отражающие степень антропогенной загрязненности природных объектов, представлены в таблица 6.28.

Во всех точках преобладают 3,4-ядерные соединения – пирен, хризен, флуорантен, фенантрен. Они составляют 40-80 % от всех обнаруженных ПАУ.

По соотношению концентраций обнаруженных ПАУ, а также по максимальному содержанию бенз(а)пирена найденному в точке, примыкающей к производственной площадке ОАО «РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод» можно сделать вывод, что данный объект является одним из основных источников ПАУ.

Таблица 6.28 — Содержание ПАУ в снеговой воде в точках расположения постов наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха Новокузнецка

ПАУ	Результаты испытаний, мкг/дм ³						
	ПНЗ-10	ПНЗ-9	ПНЗ-16	ПНЗ-18	ПНЗ-22	ПНЗ-19	ПНЗ-23
Нафталин	30,60	3,150	<0,020	2,610	2,192	1,170	2,389
Аценафтен	0,142	0,181	0,141	0,156	0,125	0,140	<0,006
Фенантрен	9,114	1,460	1,003	0,812	0,712	0,731	0,160
Антрацен	0,364	0,052	0,034	0,034	0,017	0,028	0,005
Флуорантен	7,039	1,156	0,214	0,173	0,236	0,111	0,031
Пирен	3,957	1,045	0,434	0,499	0,133	0,158	0,021
Бенз(а)антрацен	0,062	0,140	0,022	0,017	0,021	0,012	<0,006
Хризен	2,586	0,690	0,157	0,181	0,178	0,070	0,038
Бенз(б)флуорантен	1,232	0,373	0,086	0,108	0,102	0,050	0,018
Бенз(к)флуорантен	0,463	0,132	0,038	0,043	0,013	0,019	0,014
Бенз(а)пирен	0,723	0,191	0,029	0,086	0,062	0,030	0,025
Дибензо(а, h)антрацен	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006
Бенз(g, h, i)перилен	0,380	0,109	0,011	0,022	0,055	0,033	<0,006
Суммарное содержание	56,043	7,813	1,930	4,568	3,279	1,947	2,701

Необходимо отметить, что в паводковый период значительное количество ПАУ с талыми водами попадает в источники питьевого водоснабжения и глубокие слои почвы, тогда как твердые частицы, адсорбировавшие в себе часть ПАУ, остаются на поверхности (верхних слоях почвы). Таким образом, зная в каком соотношении, распределяются концентрации загрязнителей между твердой и жидкой фазами, можно прогнозировать и оценивать возможность загрязнения объектов окружающей среды.

Содержание токсичных элементов в пробах снеговых вод Новокузнецка представлено в таблице 6.29. Сравнение концентраций элементов проводили с нормами ПДК, установленными для водоемов рыбохозяйственного назначения [204].

Таблица 6.29 — Содержание токсичных элементов в пробах снеговых вод Новокузнецка

Номер ПНЗ	рН	Концентрация определяемого элемента, мкг/дм ³													
		Al	Cu	Fe	Mn	Cd	Ni	V	Zn	Co	Cr	Mo	Pb	Ti	Σ
фон	6,50	53,9	1,4	135,9	9,4	1,8	5,5	<0,5	4,7	<0,2	14,7	0,3	1,2	13,4	363,1
10	7,06	720,6	2,0	198,4	32,2	1,4	40,6	0,9	7,8	0,5	14,6	0,7	0,6	5,0	1025,3
19	7,06	87,7	4,3	472,8	45,8	9,8	60,9	1,5	23,2	0,9	108,8	1,3	0,9	5,6	823,5
18	8,03	107,6	2,9	371,6	49,5	26,3	45,1	1,4	9,3	0,6	83,9	1,0	0,8	6,0	706,0
16	7,48	86,9	29,5	146,5	72,0	31,0	9,5	1,1	9,6	0,4	12,7	0,7	1,5	5,1	406,5
23	7,09	120,9	3,0	164,4	32,7	0,4	9,7	1,1	11,0	0,3	16,2	0,6	0,8	6,1	367,2
9	7,50	56,4	2,8	76,3	24,5	0,5	6,0	1,9	10,0	<0,2	7,8	0,5	0,4	4,4	262,0
22	7,44	62,2	4,6	59,1	19,9	38,4	3,3	1,0	11,0	<0,2	14,5	0,6	0,9	4,4	220,0
ПДК мкг/дм ³		40	1	100	10	5	10	1	10	10	70	1	6	60	

Наибольшая концентрация суммы токсичных элементов наблюдается в четырех точках: три из них находятся на территориях, прилегающих к промышленным предприятиям (ПНЗ-10, ПНЗ-19, ПНЗ-18) и одна – в зоне, прилегающей к автомагистрали с интенсивным автомобильным движением. Максимальное содержание токсичных элементов установлено для Al, Cu, Mn, Fe. Для этих металлов наблюдается превышение ПДК во всех точках: по Al в 2-5 раз; Cu в 2-29 раз; Fe в 1,5-4,73 раза; Mn в 2-5 раз. Содержание Co, Mo, Pb, Ti не превышает ПДК ни в одной из анализируемых точек, а концентрации Cr, V, Zn имеют значения на уровне ПДК, превышение наблюдается лишь для точек промышленной зоны.

Суммарные концентрации металлов и представителей ПАУ в анализируемых точках не коррелируют между собой, что может быть связано с разным влиянием и неодинаковым вкладом от источников этих веществ. Но стоит отметить, что ПНЗ-10 имеет наибольшее суммарное содержание как металлов, так и ПАУ. В частности, максимальная концентрации алюминия в данной точке связана с влиянием выбросов ОАО «РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод», где глинозем является основным сырьем для производства.

Распределение частиц по размерам в пробах снеговых вод для всех изученных точек характеризуется близкими значениями. Типичное распределение частиц по размерам представлено на рисунке 6.17.

Размер взвешенных частиц в пробах снеговых вод находится в диапазоне от 0,08 до 100 мкм. Основная масса твердой фазы снеговой воды сформирована частицами мелких размеров (90 % до 35,48 мкм, 50 % до 12,63 мкм). В таблице 6.30 представлено распределение частиц по размерам в пробе снеговых вод для точки ПНЗ-23.

Таблица 6.30 — Распределение частиц по размерам в пробе снеговых вод (точка ПНЗ-23)

Размер средний, мкм	Q3(x), %
3,20	10,00
12,63	50,00
35,48	90,00

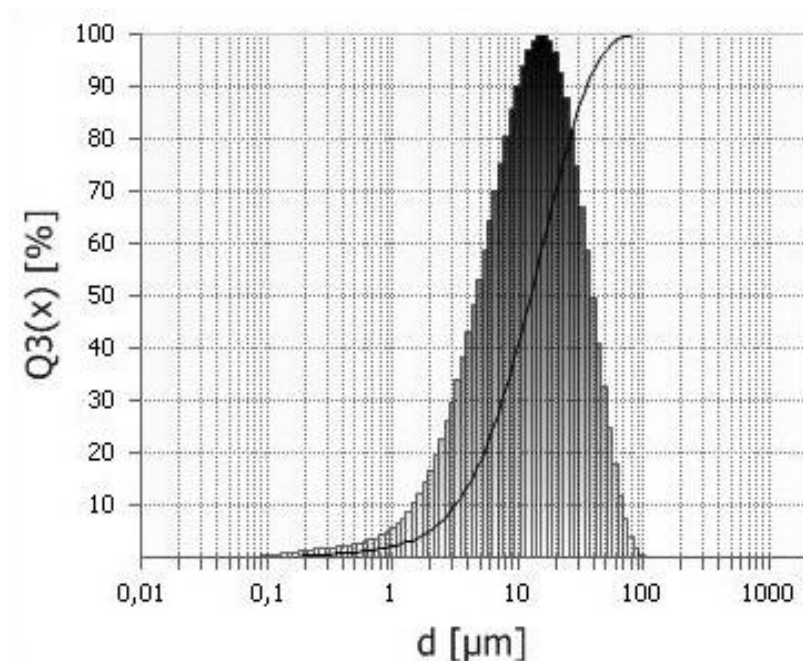


Рисунок 6.17 — Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам в пробе снеговых вод Новокузнецка (точка ПНЗ-23)

Частицы размером до 2,5 мкм составляют 7,39 %, до 10,0 мкм – 38,46 %. Анализ и контроль частиц этих размеров в населенных пунктах имеет особую значимость, так как данные частицы обладают резорбтивным действием – возможностью развития токсических, гонадотоксических, эмбриотоксических, мутагенных, канцерогенных и др. эффектов, возникновение которых зависит не только от концентрации веществ в воздухе, но и от длительности ингаляции.

Для взвешенных частиц в атмосферном воздухе с размерами 2,5 и 10 мкм установлены максимально разовые, среднесуточные и среднегодовые ПДК [435]. В Новокузнецке не проводится мониторинг аэрозольных частиц данного размера в атмосферном воздухе, тогда как полученные данные указывают на значительное их содержание в общем количестве взвешенных частиц. Это должно служить основанием для включения гранулометрического анализа взвешенных примесей в перечень обязательных показателей для мониторинга загрязнений объектов окружающей среды.

По вещественному составу частицы можно охарактеризовать как угольные, наличие минеральных практически не обнаружено. Это может указывать на основные источники загрязнения города взвешенными частицами – угольные шахты, разрезы, ТЭЦ, домовые печи частного сектора в течение всего зимнего периода. Данные гранулометрического анализа подтверждаются микроскопическим исследованием проб.

Выводы по разделу 6.4:

Определен качественный и количественный состав 11 ПАУ в снеговых водах г. Новокузнецка, отобранных в районах расположения метеорологических постов наблюдения для различных функциональных зон.

Распределение индивидуальных представителей ПАУ в снеговых водах зависит от их растворимости в воде, а также от количества взвешенных веществ в пробе, которые адсорбируют ПАУ на своей поверхности. В составе ПАУ в снеговом покрове преобладают 3,4-ядерные соединения – пирен, хризен, фенантрен, флуорантен.

Максимальная концентрация бенз(а)пирена найдена в точке, примыкающей к производственной площадке ОАО «РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод».

Наибольшее содержание тяжелых металлов наблюдается для постов, находящихся на территории, прилегающей к промышленным предприятиям. Максимальное содержание установлено для Al, Cu, Mn, Fe.

Взвешенные вещества в снеговом покрове представлены частицами, размеры которых не превышают 35,5 мкм (90 %). Доля частиц с размером 2,5 мкм и менее составляет 7,39 %, 10 мкм и менее – 38,46 %.

Выводы по главе 6

1. Оценка токсичности отходов горной промышленности имеет важное значение для вовлечения в недропользование техногенных месторождений, повышения экономической привлекательности инвестиционных проектов, решения вопросов комплексного освоения недр. Разработанная комплексная программа изучения отходов включает исследования с использованием химических, физико-химических и биологических методов. В результате такого комплексного исследования оценивается влияние отхода на окружающую среду (потенциальный запас токсичных элементов и веществ, поглощение их растениями и поступление в поверхностные и подземные воды), предлагаются рекомендации по составу программ экологического мониторинга объектов окружающей среды в местах складирования отходов и направлениям их возможного использования.

2. Выполнено исследование физико-химических свойств микросфер зол уноса Южно-Сахалинской ГРЭС и показана возможность применения этого материала в качестве сорбента и определена максимальная емкость микросфер по нефтепродуктам, кото-

рая составляет величину до 100 мас. %. Выполнены опыты по извлечению нефтепродуктов из модельных загрязненных вод, степень очистки воды от поверхностного слоя нефтепродуктов составляет 99,99 мас. %.

3. Алюмосиликатные микросферы из зол уноса различных электростанций были исследованы комплексом физико-химических методов. Очевидно, что природа углей и весь комплекс эксплуатационных параметров при их сжигании оказывают влияние на формирование микросфер, что определяет выявленные различия в текстурных, структурных и морфологических свойствах исследованных образцов. На основании полученных данных можно рекомендовать микросферы с развитой мезопористостью (Павлодарской ТЭЦ-2 и Беловской ГРЭС) для приготовления катализаторов, микросферы с перфорированной поверхностью макропористых оболочек (Павлодарской ТЭЦ-2 и Западно-Сибирской ТЭЦ) – для создания селективных сорбентов, образцы с преобладающим количеством полых ценосфер (Ново-Кемеровской ТЭЦ, Беловской и Томь-Усинской ГРЭС) – для использования в качестве наполнителя композиционных материалов с низкой плотностью.

4. Определены группы промышленных отходов добычи, переработки и использования углей опасные по содержанию токсичных элементов и органических веществ, а также имеющие наибольшую биотоксичность. Изучено распределение ПАУ в образцах жидких и твердых отходов коксохимического производства. Показано, что в пробах содержатся все 16 приоритетных ПАУ. Высококонденсированные ПАУ (бенз(а)пирен, дибенз(а,h)антрацен, бенз(k)флуорантен, бенз(в)флуорантен, бенз(g,h,i)перилен, индено(1,2,3-cd)пирен), обладающие наибольшей канцерогенной активностью, содержатся в пробах в различных сочетаниях. Кратность превышения по нормируемому в России содержанию бенз(а)пирена в почвах (0,02 мг/кг) составляет от 7605 до 57980 раз. Изучен элементный состав отходов КХП. Показано, что отходы содержат высокие концентрации ртути. Показано, что данный вид отходов относится к третьему классу – опасные. Расчет подтвержден методом биотестирования с использованием двух тест-объектов. На основании полученных данных может быть составлена программа мониторинга объектов окружающей среды на границе накопителя жидких отходов КХП КМК.

5. Проведенные исследования экологических аспектов вихревой технологии сжигания водно-угольного топлива показали: перспективность применения угля в виде суспензионного топлива как экологически чистого энергоносителя; существенное сниже-

ние содержания вредных веществ в уходящих газах благодаря применению эффективной технологии вихревого сжигания суспензионного угольного топлива.

6. Определен качественный и количественный состав ПАУ в снеговых водах г. Новокузнецка, отобранных в районах расположения метеорологических постов наблюдения для различных функциональных зон. В составе ПАУ в снеговом покрове преобладают 3,4-ядерные соединения - пирен, хризен, фенантрен, флуорантен. Максимальная концентрация бенз(а)пирена найдена в точке, примыкающей к производственной площадке ОАО «РУСАЛ Новокузнецкий алюминиевый завод», где используются каменноугольные пеки.

Наибольшее содержание тяжелых металлов наблюдается для постов, находящихся на территории, прилегающей к промышленным предприятиям. Максимальное содержание установлено для Al, Cu, Mn, Fe. Взвешенные вещества в снеговом покрове представлены частицами, размеры которых не превышают 35,5 мкм (90 %). Доля частиц с размером 2,5 мкм и менее составляет 7,39 %, 10 мкм и менее – 38,46 %.

Справки о внедрении и использовании результатов диссертационной работы приведены в Приложении Д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, представляющей собой научно-квалификационную работу, на основе проведенных автором теоретических и экспериментальных исследований, обоснованы и разработаны новые методические, технические и организационные решения по созданию и совершенствованию инструментов для практической оценки и прогноза экологического состояния природной среды в угледобывающих регионах, что имеет важное социально-экономическое и хозяйственное значение для обеспечения их экологической безопасности и эффективного проведения природоохранных мероприятий.

Основные научные результаты, выводы и рекомендации, полученные лично автором, заключаются в следующем:

1. Научно обоснован перечень загрязняющих веществ, образующихся при добыче, переработке углей, который должен включать помимо показателей, традиционно используемых в экологическом контроле, такие загрязняющие вещества, как полициклические ароматические углеводороды, взвешенные частицы размерами менее 2,5 мкм (PM_{2,5}) и менее 10 мкм (PM₁₀), 2,4,6-тринитротолуол и его метаболиты, что является актуальным для целей совершенствования мониторинга окружающей среды, обеспечения экологической безопасности и эффективного осуществления природоохранных мероприятий.
2. Разработана методика определения 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) и его метаболитов в объектах окружающей среды. Определена концентрация ТНТ и идентифицированы 2-амино-4,6-динитротолуол и 2,4,-динитротолуол в поверхностных и сточных водах в зоне влияния горнодобывающих предприятий. Показано, что сточные карьерные воды содержат высокие концентрации ТНТ, причем применяемые способы очистки сточных вод не всегда способствуют уменьшению их содержания.
3. Изучено распределение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды в зоне влияния предприятий отрасли. Предложен и обоснован методический подход для оценки техногенной нагрузки на окружающую среду с учетом содержания фенантрена в почвах, который должен включать определение уровня фоновых концентраций данного соединения на территории, не испытывающей техногенного влияния, и сравнение с содержанием фенантрена на исследуемой

площадке. Величина кратности превышения фонового значения концентрации фенантрена в почвах характеризует уровень техногенной нагрузки на территорию.

4. Изучено распределение токсичных элементов в золошлаковых отходах и установлены взаимосвязи между валовым содержанием элементов и их подвижными формами. Установлено, что золошлаковые отходы от сжигания Кузбасских углей характеризуются сильной корреляционной связью между подвижными формами кобальта и никеля, между валовыми и подвижными формами марганца и свинца.

5. Во вскрышных и вмещающих породах угольных месторождений Кузбасса изучено распределение токсичных элементов, для которых установлен следующий ряд активности их водорастворимых форм: $\text{Mo} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb}$. Загрязнение водных объектов Кемеровской области тяжелыми металлами происходит в том числе за счет вымывания при фильтрации природных водных потоков через массы вскрышных и вмещающих пород.

6. Разработана методика определения гранулометрического состава угольных тонкодисперсных материалов методом лазерной дифракции для целей экологического мониторинга и технологического контроля. Данная методика позволяет получать достоверную информацию о распределении углеродсодержащих частиц в различных объектах (промышленных выбросах, сточных водах, шламах) на предприятиях по добыче и переработке углей и использовать ее для решения экологических задач.

7. Изучены экологически значимые характеристики газа, добываемого из угольных пластов. Показано, что содержание метана в нем находится в диапазоне от 92 до 98 %, а низкая концентрация сернистых соединений и тяжелых углеводородов значительно повышает его экологичность по сравнению с природным газом газонефтяных месторождений.

8. Разработана комплексная программа оценки токсичности отходов добычи и переработки углей Кузбасса, включающая определение валового содержания элементов, их подвижных и водорастворимых форм, содержания токсичных органических соединений, биотестирование отходов.

9. Методические, технические и организационные решения, предложенные в данной работе, использованы для информационного обеспечения экологической безопасности промышленных предприятий, а также деятельности органов государственного экологического контроля и надзора регионального и муниципального уровней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента РФ «О стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» от 1 декабря 2016 г. № 642 [Электронный режим]. – Режим доступа: <http://www.kremlin.ru/acts/news/53383>.
2. Приказ Минприроды России от 04.12.2014 N 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду» [Зарегистрировано в Минюсте России 29.12.2015 N 40330] [Электронный режим]. – Режим доступа: <http://fcao.ru/pasportizatsiya-otkhodov.html>.
3. Приказ Минприроды России от 05.12.2014 N 541 «Об утверждении Порядка отнесения отходов I - IV классов опасности к конкретному классу опасности» [Зарегистрировано в Минюсте России 29.12.2015 N 40331] [Электронный режим]. – Режим доступа: <http://fcao.ru/pasportizatsiya-otkhodov.html>.
4. Указ Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации» [Электронный режим] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902287707>. Дата обращения 01.12.2016.
5. Государственная программа Кемеровской области «Экология и природные ресурсы Кузбасса» на 2014-2018 годы [Электронный режим]. – Режим доступа: http://kuzbasseco.ru/?page_id=10101.
6. Трубецкой, К. Н. Научное обоснование экологической доктрины России / К. Н. Трубецкой, Ю. П. Галченко, Л. И. Бурцев // Горный журнал. – 2005. – № 4. – С. 5 - 8.
7. Трубецкой, К. Н. Проблема обеспечения экологической безопасности недропользования / К. Н. Трубецкой // Горный журнал. – 2003. – № 4-5. – С. 3 - 5.
8. Галченко, Ю. П. Экотехнология освоения земных недр / Ю. П. Галченко // Физические проблемы разрушения горных пород : сборник трудов 3 междунар. науч. конф., Абаза (Хакасия) 9-14 сент., 2002. –Новосибирск : Наука, 2003. – С. 219 - 226.
9. Папичев, В.И. Оценка воздействия горного производства на природные ресурсы регионов / В.И. Папичев // Горный журнал. – 2005. – № 4. – С. 94 - 96.
10. Ефимов, В. И. Прогнозная оценка воздействия горного производства на окружающую среду Кузбасса. / В. И. Ефимов, Р. В. Сидоров, Т. В Корчагина // Уголь. – 2014. – № 12. – С. 90-91.

11. Рубан, А. Д. Энергетическая и экологическая стратегия развития угольной промышленности / А. Д. Рубан // Уголь. – 2002. – № 1. – С. 34 - 36.
12. Ксенофонтов, Б. С. Промышленная экология. / Б. С. Ксенофонтов, Г. П. Павлихин Е. Н. Симакова // Москва, 2013. – 207 с.
13. Трубецкой, К. Н. Проблема обеспечения экологической безопасности недропользования / К. Н. Трубецкой // Горный журнал. – 2003. – № 4-5. – С. 3 - 5.
14. Сластунов, С. В. Высокотехнологичное использование шахтного метана - один из аспектов решения проблем глобального климата Земли. / С. В. Сластунов, К. С. Коликов, Г. Г. Каркашадзе // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – № 6. – С. 298-301.
15. Чаплыгин, Н. Н. Экологические проблемы геотехнологий: новые идеи, методы и решения. / Н. Н. Чаплыгин, Ю. П. Галченко, В. И. Папичев, Д. В. Жуковский, Г. В. Сабянин, А. Н. Прошляков – М : ООО Издательство «Научтехлитиздат», 2009. – 320 с.
16. Трубецкой, К. Н. Экологические проблемы освоения недр при устойчивом развитии природы и общества / К. Н. Трубецкой, Ю. П. Галченко, Л. И. Бурцев – М. : Научтехлитиздат, 2003. – 261 с.
17. Бачурин, Б. А. Экологические и геохимические аспекты горного производства / Б. А. Бачурин // Горный журнал. – 2005. - № 12. – С. 87 - 90.
18. Бачурин, Б.А. Технологическая экогеохимия горного производства / Б. А. Бачурин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 10. – С. 148 - 153.
19. Крапчин, С. С. Экологические проблемы в области добычи и использования углей и возможные направления их решения / С. С. Крапчин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 6.7. – С. 331 – 337.
20. Пашкевич, М. А. Анализ экологической опасности объектов угольной промышленности / М. А. Пашкевич, М. В. Паршина // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 10. – С. 305 - 312.
21. Потапов, В. П. Геоэкология угледобывающих районов Кузбасса. / В. П. Потапов, В. П. Мазикин, Е. Л. Счастливцев, Н. Ю. Вашлаева. – Новосибирск : Наука, 2005. – 660 с.
22. Счастливцев, Е. Л. Техногенное воздействие угледобывающих предприятий на окружающую среду (на примере Кузбасса): дисс. ... д-ра техн. наук: 25.00.36 / Счастливцев Евгений Леонидович. – Кемерово, 2006. – 348 с.

23. Сенкус, В. В. Экологические аспекты природопользования / В. В. Сенкус, В. Ф. Майер // ЭКО-бюллетень. – 2001. – № 9. – С. 3 - 7.
24. Сенкус, В. В. Экологические проблемы горнодобывающих предприятий в Кузбассе / В. В. Сенкус, В. Ф. Майер // ЭКО-бюллетень. – 2002. – № 2. – С. 10 - 11.
25. Сенкус, В. В. Повышение экологической безопасности угольных шахт / В. С. Сенкус // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты [Текст] : сб. трудов III Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием / Кемеровский гос. ун-т, Новокузнецкий филиал-ин-т КемГУ ; [под ред. Ф. И. Иванова, С. А. Шипилова]. – Новокузнецк : НФИ КемГУ, 2009. – С. 185 – 188.
26. Фалькова, Г. Н. Геоэкологические проблемы угледобывающих регионов и пути их решения на примере Кузбасса : дис. ... канд. техн. наук: 25.00.36 / Фалькова Галина Николаевна. – Кемерово, 2005. – 208 с.
27. Хорошилова, Л. С. Чрезвычайная экологическая ситуация в Кузбассе – возможные пути решения / Л. С. Хорошилова // Вестник Томского государственного университета. – 2006. – № 291. – С. 352–354.
28. Хорошилова, Л. С. Влияние экологической ситуации в Кузбассе на заболеваемость населения / Е. А. Благова, Л. С. Хорошилова // Вестник Томского государственного университета. – 2006. – № 291. – С. 355–363.
29. Хорошилова, Л. С. Состояние земельных ресурсов и почв Кемеровской области / А. В. Тараканов, Л. С. Хорошилова // Вестник Томского государственного университета. – 2006. – № 291. – С. 364–369.
30. Хорошилова, Л.С. Геоэкологическое строение Кузбасса / М. В. Дегтярева, Л. С. Хорошилова // Вестник Томского государственного университета. – 2006. – № 291. – С. 374–385.
31. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2014 году. Администрация кемеровской области департамент природных ресурсов и экологии Кемеровской области. Кемерово, 2015 [Электронный режим]. – Режим доступа: <http://kuzbasseco.ru/wp-content/uploads/2015/06/DOKLAD-2014.pdf>.
32. Доклады о состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2006-2015 годах [Электронный режим]. – Режим доступа: http://kuzbasseco.ru/?page_id=168.

33. Вашлаева, Н. Ю. Экология Кузбасса: цифры, факты, события / Департамент природных ресурсов и экологии [Электронный режим] / Н. Ю. Вашлаева // Комитет природных ресурсов. – Кемерово, 2014. – Режим доступа:
<http://ecokem.ru/wp-content/uploads/2015/03/цифры- факты-события.pdf>.
34. Шпирт, М. Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М. Я. Шпирт, В. Р. Клер, И. З. Перциков – М. : Химия, 1990. – 240 с.
35. Шпирт, М. Я. Методы получения товарных соединений промышленно ценных микроэлементов при переработке углей / М. Я. Шпирт // Сборник научных статей Современная наука. – 2012. – № 1. (9) – С.42-46.
36. Шпирт, М. Я. Физико-химические и технологические принципы производства товарных соединений микроэлементов, содержащихся в твердых горючих ископаемых / М. Я. Шпирт // ГИАБ. – 2015. – № 4. – С.172-179.
37. Юдович, Я. Э. Ценные элементы-примеси в углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 539 с.
38. Юдович, Я. Э. Германий в углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис – Сыктывкар : Коми научный центр УрО РАН, 2004. – 216 с.
39. Юдович, Я. Э. Ванадий в углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис – Сыктывкар : Коми научный центр УрО РАН, 2004. – 96 с.
40. Юдович, Я. Э. Элементы примеси в черных сланцах / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис – Екатеринбург : УИФ «Наука», 1994. – 304 с.
41. Юдович, Я. Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис – Екатеринбург : УрО РАН, 2005. – 656 с.
42. Юдович, Я. Э. Экологическая геохимия углей / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис – Сыктывкар : Геопринт, 2008. – 60 с.
43. Шпирт, М. Я. Микроэлементы горючих ископаемых / М. Я. Шпирт, В. В. Рашевский – М. : Кучково поле, 2010. – 384 с.
44. Шпирт, М. Я. Особенности микроэлементного состава углей, сланцев и нефтей различных осадочных бассейнов / М. Я. Шпирт, С. А. Пуланова // Химия твердого топлива. – 2010. – № 4. – С. 57-65.
45. Шпирт, М. Я. Особенности накопления микроэлементов в углях различных бассейнов России / М. Я. Шпирт, С. А. Пуланова // Химия твердого топлива. – 2011. – № 3. – С. 10-25.

46. Самуйлов, Е. В. Распределение микроэлементов As, Cu, Ni, Be, Sb в продуктах сжигания подмосковных углей / Е. В. Самуйлов, Л. Н. Лебедева, М. В. Фаминская, Л. С. Покровская // Химия твердого топлива. – 2010. – № 1. – С. 45-54.
47. Шпирт, М. Я. Особенности накопления ртути в нефтях, углях и продуктах их переработки / М. Я. Шпирт, С. А. Пунанова // Химия твердого топлива. – 2011. – № 5. – С. 42-49.
48. Юдович, Я. Э. Ртуть в углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис – Сыктывкар : ИГ Коми научный центр УрО РАН, 2007. – 96 с.
49. Клика, З. Влияние режимов работы тепловых электростанций Чехии на распределение микроэлементов углей и серы при сжигании / З. Клика, Л. Бартонова, Л. Н. Лебедева, Л. А. Кост, Е. Г. Горлов // Химия твердого топлива. – 2003. – № 6. – С. 49-59.
50. Галиулин, Р. В. Загрязнение территории Челябинска и его окрестностей мышьяком при сжигании угля / Р. В. Галиулин, Р. А. Галиулина // Химия твердого топлива. – 2011. – № 3. – С. 58-60.
51. Юдович, Я. Э. Уран в углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис – Сыктывкар : ИГ Коми научный центр УрО РАН, 2001. – 84 с.
52. Юдович, Я. Э. Торий в углях / Я. Э. Юдович, А. В. Волостнов, М. П. Кетрис, Л. П. Рихванов – Томск : ИД «Тандем-Арт», 2004. – 44 с.
53. Крылов, Д. А. Пути снижения экологического воздействия на окружающую среду угольных ТЭС России / Д. А. Крылов, Г. П. Сидорова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 11. – С. 277-285.
54. Крылов, Д. А. «Токсичность» угольной тепло-электрогенерации / Д. А. Крылов // Горная промышленность. – 2016. – № 5. – С. 66-71.
55. Сидорова, Г. П. Проблемы угольной энергетики, связанные с радиоактивностью углей / Г. П. Сидорова, В. А. Овсейчук, Д. А. Крылов // Вестник ЗабГУ. – 2013. – № 8 (99). – С. 38-45.
56. Клер, В. Р. Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений / В. Р. Клер – М. : Недра, 1979. – 272 с.
57. Юдович, Я. Э. Неорганическое вещество углей / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис – Екатеринбург : УрО РАН, 2002. – 423 с.
58. Шпирт, М. Я., Артемьев В.Б., Силютин С.А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. Т. 5. Переработка и обогащение минерального сырья. Кн. 3. / М.

- Я. Шпирт, В. Б. Артемьев, С. А. Силютин – М. : Издательство «Горное дело» ООО «Киммерийский центр», 2013. – 432 с.
59. Тасоол, Л. Х. О распределении главных неорганических элементов Каа-Хемских углей в золошлаковых отходах ТЭЦ г. Кызыл / Л. Х. Тасоол, Н. Н. Янчат, К. Д. Аракчаа // Химия твердого топлива. – 2012. – № 5. – С. 46-51.
60. Адмакин, Л. А. Ассоциации и парагенезисы микроэлементов в ископаемых углях / Л. А. Адмакин // Кокс и химия. – 2016. – № 12. – С. 9-16.
61. Егоров, А. П. Экологическое и каталитическое значение естественной системы микроэлементов в ископаемых углях / А. П. Егоров, Л. К. Петровская, И. В. Новоселова, Г. С. Головин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 1994. – № 6. – С. 110-116.
62. Нифантов, Б. Ф. Ценные и токсичные элементы в углях / Б. Ф. Нифантов // Угольная база России. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны; месторождения Алтайского края и Республики Алтай). – М. : ООО «Геоинформцентр», 2003. – С. 77-88.
63. Нифантов, Б. Ф. Угли Кузбасса: химические элементы примеси и технологии их извлечения при комплексном освоении месторождений / Б. Ф. Нифантов, В. П. Потапов, Б. А. Анферов, Л. В. Кузнецова. – Кемерово: ИУ СО РАН, 2011. – 310 с.
64. Арбузов, С. И. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна / С. И. Арбузов, В. В. Ершов, А. А. Поцелуев, Л. П. Рихванов. – Кемерово : Комитет природных ресурсов по Кемеровской области, 2000. – 248 с.
65. Ровинский Ф. Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф. Я. Ровинский, Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева – Л. : Гидрометеиздат, 1988. – 244 с.
66. Попова, С. А. Сезонная изменчивость н-алканов и полиядерных ароматических углеводородов в атмосфере Новосибирска и его пригорода / С. А. Попова, В. И. Макаров, Л. В. Куйбида // Оптика атмосферы и океана. – 2008. – Т. 21. – № 6. – С. 536 - 539.
67. Джамиль, А.К.М. Рахман Анализ содержания бенз(а)пирена в различных створах р. Уфы / А.К.М. Рахман Джамиль, Л. И. Кантор, Е. В. Дружинская, Е. А. Кантор // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 2. – С. 117 - 124.

68. Аргучинцев, В. К. Моделирование на постилающей поверхности полициклических ароматических углеводородов в регионе Южного Байкала / В. К. Аргучинцев, В. Л. Макухин // Оптика атмосферы и океана. – 2000. – Т. 13. – № 6-7. – С. 631 - 632.
69. Маринайте, И. И. Полициклические ароматические углеводороды в воде притоков Южного Байкала / И. И. Маринайте // Оптика атмосферы и океана. – 2006. – Т. 19. – № 6. – С. 499 - 503.
70. Садовский, А. П. Исследование загрязнения почв бенз(а)пиреном в районе Новосибирского электродного завода и их самоочистки / А. П. Садовский, В. Ф. Рапута, С. Е. Олькин, И. К. Резникова, С. В. Зыков // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 719 - 727.
71. Горшков, А. Г. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии на коротких колонках малого диаметра для определения приоритетных полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды / А. Г. Горшков, И. И. Маринайте, Г. И. Барам, И. А. Соков // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 8. – С. 861 - 868.
72. Белых, Л. И. Распределение и биологическая активность полициклических ароматических углеводородов в системе источник-снежный покров-почва-растение / Л. И. Белых, А. Г. Горшков, И. А. Рябчикова, В. А. Серышев // Сибирский экологический журнал. – 2004. – № 6. – С. 793 - 802.
73. Горшков, А. Г. Хвоя сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) как биоиндикатор загрязнения атмосферы полициклическими ароматическими углеводородами / А. Г. Горшков, Т. А. Михайлова, Н. С. Бережная, А. Л. Верещагин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16. – С. 159 - 166.
74. Маринайте, И. И. Мониторинг экотоксикантов в объектах окружающей среды Прибайкалья. Часть II. Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове промышленных центров / И. И. Маринайте, А. Г. Горшков // Оптика атмосферы и океана. – 2002. – Т. 15. – № 5-6. – С. 450 - 455.
75. Назаркина, С. Г. Хроматографическое определение бенз(а)пирена в снеговом покрове / С. Г. Назаркина, А. В. Буланова, П. П. Пурыгин, О. Г. Ларионов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2000. – № 8. – С. 12 - 14.

76. Kukučka, P. Contamination of Antarctic snow by polycyclic aromatic hydrocarbons dominated by combustion sources in the polar region / P. Kukučka, G. Lammel, A. Dvorská, J. Klánová, A. Möller, E. Fries // *Environmental Chemistry*. – 2010. – 7(6). – P. 504-513.
77. Wania, F. The effects of snow and ice on the environmental behavior of hydrophobic organic chemicals / F. Wania, J. T. Hoff, C. Q. Jia, D. Mackay // *Environmental Pollution*. – 1998. – V. 102. – P. 25-41.
78. Li, Q. L. / Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons of different glaciers over the Tibetan Plateau / Q. L. Li, N. L. Wang, X. B. Wu and al. // *Science China Earth Sciences*. – 2011. – V. 54. – No. 8. – P. 1189-1198.
79. Carrera, G. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas / G. Carrera, P. Fernandez, R. M. Vilanova, J. O. Grimalt // *Atmospheric Environment*. – 2001. – V. 35. – P. 245-254.
80. Ma, Y. Deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the North Pacific and the Arctic / Y. Ma, Z. Xie, H. Yang, A. Moller, C. Halsall, M. Cai, R. Sturm, R. Ebinghaus // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 2013. – V. 118. – P. 1-8.
81. Vehvilainen, J. A 20th-century record of naphthalene in an ice core from Svalbard / J. Vehvilainen, E. Isaksson, J. C. Moore // *Annals of Glaciology*. – 2002. – V. 35. – P. 257-260.
82. Рапута, В. Ф. Исследование аэрозольных выпадений полициклических ароматических углеводородов в районе Новосибирского электродного завода / В. Ф. Рапута, А. П. Садовский, С. Е. Олькин, И. К. Резникова // *Оптика атмосферы и океана*. – 2000. – Т. 13. – № 9. – С. 886 - 889.
83. Коковкин, В. В. Закономерности длительного загрязнения окрестностей автотрасс / В. В. Коковкин, В. Ф. Рапута, О. В. Шуваева, С. В. Морозов // *Оптика атмосферы и океана*. – 2000. – Т. 13. – № 8. – С. 788 - 792.
84. Рапута, В. Ф. Анализ аэрозольных выпадений в окрестностях ТЭЦ г. Новосибирска / В. Ф. Рапута, В. В. Коковкин, А. П. Садовский, С. Е. Олькин, И. К. Резникова, С. В. Морозов, И. И. Кузнецова, В. А. Чирков // *Оптика атмосферы и океана*. – 2003. – Т. 16. – № 5-6. – С. 546 - 551.
85. Белых, Л. И. Полициклические ароматические углеводороды в природно-техногенных средах Южного Прибайкалья / Л. И. Белых // *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология*. – 2005. – № 6. – С. 539 - 551.

86. Рапута, В. Ф. Некоторые закономерности загрязнения окрестностей Иркутска полиароматическими углеводородами / В. Ф. Рапута, Т. В. Ходжер, А. Г. Горшков, К. П. Куценогий // Оптика атмосферы и океана. – 1998. – Т. 11. – № 6. – С. 650 - 653.
87. Белых, Л. И. Источники загрязнения атмосферы полициклическими ароматическими углеводородами в промышленном Прибайкалье / Л. И. Белых, Ю. М. Малых, Э. Э. Пензина, А. Н. Смагунова // Оптика атмосферы и океана. – 2002. – Т. 15. – № 10. – С. 944 - 948.
88. Батоев, В. Б. Загрязнение бассейна озера Байкал: полиароматические углеводороды / В. Б. Батоев, Л. Вайсфлог, К.-Д. Венцел, О. В. Цыденова, С. С. Палицына // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – № 11. – С. 837 - 842.
89. Горшков, А. Г. Современный уровень нефтепродуктов в воде озера Байкал и его притоков / А. Г. Горшков, И. И. Маринайте, Т. И. Земская, Т. В. Ходжер // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – С. 711 - 718.
90. Шурубор, Е. И. Полициклические ароматические углеводороды в системе почва-растение района нефтепереработки (Пермское Прикамье) / Е. И. Шурубор // Почвоведение. – 2000. – № 12. – С. 1509 - 1514.
91. Лодыгин, Е. Д. Полициклические ароматические углеводороды в почвах Васильевского острова (Санкт-Петербург) / Е. Д. Лодыгин, С. Н. Чуков, В. А. Безносилов, Д. Н. Габов // Почвоведение. 2008. – № 12. – С. 1494 - 1500.
92. Геннадиев, А. Н. Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (Обзор) / А. Н. Геннадиев, Ю. И. Пиковский, А. С. Цибарт, М. А. Смирнова // Почвоведение. – 2015. – № 10. – С. 1195 - 1209.
93. Цибарт, А. С. Ассоциации полициклических ароматических углеводородов в пройденных пожарами почвах / А. С. Цибарт, А. Н. Геннадиев // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 5. География. – 2011. – № 3. – С.13 - 20.
94. Tsibart, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in post-fire soils of drained peatlands in western Meshchera (Moscow region, Russia) / A. Tsibart, A. Gennadiev, T. Koshovskii, A. Watts // Solid Earth. – 2014. – № 5. – Access mode : www.solid-earth.net/5/1305/2014/ doi:10.5194/se-5-1305-2014.
95. Капелькина, Л. П. Гармонизация экологических стандартов. Промежуточный технический отчет. Блок деятельности 10. Нормативы качества окружающей среды. 10.4b –

Особенности нормирования содержания загрязняющих веществ в почвах в России и за рубежом. Санкт-Петербург 2008, 18 с.

96. Radke, M. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank / M. Radke, H. Willsch, D. Leythaeuser, M. Teichmüller // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1982. – V. 46. – № 10. – P. 1831 - 1848.

97. Achten, C. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals - A hardly recognized source of environmental contamination / C. Achten, T. Hofmann // *Science of the Total Environment.* – 2009. – V. 407. – P. 2461 - 2473.

98. Laumann, S. Variations in concentrations and compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coals related to the coal rank and origin / S. Laumann, V. Micic, M. A. Krüge, C. Achten, R. F. Sachsenhofer, J. Schwarzbauer, T. Hofmann // *Environmental Pollution.* – 2011. – V. 159. – P. 2690 - 2697.

99. Stearman, W. Assessment of Geogenic Contaminants in Water Co-Produced with Coal Seam Gas Extraction in Queensland, Australia: Implications for Human Health Risk / W. Stearman, M. Taulis, J. Smith, M. Corkeron // *Geosciences.* – 2014. – V. 4. – P. 219 - 239.

100. Stout, S. A. Concentration and character of PAHs and other hydrocarbons in coals of varying rank – Implications for environmental studies of soils and sediments containing particulate coal / S. A. Stout, S. D. Emsbo-Mattingly // *Organic Geochemistry.* – 2008. V. 39. – P. 801 - 819.

101. Zhao, Z. B. Soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in raw coals / Z.B. Zhao, K. Liu, W. Xie, W. P. Pan, J. T. Riley // *Journal of Hazardous Materials.* – 2000. – V.73. P. 77 - 85.

102. Dong, J. Study on the source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during coal pyrolysis by PY-GC-MS / J. Dong, F. Li, K. Xie // *Journal of Hazardous Materials.* – 2012. – P. 1 - 6.

103. Wang, R. Abundances of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in 14 Chinese and American Coals and Their Relation to Coal Rank and Weathering / R. Wang, G. Liu, J. Zhang, C. L. Chou, J. Liu // *Energy Fuels.* – 2010. – № 24. – P. 6061 - 6066.

104. Li, Z. Correlation between the Concentration of Aromatic Hydrocarbons and BaP from Coke Oven Fugitive Emissions in Shanxi, China / Z. Li, L. Mu, L. Peng, H. Bai, X. Liu, B. Du // *Aerosol and Air Quality Research.* – 2012. – № 12. – P. 1373 - 1378.

105. Mu, L. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from coking industries in China / L. Mu, L. Peng, J. Cao, Q. He, F. Li, J. Zhang, X. Liu, H. Bai // *Particuology*. – 2013. – № 11. – P. 86 - 93.
106. Bayram, A. Presence and control of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum coke drying and calcination plants / A. Bayram, A. Muezzinoglu, R. Seyfioglu // *Fuel Processing Technology*. – 1999. – V. 60. – P. 111 - 118.
107. РД 52.04.830-2015 Массовая концентрация взвешенных частиц PM10 и PM2,5 в атмосферном воздухе. Методика измерений гравиметрическим методом. Санкт-Петербург : Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 2015. – 33 с.
108. Об утверждении методических рекомендаций по обеспечению качества измерений концентраций взвешенных частиц (PM2,5 и PM10) в атмосферном воздухе Санкт-Петербурга : распоряжение Комитета по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Санкт-Петербурга от 20.05.2010 № 75-Р [Электронный ресурс]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/891832021> (дата обращения: 15.11.2016).
109. Боровлев, А. Э. Загрязнение атмосферного воздуха города Белгорода частицами пыли малых размеров / А. Э. Боровлев, С. А. Кунгурцев, Л. В. Мигаль, В. И. Соловьев // *Ученые записки: электронный научный журнал Курского государственного университета*. – 2013. – № 1 (25). – С. 269 – 272.
110. Neale, D. Western–Metropolitan Rail System. Phase 2. Coal Dust Monitoring Program. Phase 2 monitoring report: February 2014 to December 2015 / D. Neale, R. Tooker, S. Torr, R. Musenze, B. Davis, R. Harper, D. Harvest, E. O'Brien, G. Shaw // *The State of Queensland (Department of Science, Information Technology and Innovation)*. 2016. 101 P.
111. Jaffe, D. Diesel particulate matter and coal dust from trains in the Columbia River Gorge, Washington State, USA / D. Jaffe, J. Putz, G. Hof, J. Hee, D. A. Lommers-Johnson, F. Gabela, J. L. Fry, D. Ayres, M. Kelp, M. Minsk // *Atmospheric Pollution Research*. – 2015. – P. – 946 - 952.
112. Кременев, О. Г. Дисперсный состав пыли в атмосфере воздухоподающих и вентиляционных выработок угольной шахты / О. Г. Кременев // *Вестник научного центра по безопасности в угольной промышленности*. – 2016. – № 3. – С. 110 - 118.

113. Ehrlich, C. PM10, PM2,5, and PM1,0 – Emissions from industrial plants – Results from measurement programmes in Germany / C. Ehrlich, G. Noll, W.-D. Kalkoff, G. Baumbach, A. Dreiseidler // *Atmospheric Environment*. – 2007. – V. 41. – P. 6236 – 6254.
114. Бакланов, А. М. Наноаэрозольная фракция в техногенной угольной пыли и ее влияние на взрывоопасность пыле-метано-воздушных смесей / А. М. Бакланов, С. В. Валиулин, С. Н. Дубцов, В. В. Замащиков, В. И. Клишин, А. Э. Конторович, А. А. Коржавин, А. А. Онищук, Д. Ю. Палеев, П. А. Пуртов // *Доклады Академии наук*. – 2015. – Т. 461. – № 3. – С. 295 - 299.
115. Долина, Л. Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки. Справочное пособие. / Л. Ф. Долина. – Днепропетровск : Молодежная экологическая Лига Приднепровья, 2000. – 61 с.
116. Ламихова, М. Изменения в Федеральном законе от 10.01.2002 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды»: что ждет экологию в России? / М. Ламихова // *Справочник эколога*. – 2014. – № 11. – С. 25 - 35.
117. Бабина, Ю. В. Об основных изменениях природоохранного законодательства в 2015 г. [Электронный режим] / Ю. В. Бабина // *Справочник эколога*. – 2014. – № 12. – Режим доступа: http://www.profiz.ru/eco/12_2014/nov_zakon.
118. ГОСТ Р 56062-2014. Производственный экологический контроль. Общие положения. – М. : Стандартинформ, 2014. – 8 с.
119. ГОСТ Р 56061-2014. Производственный экологический контроль. Требования к программе производственного экологического контроля. – М. : Стандартинформ, 2014. – 8 с.
120. ГОСТ Р 56059-2014. Производственный экологический мониторинг. Общие положения. М.: Стандартинформ, 2014. – 7 с.
121. ГОСТ Р 56060-2014. Производственный экологический мониторинг. Мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды на территориях объектов размещения отходов. – М. : Стандартинформ, 2014. – 6 с.
122. ГОСТ Р 56063-2014. Производственный экологический мониторинг. Требования к программам производственного экологического мониторинга. М. : Стандартинформ, 2014. – 6 с.
123. ГОСТ Р 54097-2010. Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Методология идентификации. – М. : Стандартинформ, 2011. – 20 с.

124. Наилучшие доступные технологии. Применение в различных отраслях промышленности. Сборник статей 4. – М. : Издательство «Перо», 2016. – 176 с.
125. Распоряжение Правительства РФ от 22.04.2015 N 716-р «Об утверждении Концепции формирования системы мониторинга, отчетности и проверки объема выбросов парниковых газов в РФ» [Электронный режим] – Режим доступа: <http://government.ru/docs/all/95640>.
126. Распоряжение Правительства РФ от 08.07.2015 г. N 1316-р «Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды». – Режим доступа: <http://base.garant.ru/71126758>. Дата обращения 28.02.2016 г.
127. Указ Президента РФ № 7 от 5 января 2016 года «О проведении в Российской Федерации Года экологии». – Режим доступа: [kremlin.ru>events/president/news/51142](http://kremlin.ru/events/president/news/51142). Дата обращения 26.02.2016 г.
128. Дубнов, Л. В. Промышленные взрывчатые вещества. / Л. В. Дубнов, Н. С. Бахревич, А. И. Романов. – М. : Недра, 1988. – 358 с.
129. Рыжаков, А. В. Биохимическая трансформация некоторых азотсодержащих органических соединений в природной воде / А. В. Рыжаков, П. А. Лозовик, А. А. Куринная // Экологическая химия. – 2002. – № 11(4). – С. 237 - 240.
130. Кормильцева, И. П. Влияние 2,4,6-тринитротолуола на биологическую активность чернозема выщелоченного / И. П. Кормильцева, Г. Ю. Яковлева, А. В. Гарусов, Н. Г. Захарова, Б. М. Куриненко // Вестник ОГУ. – 2010. – № 6. – С. 119 - 124.
131. Шинкарев, А. А. Подготовка экспериментальных образцов почвы при изучении внутрипочвенной трансформации 2,4,6-тринитротолуола / А. А. Шинкарев, И. П. Демидова, Г. Ю. Яковлева, В. Н. Будников, Б. М. Куриненко // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2008. – Т. 150, кн. 3. – С. 103 - 111.
132. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». Дополнения и изменения № 1 к ГН 2.1.5.1315-03 (утв. Постановлением Главного государственного врача РФ от 28 сентября 2007 г. № 75). – Режим доступа: <http://www.gosthelp.ru/text/GN215228007Predelnodopust.html>.
133. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.

134. Гладилов, В. Д. Возможности применения метода ГХ-МС (Обзор) / В. Д. Гладилов, Е. П. Подольская // Научное приборостроение, 2010. – Т. 20. – № 4. – С. 36 - 49.
135. Руденко, Б. А. Хроматография опасных веществ при террористических актах, авариях и катастрофах / Б. А. Руденко // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2005. – Т. XLIX. – № 4. – С. 125 - 131.
136. Зиганшин, А. М. Гидридное восстановление 2,4,6-тринитротолуола дрожжами – путь к его глубокой деструкции / А. М. Зиганшин, А. В. Наумов, Е. С. Суворова, Е. А. Науменко, Р. П. Наумова // Микробиология. – 2007. – Т. 76. – № 6. – С. 766 - 773.
137. Науменко, Е. А. Участие кислорода в бактериальной трансформации 2,4,6-тринитротолуола / Е. А. Науменко, А. В. Наумов, Е. С. Суворова, Р. Герлах, А. М. Зиганшин, А. П. Ложкин, Н. И. Силкин, Р. П. Наумова // Биохимия. – 2008. – Т. 73. – № 2. – С. 215 - 225.
138. Зиганшин, А. М. Аэробная деградация 2,4,6-тринитротолуола штаммом дрожжей *GEOTRICHUM CANDIDUM* AN-Z4 / А. М. Зиганшин, Р. Герлах, Е. А. Науменко, Р. П. Наумова // Микробиология. – 2010. – Т. 79. – № 2. – С. 199 - 205.
139. Spain, J. C. Biodegradation of nitroaromatic compounds / J. C. Spain // Annu. Rev. Microbiol. 1995. – № 49. – P. 523 - 555.
140. Rahai, A. Gh. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by soil bacteria isolated from TNT contaminated soil / Rahai A.Gh., A. Moussa Lobna // Australian Journal of Basic and Applied Sciences. – 2011. – № 5(2). – P. 8 - 17.
141. Parc, C. Optimization for biodegradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by *Pseudomonas putida* / C. Parc, Th. Kim, S. Kim, Sw. Kim, J. Lee, Sh. Kim // J. Biosci. Bioeng. – 2003. – № 95(6). – P. 567 - 571.
142. Lachance, B. Toxicity and bioaccumulation of reduced TNT metabolites in the earthworm *Eisenia andrei* exposed to amended forest soil / B. Lachance, A. Y. Renoux, M. Sarrasin, J. Hawari, G. I. Sunahara // Chemosphere. – 2004. – № 55. – P. 1339 - 1348.
143. Кормильцева, И. П. Изменение биологической активности чернозема, выщелоченного при внесении 2,4,6-тринитротолуола: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.02.03 / Кормильцева Инна Петровна. – Казань, 2011. – 24 с.
144. Музаева, М. В. Исследование биотрансформации нитропроизводных толуола гетерофобными бактериями / М. В. Музаева, Т. Н. Косарева, Н. Ю. Пухова, Р. С. Бегунов // Материалы Всероссийской конференции аспирантов и студентов по приоритетному

направлению «Рациональное природопользование». – Ярославль : ЯрГУ – 2006. – С. 275 - 279.

145. Zhuravlyova, N. V. Determination of 2,4,6-Trinitrotoluene in Wastes and Sewage Water from Mining Industry by Chromato-Mass Spectrometry / N. V. Zhuravlyova, R. R. Potokina, Z. R. Ismagilov // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2013. –V. 15. – № 4. – P. 307 - 311.

146. Журавлева, Н. В. Определение 2,4,6-тринитротолуола в отходах и сточных водах горнодобывающей промышленности методом хромато-масс-спектрометрии / Н. В. Журавлева, Т. А. Бобкова // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: сб. докладов Второй международной научно-практической конференции – Новокузнецк : Сиб. гос. индустр. ун-т. – 2008. – С. 150 - 155.

147. Журавлева, Н. В. Определение полициклических ароматических углеводородов в углях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов, Е. Р. Хабибулина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23. – № 2. – С. 117 - 123.

148. Журавлева, Н. В. Определение ПАУ в углях методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, Е. Р. Хабибулина, З. Р. Исмагилов // Углекислотная химия и экология Кузбасса : сборник тезисов докладов IV Международного Российско-Казахстанского симпозиума. – Кемерово, 2014. – С. 34.

149. Журавлева, Н. В. Определение ПАУ в углях разной степени метаморфизма методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов, Е. Р. Хабибулина // Актуальные вопросы углекислотной химии и химического материаловедения : сборник тезисов докладов IV Конференции молодых ученых. – Кемерово. – 2015. – С. 21.

150. Хабибулина, Е. Р. Определение ПАУ в углях Кузнецкого угольного бассейна различной степени метаморфизма / Е. Р. Хабибулина, З. Р. Исмагилов, Н. В. Журавлева, С. А. Созинов // Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Современная наука: проблемы и пути их решения». – Кемерово. – 2015. – Т. 2. – С. 268 - 271.

151. Журавлева, Н. В. Изучение взаимосвязи строения ископаемых углей и содержания в них полициклических ароматических углеводородов / Н. В. Журавлева, Е. Р. Хабибу-

лина, З. Р. Исмагилов, Р. Р. Потокина, С. А. Созинов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – № 3. – С. 355 - 361.

152. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09 Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – М. : Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2009. – 23 с.

153. Журавлева, Н. В. Определение полициклических ароматических углеводородов в воздухе и почвах г. Новокузнецка методами жидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии / Н. В. Журавлева, Т. А. Бобкова, В. Н. Глухова, Г. Н. Суворова // Тезисы докладов I научно-практического семинара «Эффективные технологии утилизации и переработки выбросов промышленных и бытовых отходов». – Новокузнецк. – 1998. – С.44 - 47.

154. Журавлева, Н. В. Изучение распределения полициклических ароматических углеводородов в почвах и оценка степени их техногенного влияния на окружающую среду / Н. В. Журавлева, Т. А. Бобкова // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты.: труды II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Новокузнецк. – 1998. – С. 72 - 73.

155. Журавлева, Н. В. Распределение полициклических ароматических углеводородов в почвах юга Кузбасса / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина // Углекимия и экология Кузбасса : тезисы II Всероссийского симпозиума. – Кемерово. – 2013. – С. 35.

156. Журавлева, Н. В. Методы оценки влияния процессов добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды / Н. В. Журавлева // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. – № 4. – С. 102 - 112.

157. Журавлева, Н. В. Определение полициклических ароматических углеводородов в золошлаковых отходах. / Н. В. Журавлева, Т. А. Бобкова // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии: Сборник научных трудов. – Новокузнецк : Сиб. гос. индустр. ун-т. – 2005. – Вып. 14. – С. 284 - 289.

158. Журавлева, Н. В. Полициклические ароматические углеводороды в отходах промышленных предприятий Кемеровской области / Н. В. Журавлева, Н.В., О. В. Иваныкина // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты : труды III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Новокузнецк. – 2009. – С. 260 - 266.
159. Зенцова, С. В. Полициклические ароматические углеводороды – стойкие токсичные загрязнители окружающей среды / С. В. Зенцова, Н. В. Журавлева // Металлургия России на рубеже XXI века: сборник научных трудов. Международной научно-практической конференции. – Новокузнецк : Сиб. гос. индустр. ун-т. – 2005. – Том II. – С. 331 - 336.
160. Суздорф, А. Р. Полициклические ароматические углеводороды: источники, профили и маршруты превращения / А. Р. Суздорф, С. В. Морозов, Л. И. Кузубова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. –1994. – № 2. – С. 511 - 540.
161. Кулькова, Т. Н. Об утилизации смолусодержащих отходов коксохимического производства ОАО «Новокузнецкий металлургический комбинат» / Т. Н. Кулькова, Н. В. Яблочкин, Е. А. Карякина и др. // Кокс и химия. – 2007. – № 2. – С. 39 - 41.
162. Гагарин, С. Г. Исследования химического крыла коксохимии (По материалам международных конференций «Наука об угле»). Обзор / С. Г. Гагарин // Кокс и химия. – 2004. – № 10. – С. 21 - 33.
163. Салтанов, А. В. Квалифицированное использование техногенных отходов в коксохимическом производстве / А. В. Салтанов // Кокс и химия. – 2002. – № 1. С. – 40 - 46.
164. Журавлева, Н. В. Полициклические ароматические углеводороды в отходах коксохимического производства / Н. В. Журавлева // Кокс и химия. – 2007. – № 6. – С.35 - 38.
165. Журавлева, Н. В. Изучение распределения полициклических ароматических углеводородов в отходах коксохимического производства / Н. В. Журавлева // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии: сборник научных трудов. – Новокузнецк : Сиб. гос. индустр. ун-т. – .2007. – Вып. 18. – С. 175 - 180.
166. Журавлева, Н. В. Приоритетные органические экотоксиканты коксохимического производства / Н. В. Журавлева // Металлургия России на рубеже XXI века: сб. научн. тр.

Международной научно-практической конференции. – Новокузнецк : Сиб. гос. индустр. ун-т. – 2005. – Том II. – С. 312 - 317.

167. Журавлева, Н. В. Идентификация органических соединений и определение фенолов в отходах коксохимии методом хроматомасс-спектрометрии. / Н. В. Журавлева // Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии: Всероссийская конференция 3-8 июля 2005 г. Самара. Сборник тезисов. – Самара : «Универс-групп». – 2005. – С.197.

168. Куртеева, Л.И. Исследование стадии, определяющей выделение канцерогенных полициклических ароматических углеводородов в процессе карбонизации среднетемпературного пека / Л. И. Куртеева, С. И. Цыганова, С. В. Морозов [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – № 10. – С. – 431 - 441.

169. Павлович, Л. Б. Полициклические ароматические углеводороды в сточных водах коксохимического производства / Л. Б. Павлович, Н. В. Журавлева, Д. В. Бальцер // Кокс и химия. – 2010. – № 10. – С. 36 - 41.

170. Павлович, Л. Б. Исследование состава конденсатов и осадков при транспортировании металлургических газов / Л. Б. Павлович, Д. В. Бальцер, В. Г. Лупенко, Т. А. Булис, Н. М. Алексеева, Н. В. Журавлева // Кокс и химия. – 2010. – № 12. – С. 31 - 36.

171. Павлович, Л. Б. Исследование поверхностно-активных свойств биохимически очищенной воды коксохимического производства / / Л. Б. Павлович, Н. В. Журавлева, Д. В. Бальцер, Т. А. Булис // Кокс и химия. – 2011. – № 7. – С. 37 - 42.

172. Particulate Polycyclic Organic Matter. Biological effect of Atmospheric Pollutants. – Washington: NAS, – 1972. – P. 380.

173. Хайн, М. Бензопирен в атмосфере около коксовых батарей. Обзор положения дел в связи с намечаемым вводом нового стандарта на качество воздушного бассейна в ЕС / М. Хайн, Ф. Хун, М. Зиппель // Черные металлы. – 2004. – № 2. – С. 48 - 54.

174. Слышкина, Т. В. Технологические свойства и канцерогенность связующих материалов угольного и нефтяного происхождения / Т. В. Слышкина, А. И. Кузьминых, В. И. Сухоруков // Кокс и химия. – 1998. – № 3. – С. 26 - 31.

175. Доклад «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2013 году». Кемерово. 2014. 584 с. – Режим доступа: <http://www.kuzbasseco.ru>. Дата обращения 15.08.2014 г.

176. Шпирт, М. Я. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. Переработка и обогащение минерального сырья / М. Я. Шпирт, В. Б. Артемьев, С. А. Силютин. – М. : «Горное дело» ООО «Киммерийский центр», 2013. – 5 т. – 3 кн. – 432 с.
177. Макаров, А. Б. Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль / А. Б. Макаров, А. Г. Талалай // Литосфера. – 2012. – № 1. – С. 172 - 176.
178. Гула, К. Е. Оценка экологического состояния некоторых объектов окружающей среды в зоне влияния хвостохранилища / К. Е. Гула, О. М. Морина, Л. Т. Крупская, В. А. Морин // Системы. Методы. Технологии. – 2012. – № 3 (15). – С. 128 - 133.
179. Бачурин, Б. А. Технологическая экогеохимия горного производства / Б. А. Бачурин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 8. – С. 148 - 153.
180. Середина, В. П. Экологические аспекты биологической рекультивации почв техногенных экосистем Кузбасса / В. П. Середина, В. А. Андроханов, Т. П. Алексеева, Л. Н. Сысоева, Т. И. Бурмистрова, Н. М. Трунова // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2008. – № 2. – С. 61 - 71.
181. Sheoran, V. Soil Reclamation of Abandoned Mine Land by Revegetation: A Review / V. Sheoran, A. S. Sheoran, P. Poonia // International Journal of Soil, Sediment and Water. – 2010. – Vol. 3. – No. 2. – Article 13. – P. 1 - 21.
182. Arvind, K. R. Studies On Leachate Samples Of Overburden Materials From Some Selected Mines In Jharia Coalfield, Dhanbad, Jharkhand, India / K. R. Arvind, P. Biswajit, S. Gurdeep // Report and Opinion. – 2010. – No. 2(7). – P. 59 - 64.
183. Avantika, C. Evaluation of Heavy Metals Contamination due to Overburden Leachate in Groundwater of Coal Mining Area / C. Avantika, M. K. Jain // Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences. – 2013. – V. 3. – No. 3. – P. 2317 - 2322.
184. Воронкова, А. С. Содержание Zn, Cd, Pb в почвах, нарушенных деятельностью угледобывающих предприятий / А. С. Воронкова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 12. – С. 239 - 247.
185. Федотова, А. С. Содержание тяжелых металлов в отвалах, образованных вскрышными породами на угольных разрезах / А. С. Федотова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 1. – С. 201 - 205.
186. Trajković, I. Hazardous elements speciation in sandy, alkaline coal mine overburden by using different sequential extraction procedures / I. Trajković, V. Ličina, S. Antić-Mladenović, W. Wenzel // Chemical Speciation and Bioavailability. – 2014. – V. 26. – No. 2. – P. 85 - 91.

187. Bijoy, K. R. Heavy metal accumulation and changes in metabolic parameters in *Cajanus cajan* grown in mine spoil / K. R. Bijoy, P. Rajendra, J. Gunjan // *Journal of Environmental Biology*. – 2010. – No. 31(5). – P. 567 - 573.
188. Maiti, S. K. Bioreclamation of coalmine overburden dumps with special emphasis on micronutrients and heavy metals accumulation in tree species / S. K. Maiti // *Environ Monit Assess*. – 2007. V. – 125(1). – P. 111 - 122.
189. Deo, B. Heavy metal accumulation by plant species from a coal mining area in Orissa / B. Deo // *Environ Biol*. – 2004. – V. 25(2). – P. 163 - 166.
190. Реймерс, Н. Ф. Экология. / Н. Ф. Реймерс. - М. : Россия молодая, 1994. – 367 с.
191. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М. : Стандартинформ, 2008. – 5 с.
192. СанПиН 2.1.7.1287-03 Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. (Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 16 апреля 2003 г.).
193. ПНД Ф 12.4.2.1-99 Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения. – М. : Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1999. – 16 с.
194. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. – М. : Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. – 30 с.
195. ПНД Ф 16.1:2.3:3.50-08 Методика выполнения измерений массовых долей подвижных форм металлов (цинка, меди, никеля, марганца, свинца, кадмия, хрома, железа, алюминия, титана, кобальта, мышьяка, ванадия) в почвах, отходах, компостах, кеках осадках сточных вод атомно-эмиссионным методом с атомизацией в индуктивно-связанной аргоновой плазме. – М. : Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2008. – 15 с.
196. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 Методика выполнения измерения массовых концентраций металлов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в питьевой, природной, сточной водах и атмосферных осадках. – М. : Государственный Комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. – 20 с.
197. ПНД Ф 14.1:2:4.136-98 Методика выполнения измерения массовой концентрации ртути методом беспламенной абсорбционной спектрометрии (метод «холодного пара»)

в питьевой, природной, сточной водах и атмосферных осадках. – М. : Государственный Комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. – 20 с.

198. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98 Методика выполнения измерения массовых концентраций металлов в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). – М. : Государственный Комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. – 20 с.

199. СанПиН 42-128-4433-87 Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. – М. : Министерство здравоохранения СССР, 1998. – 19 с.

200. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2511-09. – М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 11 с.#

201. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. – М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 15 с.

202. Хмелев, В. А. Почвенные ресурсы Кемеровской области и основы рационального их использования / В. А. Хмелев, А. А. Танасиенко. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 477 с.

203. Водяницкий, Ю. Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах / Ю. Н. Водяницкий. – М. : ГНУ Почвенный институт им. В. В. Докучаева Россельхозакадемии, 2009. – 95 с.

204. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утв. Приказом Федерального агентства по рыболовству № 20 от 18.01.2010 г. 214 с.

205. Журавлева, Н. В. Содержание токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах угольных месторождений Кемеровской области / Н. В. Журавлева, О. В. Ивановкина, З. Р. Исмагилов, Р. Р. Потокينا // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 3. – С. 187 - 197.

206. Ивановкина, О. В. Содержание тяжелых металлов в отходах горнодобывающей промышленности Кемеровской области / О. В. Ивановкина, Н. В. Журавлева, А. Ю. Старыгина // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных

наук. Отделение металлургии : Сборник научных трудов. СибГИУ. Новокузнецк, 2006. – Вып. 17 – С. 174 - 179.

207. Доклад «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2014 году». Кемерово, 2015. 459 с. – Режим доступа: <http://www.kuzbasseco.ru>. Дата обращения 10.03.2016 г.

208. Пономарев, А. Превратить отход в доход / А. Пономарев // Уголь Кузбасса. – 2015. – № 5. – С. 42 - 43.

209. Павленко, С. И. Бетоны на основе золы и шлака ТЭС и комплексное их использование в строительстве / С. И. Павленко. – М. : АСВ, 2000. – 203 с.

210. Озерский, Д. А. Складирование золошлаковых отходов ТЭС в карьерах: дис. ... канд. тех. наук: 05.14.01 / Озерский Дмитрий Андреевич. - Красноярск, 2007. – 129 с. – Режим доступа: <http://tekhnosfera.com/view/193567/a?#?page=20>. Дата обращения 12.03.2016 г.

211. Шоева, Т. Е. Кызылский золоотвал как источник неблагоприятного воздействия на окружающую среду / Т. Е. Шоева, Ю. Д. Каминский // Сибирский экологический журнал. – 2010. – № 6. – С. 885 - 892.

212. Федеральный закон от 21 июля 2014 г. N 261-ФЗ «О внесении изменений в Закон Российской Федерации «О недрах» и отдельные законодательные акты Российской Федерации». – Режим доступа: <http://base.garant.ru/70701110>. Дата обращения 10.03.2016 г.

213. Журавлева, Н. В. Изучение распределения токсичных элементов в золошлаковых отходах предприятий топливно-энергетического комплекса Кемеровской области / Н. В. Журавлева, О. В. Иваныкина, З. Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – С. 479 - 486.

214. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.60-09 Методика выполнения измерений массовых долей фенола и фенолпроизводных в почвах, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом хромато-масс-спектрометрии. – М. : Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2009. – 20 с.

215. ПНД Ф 16.1:2.2:2.2:2.3:3.64-10 Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, отходов производства и потребления гравиметрическим ме-

тодом. – М. : Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2010. – 14 с.

216. ПНД Ф 16:2.2:2.3:3.58-08 Методика выполнения измерений массовой доли влаги в твердых и жидких отходах производства и потребления, почвах, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом. – М. : Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2008. – 10 с.

217. ПНД Ф 16.1:2.3:3.45-05 Методика выполнения измерений массовой доли формальдегида в пробах почв, осадков сточных вод и отходов фотометрическим методом с хромотроповой кислотой. – М. : Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2005. – 18 с.

218. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.66-10 Методика измерений массовой доли анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим методом. – М. : Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2010. – 20 с.

219. ПНД Ф 16.1:3.72-2012 Методика измерений массовой доли нитрат-ионов в пробах почв, отходов от водоподготовки, обработки сточных вод и использования воды потенциометрическим методом. – Екатеринбург : Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2012. – 12 с.

220. ГОСТ Р 54244-2010 (ИСО 29541:2010) Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота. – М. : Стандартинформ, 2011. – 12 с.

221. Александрова, Т. Н. Комплексная переработка золошлаковых отходов как фактор обеспечения экологической безопасности / Т. Н. Александрова, К. В. Прохоров // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – № 6. – С. 283 - 288.

222. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель. – М., 1994. – 268 с.

223. Боровиков, В. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере / В. Боровиков. – СПб.: Питер, 2003. – 688 с.

224. Материалы к Государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2010 году». ГУ «Областной комитет природных ресурсов», Кемерово, 2011. - Режим доступа: <http://ww.kuzbasseco.ru>. Дата обращения: 15.12.2012 г.

225. Павленко, С. И. Бетоны на основе золы и шлака ТЭС и комплексное их использование в строительстве / С. И. Павленко. – М. : АСВ, 2000. – 203 с.
226. Нифантов, Б. Ф. Угли Кузбасса: химические элементы примеси и технологии их извлечения при комплексном освоении месторождений / Б. Ф. Нифантов, В. П. Потапов, Б. А. Анферов, Л. В. Кузнецова. – Кемерово: ИУ СО РАН, 2011. – 310 с.
227. Арбузов, С. И. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна / С. И. Арбузов, В. В. Ершов, А. А. Поцелуев, Л. П. Рихванов. – Кемерово: Кемеровское книжное изд-во, 2000. – 248 с.
228. Иванныкина, О. В. Исследование золошлаковых отходов предприятий Кемеровской области на токсичность / О. В. Иванныкина, Н. В. Журавлева, А. Ю. Старыгина // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты. : труды II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, г. Новокузнецк, 4-6 октября 2006 г.; под общ. ред. Ф. И. Иванова, С. А. Шипилова; НФИ КемГУ. – Новокузнецк, 2006. – С. 73 - 75.
229. Иванныкина, О. В. Изучение токсичности отходов предприятий топливно-энергетического комплекса Кемеровской области / О. В. Иванныкина, Н. В. Журавлева // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы V Международной конференции, г. Харьков, 2-3 апреля 2008 г. – Харьков. – 2008. – С. 78 - 80.
230. Иванныкина, О. В. Изучение распределения тяжелых металлов в системе отходы-вода-почва для золошлаковых отвалов Кемеровской области / О. В. Иванныкина, Н. В. Журавлева // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: сб. докладов Второй Международной научно-практической конференции; под ред. Е. П. Волынкиной; СибГИУ. – Новокузнецк. 2008. – С. 143 - 149.
231. Иванныкина, О. В. Изучение токсичности отходов предприятий ТЭК Кузбасса / О. В. Иванныкина, Н. В. Журавлева // Экологические нормы. Правила. Информация. – 2010. – № 7. – С. 30 - 31.
232. ПНДФ 12.1:2.2.2:2.3.2-2003 Отбор проб почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоемов, прудов-накопителей и гидротехнических сооружений. – М. : Министерство природных ресурсов РФ, 2003. – 12 с.

233. ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. Сборник «Охрана природы. Почвы». – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2000. – 60 с.
234. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб. – М. : Госстандарт России, 2000. – 32 с.
235. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02 Методика выполнения измерений валового содержания меди, кадмия, цинка, свинца, никеля и марганца в почвах, донных отложениях и осадках сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. – М. : Министерство природных ресурсов РФ, 2002. – 20 с.
236. Юдович, Я. Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Екатеринбург : УрО РАН, 2005. – 656 с.
237. Угольная база России. Том II. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны; месторождения Алтайского края и Республики Алтай). – М. : ООО «Геоинформцентр», 2003. – 604 с.
238. Шпирт, М. Я. Особенности накопления ртути в нефтях, углях и продуктах их переработки / М. Я. Шпирт, С. А. Пуланова // Химия твердого топлива. – 2011. – № 5. – С. 42 - 49.
239. Программа развития угольной промышленности России на период до 2030 года. – Москва, 2014. – Режим доступа: http://minenergo.gov.ru/sites/default/files/texts/433/59818/Programma_razvitiya_ugolnoy_promyshlennosti_Rossii_na.pdf. Дата обращения 30.06.2016 г.
240. Переработка и обогащение угля. – Режим доступа: <http://minenergo.gov.ru/node/436>. Дата обращения 30.06.2016 г.
241. Мелентьев, Г. Б. Угольное сырье и отходы его переработки как источник промышленно ценных и токсичных элементов-примесей: состояние изученности и перспективы комплексного использования в интенсификации и экологизации углепотребления / Г. Б. Мелентьев, Е. Н. Малинина // Экология промышленного производства. – 2008. – № 3. – С. 41 - 53.
242. Лурий, В. Г. Экологически безопасная подготовка и переработка низкосортных углей и отходов углеобогащения в горючий газ, тепло и энергию / В. Г. Лурий, А. Н. Панкратов // Уголь. – 2013. – № 11. – С. 36 - 38.

243. Ефимов, В. И. Использование отходов углеобогащения и оптимизация ресурсов по экологическому фактору / В. И. Ефимов, И. Б. Никулин, В. Л. Рыбак // Известия ТулГУ. Науки о земле. – 2014. – Вып. 1. – С. 85 - 96.
244. Борук, С. Д. Использование отходов углеобогащения в качестве вторичных энерго-ресурсов / С. Д. Борук, А. В. Юзик, Д. В. Горобець // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2006. – № 5. – С. 104 - 106.
245. Филиппова, Л. Ответ на вызов прошлого / Л. Филиппова // Уголь Кузбасса. – 2016. – №1. – С. 71 - 73.
246. Пономарев, А. Обогащать экологию / А. Пономарев // Уголь Кузбасса. – 2015. – №1. – С. 20 - 21.
247. Карпачева, А. А. Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: сб. докладов второй Международной научно-практической конференции / А. А. Карпачева. – Новокузнецк, 2008. – С. 78 – 82.
248. Абдрахимов, В. З. Фазовый состав керамических изделий на основе отходов горючих сланцев, углеобогащения, нефтедобычи и золошлаковых материалов / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15. – № 4-1. – С. 82 - 95.
249. Рощупкина, И. Ю. Исследование фазового состава керамзита на основе отходов горно-обогатительной фабрики при обогащении угля / И. Ю. Рощупкина, В. З. Абдрахимов, Д. Ю. Денисов // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 2. – С. 136 - 138.
250. Лазарева, Е. А. Разработка декоративных стекол с применением флотационных хвостов углеобогащения / Е. А. Лазарева, Ю. С. Тышлангян // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2014. – № 10 (189). – С. 44 - 45.
251. Дуров, Н. М. Исследование состава и физико-химических свойств отходов металлургического производства и углеобогащения ОАО «Северсталь» / Н. М. Дуров, Г. С. Подгородецкий, В. В. Коровушкин, Ю. С. Юсфин // Экология и промышленность России. – 2011. – № 1. – С. 56 - 59.
252. Панова, В. Ф. Отходы углеобогащения как сырье для получения строительных материалов / В. Ф. Панов, С. А. Панов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2015. – № 2 (12). – С. 71 - 75.

253. Волкова, Т. П. Распределение сульфидных элементов в углях и отходах углеобогащения Донецко-Макеевского угленосного района / Т. П. Волкова, П. А. Власов, О. Л. Шалованов, А. Л. Костюченко // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – 2009. – № 5-2. – С. 287 - 304.
254. Выборов, С. Г. Динамика загрязнения почв отходами углеобогащения / С. Г. Выборов // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Гірничо-геологічна. – 2014. – № 1 (20). – С. 28 - 37.
255. Журавлева, Н. В. Изучение распределения макро- и микроэлементов в отходах углеобогащения / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокіна, З. Р. Исмагілов, Н. В. Нагайцева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – № 6. – С. 761 - 767.
256. Панишев, Н. В. Перспективы утилизации хвостов углеобогащения и твердых отходов тепловых электростанций / Н. В. Панишев, В. А. Бигеев, Е. С. Галиулина // Теория и технология металлургического производства. – 2015. – № 2 (17). – С. 69 - 76.
257. Черненко, А. С. Определение гранулометрического состава порошков пылеугольного топлива автоматизированной системой / А. С. Черненко, С. М. Контущ, А. С. Зинченко [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2015. – № 1 (10). – С. 87-93.
258. Долинский, А. А. Водоугольное топливо: перспективы использования в теплоэнергетике и жилищно-коммунальном хозяйстве / А. А. Долинский, А. А. Халатов // Промышленная теплотехника. – 2007. – Т. 29. – № 5 – С. 70 - 79.
259. Buranasrisak, P. Effect of particle size distribution and packing characteristics on the preparation of highly-loaded coal-water slurry / P. Buranasrisak, M. H. Narasingha // International Journal of Chemical Engineering and Applications. – 2012. – V. 3. – № 1. – P. 31 - 35.
260. Li, Peng-wei Study on the stability of coal water slurry using dispersion-stability analyzer / Peng-wei Li, Dong-jie Yang, Hong-ming Lou, Xue-qing Qiu // Journal of fuel chemistry and technology. – 2008. – V. 36. – № 5. – P. 524 - 529.
261. Романченко, С. Б. Комплексные исследования фракционного состава угольной пыли / С. Б. Романченко // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск № 13. Аэрология. – 2009. – Т. 13. – С. 197 - 209.
262. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.2604-10. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 19 ап-

реля 2010 г. № 26. Режим доступа:

http://www.ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/58/58451/

263. Распоряжение Правительства РФ от 8 июля 2015 г. № 1316-р. «Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды». Режим доступа:

<http://government.ru/media/files/NQsLn timer p w k A 9 v t c e G o j 4 6 T R c T S m 6 y x J X m H . p d f>

264. Коузов, П. А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов /П. А. Коузов // Л. : Химия, 1971. – 280 с.

265. ГОСТ 2093-82. Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2001. – 20 с.

266. ГОСТ Р 8.777-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсионный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения. – М. : ФГУП Стандартиформ, 2012 – 11 с.

267. ГОСТ Р 8.712-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсные характеристики аэрозолей и взвесей нанометрового диапазона. Методы измерений. Основные положения. – М.: ФГУП «Стандартиформ», 2011. – 12 с.

268. ISO 13320:2009. Particle size analysis – Laser diffraction methods. Режим доступа: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=44929

269. Журавлева, Н. В. Разработка методики определения широкого гранулометрического состава промышленной пыли горного, металлургического и теплоэнергетического производств / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов // Углекислотная и экология Кузбасса : сборник тезисов докладов IV Международного Российско-Казахстанского симпозиума. – Кемерово. – 2014. – С. 33.

270. Журавлева, Н. В. Определение гранулометрического состава тонкодисперсных угольных порошков с использованием метода лазерной дифракции / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов // Научные технологии разработки и использования минеральных ресурсов : сб. науч. статей / Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк. – 2015. – С. 278 - 273.

271. Журавлева, Н. В. Оптимизации условий определения гранулометрического состава тонкодисперсных угольных порошков методом лазерной дифракции / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов // Углекислотная и экология Кузбасса : сборник тезисов до-

- кладов Международного Российско-Казахстанского симпозиума.— Кемерово. — 2015. — С. 22.
272. Журавлева, Н. В. Определение гранулометрического состава угольных порошков методом лазерной дифракции / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов // ХТТ. — 2016. — № 5. — С. 56 - 62.
273. Эпштейн, С. А. Определение дисперсности композиционных водоугольных топлив / С. А. Эпштейн, В. А. Барковская, Е. Г. Горлов // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2006. — № 1. — С. 336 - 339.
274. Тимошук, Е. И. Применение лазерной дифракции для определения размеров частиц наполнителей и пресс-порошков наполнителей в производстве тонкозернистых графитов / Е. И. Тимошук, В. М. Самойлов, Е. В. Тимошук [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2010. — Т. 76. — № 5. — С. 26 - 29.
275. Тимошук, Е. И. Определение размеров частиц тонкодисперсных порошков искусственного графита методом лазерной дифракции / Е. И. Тимошук, В. М. Самойлов, А. Я. Ляпунов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2012. — Т. 78. — № 11. — С. 25 - 28.
276. Lu, H. Effect of particle size on flow mode and flow characteristics of pulverized coal / H. Lu, X. Guo, Y. Liu, X. Gong // KONA Powder and Particle Journal. — 2015. — № 32. — P. 143 - 153.
277. Палкин, А. Б. Исследование гранулометрического состава тонкодисперсных минеральных продуктов / А. Б. Палкин, Г. Ю. Гольберг // Горная промышленность. — 2012. — № 3. — С. 81 - 83.
278. Гольберг, Г. Ю. Гранулометрический состав отходов флотационного обогащения угля и особенности распределения частиц по крупности. / Г. Ю. Гольберг, А. Б. Палкин // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2013. — № 3. — С. 155 - 158.
279. Buranasrisak, P. Effect of particle size distribution and packing characteristics on the preparation of highly-loaded coal-water slurry / P. Buranasrisak, M. H. Narasingha // International Journal of Chemical Engineering and Applications. — 2012. — V. 3. — № 1. — P. 31 - 35.
280. Кулижский, С. П. Сравнение методов седиментометрии и лазерной дифрактометрии при определении гранулометрического состава почв естественных и техногенных ландшафтов / С. П. Кулижский, Н. Г. Коронатова, С. Ю. Артымук, Д. А. Соколов, Т. А.

Новокрещенных // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2010. – № 4 (12). – С. 21 - 31.

281. Журавлева Н.В., Потокина Р.Р., Федотова С.В. Исследование гранулометрического состава микросфер из золы уноса теплоэлектростанций // Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения : сборник тезисов докладов IV Конференции молодых ученых, Кемерово, 23-24 апреля 2015 г. – Кемерово, 2015. – С. 22.

282. Журавлева, Н. В. Методы оценки влияния процессов добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды / Н. В. Журавлева // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. – № 4. – С. 102-112.

283. Сторонский, Н. М. Нетрадиционные ресурсы метана угленосных толщ / Н. М. Сторонский, В. Т. Хрюкин, Д. В. Митронов, Е. В. Швачко // Рос. Хим. Журнал. – 2008. – том LII. – № 6. – С. 63-72.

284. Морозов, К. В. Основные подходы к заблаговременной дегазации угольных пластов перспективных месторождений Кузбасса / К. В. Морозов // Записки Горного института. – 2013. – Т. 205. – С. 125 - 129.

285. Йен, Г. Разведка и добыча газоносных углей / Г. Йен, Ю. С. Шелухина // Записки Горного института. – 2013. – Т. 205. – С. 86 - 92.

286. Агафонов, В. А. Новые закономерности метановыделения при интенсивной обработке пологих угольных пластов / В. А. Агафонов, М. А. Ильяшов, В. Н. Кочерга, С. И. Скрипочка, В. В. Круковская // Записки Горного института. – 2013. – Т. 205. – С. 77 - 85.

287. Потокина, Р. Р. Лабораторные методы определения газоносности угольных пластов / Р. Р. Потокина, Н. В. Журавлева, З. Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – № 5. – С. 519 - 523.

288. Потокина, Р. Р. Изучение газоносности углей прямым и объемным методами / Р. Р. Потокина, Н. В. Журавлева, З. Р. Исмагилов // Сборник научных статей междунар. науч.-практ. Конф. «Наукоемкие технологии разработки и использования минеральных ресурсов». – Новокузнецк: Сиб. гос. индустр. ун-т, 2015. – 404 с.

289. Потокина, Р. Р. Оценка метаноносности углей по данным изучения их пористой структуры / Р. Р. Потокина, Н. В. Журавлева, З. Р. Исмагилов // Тезисы II Конференции молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения». – Кемерово, 2013. – С. 41.

290. Пирогов, С. Ю. Природный газ. Метан. / С. Ю. Пирогов. – М. : Профессионал, 2006. – 848 с.
291. Бирюков, А. Н. Использование природного газа санитарным автотранспортом / А. Н. Бирюков // Транспорт на альтернативном топливе. – 2012. – № 1. – С. 13 - 14.
292. Журавлева, Н. В. Изучение физико-химических показателей природных горючих газов угольных пластов / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ. – 2013. – № 5. – С. 48 - 53.
293. Потокина, Р. Р. Изучение компонентного состава газа, извлеченного из угольного керна / Р. Р. Потокина, Н. В. Журавлева, З. Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ. – 2013. – №5. – С. 80-83.
294. Журавлева, Н. В. Состав газа угольных пластов Талдинского месторождения / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов, Е. В. Кудинов // Химия твердого топлива. – 2015. – № 2. С. 3 - 9.
295. Журавлева, Н. В. Изучение физико-химических показателей природных горючих газов угольных пластов / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: // Сборник научных статей междунар. науч.-практ. Конф. – Новокузнецк : Сиб. гос. индустр. ун-т. – 2010. – С. 131 - 139.
296. Потокина, Р. Р. Физико-химические показатели природного горючего газа угольных пластов Талдинского месторождения / Р. Р. Потокина, Н. В. Журавлева, З. Р. Исмагилов // Тезисы II Всероссийского симпозиума «Углекислотная химия и экология Кузбасса» – Кемерово, 2013. – С. 34.
297. Потокина, Р. Р. Изучение газоносности углей прямым и объемным методами / Р. Р. Потокина, Н. В. Журавлева, З. Р. Исмагилов // Сборник научных статей междунар. науч.-практ. конф. «Научно-технологические разработки и использования минеральных ресурсов». – Новокузнецк: Сиб. гос. индустр. ун-т, 2015. – 404 с.
298. ГОСТ 31371.7-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов. – М. : Стандартинформ, 2009. – 59 с.
299. ГОСТ 22387.4–77. Газ коммунально-бытового потребления. Метод определения содержания смолы и пыли. – М. : Изд-во стандартов, 1977. – 4 с.

- 300.. ГОСТ 22387.2-97. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы. – Минск: Межведомственный совет по стандартизации и метрологии, 2005. – 24 с.
301. ГОСТ 53763-2009. Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде. – М. : Стандартиформ, 2010. – 34 с.
302. ГОСТ 22387.5-77. Газ для коммунально-бытового потребления. Методы определения интенсивности запаха. – М. : Изд-во стандартов, 1977. – 6 с.
303. ГОСТ 31369-2008. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава. – М. : Стандартиформ, 2009. – 59 с.
304. ГОСТ 27577–2000. Газ природный топливный сжатый для двигателей внутреннего сгорания. Технические условия. – М. : Изд-во стандартов, 2001. – 7 с.
305. Кравцов, А. И. Газоносность угольных бассейнов и месторождений СССР. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения европейской части СССР / А. И. Кравцов [и др.]. – М. : Недра, 1979. – 454 с.
306. Graham, J./ J. Graham // Trans. of the Inst. of Min. Eng. – 1949. – V. 108. – P. 389.
307. Эттингер, И. Л. Газоёмкость ископаемых углей. / И. Л. Эттингер // М. : Недра, 1966. – 223 с.
308. Инструкция по определению и прогнозу газоносности угольных пластов и вмещающих пород при геологоразведочных работах. – М. : Недра, 1977. – 96 с.
309. Журавлева, Н. В. Определение метана в атмосферном воздухе на границах санитарно-защитных зон промышленных предприятий / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина // Труды международной научно-практической конференции «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности». – Сибирское отделение Российской академии наук, Кемеровский научный центр СО РАН, Кемерово, 2011. – С. 383 - 385.
310. Журавлева, Н. В. Определение метана и углекислого газа в атмосферном воздухе на границах санитарно-защитных зон промышленных предприятий / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, С. В. Федотова // Тезисы IV Международного Российско-Казахстанского симпозиума «Углекислотная химия и экология Кузбасса». – Кемерово, 2014. – С. 34.

311. Проблемы использования отходов горнодобывающего производства. Материалы конференции [Электронный ресурс]. – М. – 2013. – Режим доступа: <http://maxconf.ru/events/past>.
312. Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды. Утв. Приказом МПР России № 511 от 15.06.2001 г. М., 2001. 9 с. Режим доступа: http://rk.gov.ru/file/Prikaz_Minprirody_Rossii_15062001_511.pdf
313. Санитарные правила «Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления. СП 2.1.7.1386-03», утвержденные Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 16 июня 2003 г. Режим доступа: http://www.ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/39/39761/index.php
314. Жмур Н.С. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний. Федеральный реестр ФР.1.39.2007.03222 / Н. С. Жмур. – М.: АКВАРОС, 2007. – 48 с.
315. Жмур, Н. С. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости цериодафний. Федеральный реестр ФР.1.39.2007.03221 / Н. С. Жмур. – М.: АКВАРОС, 2007. – 56 с.
316. Жмур, Н. С. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей. Федеральный реестр ФР.1.39.2007.03223 / Н. С. Жмур, Т. Л. Орлова. – М.: АКВАРОС, 2007. – 48 с.
317. Азарова, С. В. Отходы горно-добывающих предприятий и комплексная оценка их опасности для окружающей среды (на примере объектов Республики Хакасия): автореферат дисс. ... канд. геолого-минералогических наук: 25.00.36 / Азарова, Светлана Валерьевна. – Томск, 2005. – 21 с.
318. Азарова, С. В. Оценка экологической опасности отходов горнодобывающих предприятий республики Хакасия с применением метода биотестирования / С. В. Азарова, Е. Г. Язиков, Н. Н. Ильинских // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 55 - 59.
319. Журавлева, Н. В. Комплексная оценка токсичности промышленных отходов предприятий Кемеровской области. / Н. В. Журавлева, Т. Н. Воропаева, О. В. Иванныкина // Вестник КузГТУ. – 2006. – № 6.2. – С. 86 - 89.

320. Журавлева, Н. В. Химические, физико-химические и биологические методы в комплексной оценке токсичности промышленных отходов. / Н. В. Журавлева, Т. Н. Воропаева, О. В. Иванныкина // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты : труды II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Новокузнецк. – 2006. – С. 75 - 76.
321. Иванныкина, О. В. Комплексное использование физико-химических методов анализа в оценке токсичности промышленных отходов / О. В. Иванныкина, Н. В. Журавлева // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : материалы VIII Научной конференции. – Томск, 2008. – С. 215.
322. Иванныкина, О. В. Приоритетные направления в области оценки токсичности промышленных отходов / О. В. Иванныкина, Н. В. Журавлева // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты : труды III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Новокузнецк, 2009. – С. 252 - 259.
323. Журавлева, Н. В. Комплексная оценка токсичности отходов горной промышленности с использованием химических, физико-химических и биологических методов / Н. В. Журавлева, З. Р. Исмагилов, О. В. Иванныкина // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – № 7. – С. 352 - 361.
324. Журавлева, Н. В. Приоритетные органические экотоксиканты в объектах окружающей среды Юга Кузбасса / Н. В. Журавлева, В. В. Сенкус // Вестник КемГУ. – № 3. – 2005. – С. 29 - 36.
325. Журавлева, Н. В. Органические загрязнители в отходах промышленных предприятий Кемеровской области. / Н. В. Журавлева // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: сборник докладов Первой Международной научно-практической конференции. – Новокузнецк : Сиб. гос. индустр. ун-т. – 2005. – С. 91 - 96.
326. Иванныкина, О. В. Приоритетные органические загрязнители в промышленных отходах металлургического производства/ О. В. Иванныкина, Н. В. Журавлева // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: сборник докладов Первой Международной научно-практической конференции. – Новокузнецк : Сиб. гос. индустр. ун-т. – 2005. – С. 102 - 106.

327. Журавлева, Н. В. Органические загрязнители в отходах промышленных предприятий Кемеровской области / Н. В. Журавлева // ЭКО-бюллетень ИнЭКА. – 2006. – № 2 – С. 24 - 26.
328. Журавлева, Н. В. Хроматомасс-спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография в определении органических загрязнителей в промышленных отходах предприятий Юга Кузбасса. / Н. В. Журавлева, Т. А. Бобкова // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». Москва. – 2005. – . АУ-3.
329. Журавлева, Н. В. Методы жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии в комплексной оценке токсичности промышленных отходов предприятий Кемеровской области / Н. В. Журавлева, Т. А. Бобкова // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Общероссийской научной конференции с международным участием. – Томск: – 2007. – Т.2. – С. 235 - 238.
330. Журавлева, Н. В. Высокоэффективная жидкостная хроматография и хроматомасс-спектрометрия в определении полициклических ароматических углеводородов в геоэкологических объектах / Н. В. Журавлева, Т. А. Бобкова // Сопряженные задачи механики, информатики и экологии: Материалы Международной конференции. – Томск: Изд-во Томского университета. – 2004. – С. 95 - 96.
331. ГОСТ-17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. Режим доступа: <http://www.internet-law.ru/gosts/gost/21047/>
332. Иванныкина, О. В. Изучение элементного состава отходов обогащения железных руд для целей геоэкологического мониторинга / О. В. Иванныкина, Н. В. Журавлева // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сборник научных трудов. – Новокузнецк : Сиб. гос. индустр. ун-т. – 2007. – Вып. 19 – С. 142 - 147.
333. Журавлева, Н. В. Определение полициклических ароматических углеводородов в отходах производства алюминия методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Н. В. Журавлева, Т. А. Бобкова // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты: труды региональной конференции. – Новокузнецк. – 2003. – С. 87 - 88.
334. Журавлева, Н. В. Идентификация летучих органических соединений в отходах ОАО «Органика» методом статистического парофазного анализа в сочетании с капил-

лярной хроматографией и масс-спектрометрией / Н. В. Журавлева // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты: труды региональной конференции. – Новокузнецк. – 2003. – С. 84 - 85.

335. Иваныкина, О. В. Оценка загрязнения тяжелыми металлами осадков сточных вод предприятий Кемеровской области / О. В. Иваныкина, Н. В. Журавлева // ЭКО-бюллетень ИнЭкА. – 2006. – № 5. – С. 22 - 24.

336. Иваныкина, О. В. Содержание токсичных элементов в осадках сточных вод очистных сооружений предприятий Кемеровской области. / О. В. Иваныкина, Н. В. Журавлева, А. Ю. Старыгина // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты : труды II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Новокузнецк. – 2006. – С. 70 - 71.

337. Иваныкина, О. В. Исследование химического состава многокомпонентных отходов / О. В. Иваныкина, Н. В. Журавлева // Охрана окружающей среды и природопользование. – 2010. – № 4. – С. 56 - 62.

338. Журавлева, Н. В. Приоритетные органические экотоксиканты в объектах окружающей среды Юга Кузбасса / Н. В. Журавлева, В. В. Сенкус // Вестник КемГУ. – 2005. – № 3. – С. 29 - 36.

339. Иваныкина, О. В. Изучение токсичности промышленных отходов горнодобывающих предприятий Кемеровской области / О. В. Иваныкина, Н. В. Журавлева // Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности : труды международной научно-практической конференции – Кемерово: Сибирское отделение Российской академии наук, Кемеровский научный центр СО РАН. –2011. – С. 381 - 383.

340. Журавлева, Н. В. Комплексная оценка токсичности промышленных отходов с использованием химических, физико-химических и биологических методов / Н. В. Журавлева, О. В. Иваныкина, Т. Н. Воропаева // Проблемы рационального использования отходов горнодобывающего производства: сборник материалов Всероссийской конференции. – Москва. – 2013. – С. 62 - 69.

341. Журавлева, Н. В. Комплексные аналитические исследования в оценке геоэкологического состояния региона с активно-действующим горно-металлургическим комплек-

сом (на примере Кемеровской области) / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина // Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения : тезисы II Конференции молодых ученых. – Кемерово. – 2013. – С. 23.

342. Журавлева, Н. В. Задачи аналитических исследований в оценке геоэкологического состояния региона с активно действующим горно-металлургическим комплексом / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : материалы IX Научной конференции. – Красноярск – 2012. – С. 236.

343. Минаков, В. В. Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений / В. В. Минаков, С. М. Кривенко, Т. О. Никитина // Экология и промышленность России. – 2002. – № 5. – С. 7 - 9.

344. СанПиН 2.1.5.980–00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод [Электронный ресурс]. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – Режим доступа: http://ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/8/8514.

345. ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования [Электронный ресурс]. – М.: Издательство стандартов, 2003. – Режим доступа: http://ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/41/41363.

346. Сироткина, Е. Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е. Е. Сироткина, Л. Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития – 2005. – Т. 13. – С. 359 - 377.

347. Коваленко, Т. А. Углеродминеральный сорбент из сапропеля для комплексной очистки сточных вод / Т. А. Коваленко, Л. Н. Адеева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – С. 189 - 195.

348. Шаронова, О. М. Промпродукты селективного отбора высококальциевых летучих зол и получение на их основе специальных цементов и магнитных микросфер / О. М. Шаронова, А. Г. Аншиц, Л. А. Соловьев, А. Н. Саланов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – С. 405 - 416.

349. Васильева, Н. Г. Микросферические аюмосиликатные сорбенты для отверждения жидких радиоактивных отходов в минералоподобной форме / Н. Г. Васильева, Т. А. Верещагина, Н. Н. Аншиц, С. Н. Верещагин, Н. Н. Шишкина, Л. А. Соловьев, А. Г. Аншиц // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – С. 231 - 237.

350. Панкова, М. В. Микросферические носители и сорбенты для процессов, протекающих в агрессивных средах / М. В. Панкова, Е. В. Фоменко, Н. Н. Аншиц, Т. А. Верещагина, А. Г. Аншиц // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – С. 593 - 601.
351. Журавлева, Н. В. Изучение состава и структуры микросфер зол уноса Южно-Сахалинской ГРЭС и их сорбционных свойств для извлечения нефтепродуктов из загрязненных вод / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов, Н. В. Шикина, Г. В. Болдырев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22. – № 3. – С. 257 - 265.
352. ГОСТ Р 54237–2010. Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.
353. ГОСТ 3900-85 (СТ СЭВ 6754–89). Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. М.: Изд-во стандартов, 1986. – 37 с.
354. ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104–94). Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. Минск: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 20 с.
355. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.58–08. Методика выполнения измерений массовой доли влаги в твердых и жидких отходах производства и потребления, почвах, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом. М.: Изд-во стандартов, 2008. – 10 с.
356. ПНДФ 14.1:2:4.68–2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектроскопии с использованием концентратора КН-2М. Издательство стандартов, 2000. – 14 с.
357. ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3:3.64–10. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, отходов производства и потребления гравиметрическим методом. М.: Изд-во стандартов, 2010. – 16 с.
358. ПНД Ф 16.1:2.2.22–98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. М.: Изд-во стандартов, 2005. – 20 с.

359. Рылов, В. Г. Облегченные композиционные материалы из золы / В. Г. Рылов, М. И. Гамов, Н. Л. Чикина / Южный Федеральный университет, 2013. – 45 с.
360. Вячеславов, А. С. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. Методическая разработка / А. С. Вячеславов, М. Ефремова. – М.: Изд-во МГУ, 2011. – 65 с.
361. Абрамов, М. В. Сорбент для сбора нефтепродуктов с поверхности воды и способ сбора нефтепродуктов / М. В. Абрамов, Л. А. Зекель, В. Д. Иванов, Ю. В. Иткин, С. П. Кречетова, М. Я. Шпирт, Е. Д. Чунин / Пат. 2069184 РФ, 1996.
362. Зырянов, В. В. Зола уноса – техногенное сырье. / В. В. Зырянов, Д. В. Зырянов. – М.: ООО «ИПЦ-Маска», 2009. – 320 с.
363. Кизильштейн, Л. Я. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л. Я. Кизильштейн, И. В. Дубов, А. Л. Шпицглюз, С. П. Парада. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
364. Шишелова, Т. И. Направления использования золошлаковых материалов (зшм) ТЭС иркутской области в качестве вторичного сырья / Т. И. Шишелова, М. Н. Самусева // Успехи совр. естествознания. – 2007. – № 8. – С. 41 - 43.
365. Fisher, G. L. Fly-ash collected from electrostatic precipitators: microcrystalline structures and the mystery of the spheres / G. L. Fisher, D. P. Y. Chang, M. Brummer // Science. – 1976. – V. 192. – P. 553-565.
366. Raask, E. Mineral Impurities in Coal Combustion? Behavior, Problems, and Remedial Measures / E. Raask – Washington: Hemisphere Publ. Corp., USA, 1985. – 484 p.
367. Дрожжин, В. С. Процессы образования и основные свойства полых алюмосиловых микросфер в золах уноса тепловых электростанций / В. С. Дрожжин, М. Я. Шпирт, Л. Д. Данилин и др. // Химия твердого топлива. – 2008. – № 2. – С.53 - 66.
368. Drozhzhin, V. S. Technical Monitoring of Microspheres from Fly Ashes of Electric Power Stations in the Russian Federation / V. S. Drozhzhin, I. V. Pikulin, M. D. Kuvaev // World of Coal Ash Conference. – 2005. – P.113.
369. Данилин, Л. Д. Свойства золошлаков ТЭС. Полые микросферы из зол-уноса электростанций / Л. Д. Данилин, В. С. Дрожжин, М. Д. Куваев и др. – Режим доступа: <http://ccp.e-apbe.ru/uploads/files/danilin-drozhzhin.pdf>.
370. Бабич, Б. М. Комплексное использование сырья и отходов / Б. М. Бабич, П. М. Окладников, В. Н. Лыгач [и др.]. – М: Химия, 1988. – 288 с.

371. Гольдштейн, Л. Я. Использование топливных зол и шлаков в производстве цемента / Л. Я. Гольдштейн, Н. П. Штейерт. – Л.: Стройиздат, 1977. – 152 с.
372. Tiwary, V. Acoustic Properties of Cenosphere Reinforced Cement and Asphalt Concrete / V. Tiwary, A. Shukla, A. Bose // *Appl. Acoust.* – 2004. – V. 65. – P. 263.
373. Wang, C. Effect of fly ash cenospheres on the microstructure and properties of silica-based composites / C. Wang, J. Liu, H. Du, A. Guo // *Ceram. Int.* – 2012. – V. 38. – P. 4395-440.
374. Kruger R. A. // *Energeia.* – 1996. – V. 7. – № 4. – P. 1.
375. Huang, Z. Microstructure and properties of ultra-fine tungsten heavy alloys prepared by mechanical alloying and electric current activated sintering / Z. Huang, S. Yu, M. Li // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2010. – V. 20. – P. S458.
376. Будов В. В. Полые стеклянные микросферы. Применение, свойства, технология / В. В. Будов // *Стекло и керамика.* – 1994. – № 7-8. – С. 7 - 11.
377. Sahu, P. K. Effect of hollow glass microspheres and cenospheres on insulation properties of coatings / P. K. Sahu, P. A. Mahanwar, V. A. Bambole // *Pigment & Resin Technology.* – 2013. – V. 42. – № 4. – P. 223-230.
378. Deepthi, M. V. Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene-fly ash cenospheres composites / M. V. Deepthi, M. Sharma, R. R. N. Sailaja, P. Anantha, P. Sampathkumaran, S. Seetharamu // *Mater. Design.* – 2010. – V. 31. – P. 2051-2060.
379. Kulkarni M. B., Bambole V. A., Mahanwar P. A. // *J. Thermopl. Comp. Mater.* – 2014. – V. 27. – № 2. – P. 251.
380. Sharma J., Chand N. // *Polimer-Plastic Technol. Eng.* – 2013. – V. 52. – P. 743.
381. Fomenko E. V., Anshits N. N., Pankova M. V. et al. // *World of Coal Ash (WOCA) Conference, May 9-12, 2011, Denver, CO, USA.* Режим доступа: <http://www.fluash.info/>.
382. Anshits, A. G. Novel glass crystal catalysts for the processes of methane oxidation / A. G. Anshits, E. V. Kondratenko, E. V Fomenko. et al. // *Cat. Today.* – 2001. – V. 64. – P. 59-61.
383. Данилин, Л. Д. Неорганические сорбенты на основе модифицированных микросфер для очистки жидких радиоактивных отходов / Л. Д. Данилин, В.С. Дрожжин // *Радиохимия.* – 2007. – Т. 49. – № 3. – С. 283.
384. Панкова, М. В. Микросферические мембраны и композитные сорбенты на основе ценосфер. Состав, строение и физико-химические свойства / М. В. Панкова Е. В. Фо-

менко, А. Г. Аншиц // Труды Всерос. научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма». – Омск. – 2012. – С. 95 - 97.

385. Новоселова, Л. Ю. Алюмосиликатные микросферы зольных уносов ТЭС и их использование для очистки воды от нефти и фенола / Л. Ю. Новоселова, Е. Е. Сироткина, Н. И. Погадаева и др. // Химия твердого топлива. – 2008. – № 3. – С. 63 - 69.

386. Фенелонов, В. Б. Адсорбционно-капиллярные явления и пористая структура катализаторов и адсорбентов / В. Б. Фенелонов, М. С. Мельгунов – Новосибирск: Ред.-издат. центр НГУ. – 2010. – 190 с.

387. Исмагилов, З. Р. Исследование алюмосиликатных микросфер из золы уноса электростанций, использующих угли Кузбасса / З. Р. Исмагилов, Н. В. Шикина, Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, Н. А. Рудина, В. А. Ушаков, Т. Н. Теряева // Химия твердого топлива. – 2015. – № 4. – С. 49 - 57.

388. Исмагилов, З. Р. Пористая структура углей Усинского месторождения Печорского угольного бассейна / З. Р. Исмагилов, Н. В. Шикина, Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, Т. Н. Теряева, М. А. Керженцев // Химия твердого топлива. – 2014. – №4. – С. 3 - 11.

389. ГОСТ Р 54237-2010. Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.

390. Верещагина, Т.А., Аншиц Н.Н., Зыкова И.Д., и др. Получение ценосфер из энергетических зол стабилизированного состава и их свойства / Т. А. Верещагина, Н. Н. Аншиц, И. Д. Зыкова и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т. 9. – С. 379 - 391.

391. Fenelonov V.B., Mel'gunov M.S., Parmon V.N. The Properties of Cenospheres and the Mechanism of Their Formation During High-Temperature Coal Combustion at Thermal Power Plans // KONA Powder and Particle Journal. – 2010. – № 28. – P. 189-208.

392. Drozhzhin V.S., Danilin L.D., Shpirt M.Ya. // World of Coal Ash Conference. – 2005. – P. 115.

393. Кулькова, Т. Н. Об утилизации смолусодержащих отходов коксохимического производства ОАО «Новокузнецкий металлургический комбинат» / Т. Н. Кулькова, Н. В. Яблочкин, Е. А. Карякина [и др.] // Кокс и химия. – 2007. – № 2. – С. 39 - 41.

394. Гребенникова, С. С. Обезвреживание накопителя жидких отходов коксохимического производства / С. С. Гребенникова, И. Г. Крутько // Кокс и химия. – 1996. – № 4. – С. 40 - 42.
395. Гуляев, В. М. Использование смолосодержащих отходов коксохимического производства в угольной шихте для коксования / В. М. Гуляев, А. Ю. Мельничук, В. А. Маховский, А. К. Бондаренко // Кокс и химия. – 1996. – № 10. – С. 6 - 8.
396. Журавлева, Н. В. Полициклические ароматические углеводороды в отходах коксохимического производства / Н. В. Журавлева // Кокс и химия. – 2007. – № 6. – С. 35 - 38.
397. Журавлева, Н. В. Комплексное изучение химического состава жидких отходов коксохимического производства / Н. В. Журавлева, А. С. Коршиков, А. С. Морозов // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: сб. докладов третьей Международной научно-практической конференции. – Новокузнецк: Сиб. гос. индустр. ун-т. – 2012. – С. 120 - 129.
398. Журавлева, Н. В. Изучение токсичности жидких отходов коксохимического производства / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокينا // Углекислотная химия и экология Кузбасса : тезисы II Всероссийского симпозиума. – Кемерово. – 2012. – С. 34.
399. Приказ № 511 «Об утверждении Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды» МПР России от 15 июня 2001 г., Москва, 2001 г. Режим доступа: <http://base.garant.ru/2158155/>
400. СП 2.1.7.1386-03. Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления. Режим доступа: http://www.ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/39/39761/index.php
401. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. Москва, 2006. Режим доступа: <http://www.gosthelp.ru/text/GN217204106Predelnodopust.html>
402. ФР.1.39.2007.03222. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний. Москва, «АКВАРОС», 2001. – 44 с.
403. ФР.1.39.2007.03223. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей. Москва, «АКВАРОС», 2001. – 48 с.

404. Салтанов, А. В. Разработка направлений утилизации и квалифицированного использования отходов коксохимического производства: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.07 / Салтанов Андрей Владимирович. – Новокузнецк, 2001. – 329 с.
405. Салтанов, А. В. Квалифицированное использование техногенных отходов в коксохимическом производстве / А. В. Салтанов // Кокс и химия. – 2002. – № 1. – С. 40 - 46.
406. Салтанов, А. В. Утилизация твердых отходов коксохимического производства / А. В. Салтанов, Ф. З. Хамидулин, Б. Ф. Пьянков, Г. Р. Гайниева // Кокс и химия. – 2001. – № 1. – С. 28 - 30.
- 407 Павлович, Л. Б. Кубовые остатки дистилляции флалевого ангидрида – сырье для получения порошковых красок. / Л. Б. Павлович, А. Д. Карбаинов, Н. М. Алексеева, П. А. Прудкай // Кокс и химия. – 1996. – № 1. – С. 23 - 25.
408. Стефаненко, В. Т. Экологическая безопасность коксохимических производств / В. Т. Стефаненко, М. В. Деменко // Кокс и химия. – 2011. – № 3. – С. 62 - 65.
409. Салтанов, А. В. Квалифицированное использование отходов химических цехов коксохимического производства / А. В. Салтанов, Л. Б. Павлович, А. Н. Патрушев, В. П. Зоткин // Кокс и химия. – 1999. – № 4. – С. 34 - 39.
410. Мурко, В. И. ВУТ – это просто и практично / В. И. Мурко, В. И. Федяев, А. П. Стариков, В. Г. Харитонов, В. Д. Снижко, В. Ю. Красноперов, В. И. Карпенюк // Сибирский уголь. – 2008. – №1. – С. 38 - 39.
411. Мурко, В. И. Результаты исследований по приготовлению и сжиганию суспензионного угольного топлива из антрацитовых углей Вьетнама / В. И. Мурко, В. И. Федяев, Мань Дак Фунг // Уголь. – 2007. – № 10. – С. 59 - 60.
412. Журавлева, Н. В. Вихревая технология сжигания суспензионного водоугольного топлива. Экологические аспекты / Н. В. Журавлева, В. И. Мурко, В. И. Федяев, Д. А. Дзюба, Ю. А. Сенчукова, А. Н. Заостровский // Экология и промышленность России. – 2009. – № 1. – С. 6 - 9.
413. Мурко, В. И. Результаты измерений вредных выбросов при сжигании суспензионного угольного топлива / В. И. Мурко, В. И. Федяев, Д. А. Дзюба, Н. В. Журавлева // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: сб. докладов Второй Международной научно-практической конференции. – Новокузнецк: Сиб. гос. индустр. ун-т. – 2008. – С. 54 - 60.
414. Мурко, В. И. Демонстрационная установка приготовления и сжигания водоуголь-

- ного топлива / В. И. Мурко, В. И. Федяев, С. А. Бровченко, Д. А. Дзюба // Уголь. – 2003. – № 6. – С. 53 - 54.
415. Суздорф, А. Р. Полициклические ароматические углеводороды: источники, профили и маршруты превращения / А. Р. Суздорф, С. В. Морозов, Л. И. Кузубова, Н. Н. Аншиц, А. Г. Аншиц // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – № 2. – С. 511 - 540.
416. Волынкина, Е. П. Использование отработанных автомобильных покрышек / Е. П. Волынкина, С. А. Кудашкина, А. В. Незамаев, Н. В. Журавлева // Экология и промышленность России. – 2001. – № 1. – С. 40 - 44.
417. Филиппов, С. П. Экспериментальное определение выбросов сажи и ПАУ котельными и домовыми печами / С. П. Филиппов, П. П. Павлов, А. В. Кейко, А. Г. Горшков, Л. И. Белых // Изв. РАН. Энергетика. – 2000. – С. 107 - 117.
418. Доклад о состоянии окружающей среды города Новокузнецка за 2012 год. Комитет охраны окружающей среды и природных ресурсов администрации города Новокузнецка. – Новокузнецк, 2012. – 88 с.
419. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – М.: Госкомгидромет СССР, 1991. – 695 с.
420. Павлов, В. Е. Снежный покров как индикатор загрязнения урбанизированной территории Алтайского края / В. Е. Павлов, И. А. Суторихин, И. В. Хвостов, Г. С. Зинченко // Оптика атмосферы и океана. – 2009. – Т. 22. – № 1. – С. 96 - 100.
421. Кантор, Л. И. Некоторые источники бенз(а)пирена, влияющие на его содержание в водном объекте (на примере р. Уфы) / Л. И. Кантор, Е. В. Шемагонова, Е. А. Кантор // Вода и экология. – 2002. – № 4. – С. 60 - 64.
422. Павлов, В. Е. Снежный покров как индикатор загрязнения урбанизированной территории Алтайского края / В. Е. Павлов, И. А. Суторихин, И. В. Хвостов, Г. С. Зинченко // Оптика атмосферы и океана. – 2009. – Т. 22. – № 1. – С. 96 - 100.
423. Рапута, В. Ф. Экспериментальные исследования и численный анализ процессов загрязнения снегового покрова в окрестностях крупной автомагистрали г. Новосибирска / В. Ф. Рапута, В. В. Коковкин, С. В. Морозов, В. В. Коковкин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – С. 63 - 70.
424. Артамонова, С. Ю. Минерально-геохимические индикатора техногенных источников аэрозольного загрязнения / С. Ю. Артамонова, А. С. Лапухов, Л. В. Мирошниченко

ко, Л. И. Разворотнева. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – № 15. – С. 643 - 652.

425. Журавлева, Н. В. Загрязнение снегового покрова полициклическими ароматическими углеводородами и токсичными элементами на примере г. Новокузнецка / Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов, Е. Р. Хабибулина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22. – № 5. – С. 445 - 454.

426. Хабибулина, Е. Р. Распределение полициклических ароматических углеводородов в снеговом покрове г. Новокузнецка / Е. Р. Хабибулина, Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина // Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения : тезисы III Конференции молодых ученых. – Кемерово. – 2014. – С. 44

427. ПНД Ф 14.1:2.4.70-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 1999. (издание 2012 г.). Режим доступа: <http://meganorm.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm>

428. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – М. : Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2009. – 23 с.

429. ПНД Ф 14.1:2.4.135-98. Методика выполнения измерения массовых концентраций металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в питьевой, природной, сточной водах и атмосферных осадках. – М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды. – 2008. – 27 с.

430. ПНД Ф 14.1:2.4.140-98. Методика выполнения измерения массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома в питьевых, природных и сточной водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS). – изд., 1998 г. – М. : Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 2007. – 30 с.

431. Нецветаева, О. Г. Химический состав и кислотность атмосферных осадков в Прибайкалье / О. Г. Нецветаева, Т. В. Ходжер, В. А. Оболкин, Н. А. Кобелева, Л. П. Голобо-

кова. И.В. Коровякова, М.П. Чубаров // Оптика атмосферы и океана. – 2000. – Т. 13. – № 6-7. – С. 618 - 621.

432. Каргин, И. Ф. Химический состав атмосферных осадков и содержание в них тяжелых металлов / И. Ф. Каргин, И. И. Игонов // Российский научный мир. – 2013. – №1. – С.49 - 55.

433. Журавлева, Н. В. Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове г. Новокузнецка. / Н. В. Журавлева, Т. А. Бобкова // Человек. Природа. Общество.: Сборник материалов I Межвузовской научно-практической конференции г. Новокузнецк. – 2004. – С. 78 - 85.

434. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения N 1 к ГН 2.1.5.1315-03. [Утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 сентября 2007 г. № 75].

435. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.2604-10. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://base.garant.ru/12175873>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)



Открытое акционерное общество
«ЗАПАДНО-СИБИРСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР»

"УТВЕРЖДАЮ"
 Генеральный директор
 ОАО «Западно-Сибирский
 испытательный центр»
 _____ А.Г. Завадкин
 "05" декабря 2016 г.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2,4,6-ТРИНИТРОТОЛУОЛА И ЕГО МЕТАБОЛИТОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ И ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

СТП ИЛ ОАО «ЗСИЦентр» №208-ЛД-2014

Первый заместитель генерального директора,
 начальник испытательной лаборатории

Т.Н. Воропаева

Ответственный исполнитель:

Заместитель генерального директора по научной
 и инновационной деятельности

Н.В. Журавлева

Начальник отдела хроматографии, экологии и
 нефтепродуктов

Р.Р. Потокينا

Инженер отдела хроматографии, экологии и
 нефтепродуктов

Е.Р. Хабибулина

Начальник отдела контроля качества

С.Н. Шушунова

1. Область применения

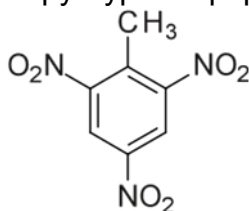
Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа поверхностных, сточных вод и твердых объектов с целью измерения массовой концентрации 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ).

Диапазон измерений массовой концентрации в поверхностных водах тринитротолуола составляет от 0,0002 мг/дм³ до 0,04 мг/дм³.

Диапазон измерений массовой концентрации в твердых объектах тринитротолуола составляет от 0,05 мг/кг до 0,2 мг/кг.

Характеристика вещества.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: C₇H₅N₃O₆. Молекулярная масса: 227,14.

Регистрационный номер CAS: 118-96-7.

Физико-химические свойства

ТНТ - бесцветные или желтоватые кристаллы, постепенно темнеющие на воздухе, плотность 1,654 г/см³, температура плавления (81-82) °С, температура кипения 240 °С (со взрывом). Трудно растворим в воде - 0,021% при 15 °С. Растворим в органических растворителях (этаноле, ацетоне, хлористом метиле). Растворимость в этаноле 1,6% при 22 °С.

Токсикологическая характеристика

ТНТ обладает общим характером токсического действия. Вызывает поражение печени и катаракту. Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль. Максимальная разовая предельно допустимая концентрация (ПДК) ТНТ в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м³. Среднесменная предельно допустимая концентрация (ПДК) ТНТ в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м³.

ТНТ относится к веществам второго класса опасности.

2. Характеристики погрешности измерений.

Методика обеспечивает выполнение измерений 2,4,6-тринитротолуола при доверительной вероятности 0,95 с погрешностью, не превышающей 25 %.

3. Нормативные ссылки

3.1. ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

3.2. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

3.3. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

3.4. ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

3.5. ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

3.6. ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

3.7. ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

3.8. ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия.

3.9. ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

3.10. ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия.

3.11. ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

3.12. ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

3.13. ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств.

3.14. ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

3.15. ГОСТ Р 12.1.019-2009. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

3.16. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности.

3.17. ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

Примечание. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

4. Сущность метода

Определение основано на извлечении 2,4,6-тринитротолуола из водных и твердых объектов экстракцией хлористым метиленом и концентрированием экстракта упариванием. Идентификацию 2,4,6-тринитротолуола осуществляют методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием с последующим определением содержания ТНТ по установленной градуировочной характеристике.

5. Средства измерения, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

5.1. Средства измерения.

5.1.1 Хромато-масс-спектрометр SCION SQ Select в комплекте:

– колонка хроматографическая кварцевая с фазой 5 % -дифенил-95 % - диметилсилоксан, длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мм, DB-5 MS фирмы «Agilent Technologies»;

– компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для управления хроматографом, сбора информации и обработки хроматограмм.

5.1.2 ГСО состава раствора 2,4,6-тринитротолуола в ацетонитриле ГСО 9116-2008 массовая концентрация 2,4,6-тринитротолуола, г/дм³ от 1,00 до 1,01.

5.1.3 Колбы мерные 25; 50; 100; 250; 500; 1000 см³ второго класса точности по ГОСТ 1770-74.

5.1.4 Пипетки на 0,5; 1,0; 5,0; 10 см³ второго класса точности по ГОСТ 24104-88.

5.1.5 Микрошприцы вместимостью 0,010; 0,050; 0,10; 0,25; 0,5 см³, например, фирмы «Hamilton».

5.1.6 Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-88.

5.2 Вспомогательное оборудование.

5.2.1 Стаканы В-1-50 ТХС по ГОСТ 25336.

5.2.2 Устройство для встряхивания емкостей с жидкостью любого типа, например, экстрактор ЭЛ-1 с делительной воронкой 1000 см³.

5.2.3 Флаконы, герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками, вместимостью 1,5-2,0 см³, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.

5.2.4 Холодильник двухкамерный бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2-10) °С и морозильной (18-24) °С.

5.2.5 Баня ультразвуковая, например, фирмы «Сапфир».

5.2.6 Воронки делительные ВД-3-1000 29/32 по ГОСТ 25336.

5.2.7 Шкаф сушильный с температурным режимом (100-200) °С.

5.3. Реактивы и материалы.

5.3.1 Бумага индикаторная универсальная, позволяющая измерять рН в диапазоне от 1 до 12 ед. рН с шагом 1 ед. рН, например, по ТУ 2642-008-11764404 или по ТУ 6-09-1181.

5.3.2 Вата медицинская хирургическая хлопковая по ГОСТ 5556.

5.3.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501 2 степени чистоты.

5.3.4 Хлористый метилен эталонный СТП ТУ СОМР 3-043-06.

5.3.5 Натрий гидроокись, ч. по ГОСТ 4328.

5.3.6 Натрий серноокислый (натрия сульфат) безводный, ч.д.а. по ГОСТ 4166.

5.3.7 Натрий хлористый (натрий хлорид), х.ч. по ГОСТ 4233.

5.3.8 Гелий сжатый по ТУ 51-940.

6. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия окружающей среды:

- температура окружающей среды (25±5) °С;
- влажность (65±15) %;
- напряжение питающей сети (220±22) В.

7. Требования охраны труда

7.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

7.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

7.3 Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

7.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

8. Требования к квалификации оператора

8.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или техника-химика, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

8.2. К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника-химика или лаборанта-химика, обученных методике подготовки пробы для хроматографического анализа.

9. Отбор и хранения проб

9.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861 в стеклянные герметично закупоривающиеся флаконы из темного стекла. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 1 дм³.

9.2 Отобранную пробу анализируют в течение суток, если такой возможности нет, то пробу хранят в холодильнике при температуре от 2 °С до 10 °С не более 3-х суток.

9.3 Отбор проб твердых объектов, осуществляется в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02 в стеклянные герметично закупоривающиеся флаконы из темного стекла. Масса отбираемой пробы должна быть не менее 100 г.

9.4 Отобранные пробы твердых объектов хранят в закрытых флаконах при температуре от 2 °С до 10 °С не более 14 дней.

9.5 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, дата и время отбора;
- шифр пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10. Подготовка к выполнению измерений

10.1 Согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения хромато-масс-спектрометра создают метод анализа с использованием абсолютной калибровки.

Рекомендуемые параметры газохроматографического анализа

Температура источника	270 °С
Температура испарителя	220 °С
Температура интерфейса	270 °С
Температура термостата колонок	
начальная	40 °С
конечная	270 °С

Выдержка при начальной температуре	1 мин
Выдержка при конечной температуре	5 мин
Скорость подъема температуры	10°С/мин
Расход газа носителя (гелия)	1 см ³ /мин
Объем хроматографируемой пробы	0,001 см ³

Рекомендуемые параметры масс-спектрометрического анализа

Ионизация	электронный удар
Диапазон масс	50-500 а.е.м.
Задержка на выход растворителя	4,5 мин

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Градуировочные растворы 2,4,6-тринитротолуола

Основной градуировочный раствор 2,4,6-тринитротолуола с массовой концентрацией 10 мг/см³ в хлористом метилене готовят весовым способом из веществ гарантированной чистоты или используют готовые аттестованные растворы (п. 6.1.2).

Промежуточный градуировочный раствор 2,4,6-тринитротолуола с массовой концентрацией 0,1 мг/см³ готовят путем разбавления основного градуировочного раствора хлористым метиленом. Для этого в мерную колбу на 25 см³, содержащую 15-20 см³ хлористого метилена микрошприцом вводят 0,250 см³ основного градуировочного раствора.

Основной и промежуточный градуировочные растворы хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с тефлоновыми прокладками, в морозильной камере холодильника при температуре минус (18 - 24) °С в герметично закрытой емкости не более 6 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Градуировочные растворы 2,4,6 – тринитротолуола с массовой концентрацией $C_1=0,0001$ мг/см³; $C_2=0,0010$ мг/см³; $C_3=0,0050$ мг/см³; $C_4=0,0100$ мг/см³; $C_5=0,0200$ мг/см³ готовят путем разбавления промежуточного градуировочного раствора 2,4,6-тринитротолуола в хлористом метилене.

Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов – во флакон вместимостью 1,5-2,0 см³ помещают 1 см³ хлористого метилена, затем микрошприцом отбирают из этого флакона хлористый метилен в объеме равном объему промежуточного раствора, который будет добавляться в этот флакон (для приготовления градуировочных растворов: C_1 объем промежуточного раствора = 0,001 см³; C_2 объем промежуточного раствора = 0,01 см³; C_3 объем промежуточного раствора = 0,05 см³; C_4 объем промежуточного раствора = 0,1 см³; C_5 объем промежуточного раствора = 0,2 см³).

Градуировочные растворы хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с тефлоновыми прокладками, в морозильной камере холодильника при температуре минус (18 - 24) °С в герметично закрытой емкости не более 1 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.2.2 Раствор хлороводородной кислоты (соляной кислоты) молярной концентрации 6 моль/дм³

В мензурку вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ дистиллированной воды и медленно при перемешивании добавляют 50 см³ концентрированной хлороводородной кислоты.

Срок хранения раствора - 1 год при комнатной температуре.

10.2.3 Раствор гидроокиси натрия молярной концентрации 10 моль/дм³

В мензурку вместимостью 100 см³, содержащую (50 - 60) см³ дистиллированной воды, добавляют при перемешивании (40 ± 1) г гидроокиси натрия. После остывания доводят объем раствора до 100 см³ дистиллированной водой.

Срок хранения раствора - 3 месяца при комнатной температуре.

10.3 Градуировочную характеристику устанавливают с помощью программного обеспечения хромато-масс-спектрометра

Каждый градуировочный раствор хроматографируют не менее двух раз при условиях, указанных в п. 10.1, рассчитывая среднее значение площади пика для пяти градуировочных растворов. В хроматограф вводят градуировочные растворы в порядке возрастания массовых концентраций определяемого вещества. С помощью управляющей программы прибора регистрируют масс-хроматограммы, фиксируют время удерживания и измеряют площади пиков основного иона определяемого вещества (таблица 1). Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы строится градуировочный график (с использованием метода наименьших квадратов). По оси абсцисс откладывается массовая концентрация 2,4,6-тринитротолуола (C_i) в градуировочном растворе, а по оси ординат усредненные площади пиков (S_i). Получают градуировочный график и относительный градуировочный коэффициент A_i , который используют при обработке результатов измерений.

Таблица 1 – Масс-спектрометрические характеристики 2,4,6-тринитротолуола.

Наименование органического соединения	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
2,4,6-тринитротолуол	210	89, 63

Градуировку хроматографа проводят не реже 1 раза в 6 месяцев, а также при смене хроматографической колонки, после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования, времени удерживания и/или нестабильность градуировочной характеристики (10.4).

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности градуировочных характеристик проводят перед выполнением измерений серии проб по результатам хроматографирования одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение массовой концентрации отличается от аттестованного значения не более чем на 20 %, а время удерживания 2,4,6-тринитротолуола в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 20 с.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная зависимость нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием не менее 2-х других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При превышении норматива стабильности градуировочной характеристики хотя бы для одного из растворов, строят новый градуировочный график.

10.5 Установление поправочных коэффициентов

Образцы воды и твердых объектов для установления поправочных коэффициентов, учитывающих потери при пробоподготовке готовят добавлением аттестованных растворов с массовыми концентрациями 2,4,6-тринитротолуола соответствующими

нижней границе, верхней границе и середине диапазона измерений, в дистиллированную воду и в почву, с содержанием ТНТ ниже предела обнаружения по данной методике. Поправочные коэффициенты устанавливаются для каждого типа пробоподготовки (п. 12.3.1 и 12.3.2).

Приготовленные образцы подвергают процедуре пробоподготовки. Полученные экстракты хроматографируют и определяют массовую концентрацию вещества в образце (X_i). Затем вычисляют поправочный коэффициент K_{pi} , учитывающий потери при пробоподготовке, как отношение измеренного значения массовой концентрации ТНТ в образце, подвергнутом процедуре пробоподготовки, к аттестованному значению массовой концентрации вещества в образце по формуле:

$$K_{pi} = \frac{X_i}{C_{pi}},$$

где:

X_i - измеренное значение массовой концентрации определяемого вещества в i -ом образце, мг/дм³;

C_{pi} - аттестованное значение массовой концентрации определяемого вещества в i -ом образце, мг/дм³.

Для каждой выбранной точки диапазона измерений используют не менее 10 образцов с одинаковой массовой концентрацией и рассчитывают K_{pi} для каждого выбранного результата. Поправочный коэффициент K_{picp} , учитывающий потери при пробоподготовке, для всего диапазона измерений рассчитывают как среднее арифметическое значение полученных коэффициентов K_{pi} . Поправочный коэффициент обязательно устанавливают при внедрении методики и используют при обработке результатов измерений (п. 13).

Поправочный коэффициент (K_{pi}) проверяют при смене оператора, осуществляющего пробоподготовку, путем анализа образцов для контроля в соответствии с п. 15.2. При получении удовлетворительных результатов контроля используют ранее установленный K_{picp} . В случае получения отрицательных результатов контроля K_{picp} устанавливают заново.

11. Выполнение измерений

При проведении измерений массовой концентрации ТНТ выполняют следующие операции:

11.1 Подготовка оборудования

Хроматографическую систему выводят на режим в соответствии с условиями, указанными в п. 10.1. Компьютер устанавливают в режим измерения массовых концентраций для метода абсолютной градуировки с использованием определенных при градуировке градуировочных коэффициентов (п. 10.3).

11.2 Подготовка реактивов

11.2.1 Проверка чистоты хлористого метилена.

Проверку чистоты каждой новой партии хлористого метилена осуществляют с помощью хроматографа. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают 75 см³ хлористого метилена и упаривают до объема 1 см³ в токе воздуха. Остаток экстракта количественно переливают во флакон вместимостью 2 см³ и герметично закрывают.

Полученный экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы. Хлористый метилен считают пригодным при отсутствии на хроматограмме пиков, мешающих определению ТНТ.

11.2.2 Проверка чистоты сульфата натрия

Проверку чистоты каждой новой партии сульфата натрия осуществляют с помощью хроматографа. Для этого 75 см³ хлористого метилена пропускают через коническую воронку с безводным натрием серноокислым (слой 3 - 4 см), на дно конусной части воронки следует положить немного ваты, и упаривают до объема приблизительно 1 см³ в токе воздуха. Остаток экстракта количественно переливают во флакон вместимостью 2 см³ и герметично закрывают.

Полученный экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы. Сульфат натрия считают пригодным при отсутствии на хроматограмме пиков, мешающих определению ТНТ.

11.3 Подготовка пробы

11.3.1 Подготовка пробы воды

Анализ поверхностных вод проводится следующим образом: отмеряют мензуркой 500 см³ пробы воды. С помощью индикаторной бумаги измеряют рН. В том случае, если значение рН выходит за диапазон (9-10) ед. рН, то при перемешивании добавляют по каплям раствор гидроксида натрия (п. 10.2.3) и доводят рН до нужного значения. Затем содержимое мензурки переносят в делительную воронку вместимостью 1 дм³, добавляют 75 см³ хлористого метилена и проводят экстракцию с помощью экстрактора со скоростью (60 - 80) встряхиваний в минуту в течение 10 мин. Затем делительную воронку оставляют в покое на (10 - 15) минут до полного разделения слоев. Далее экстракт хлористого метилена собирают в химический стакан вместимостью 150 см³. Сливают воду. Затем делительную воронку обмывают небольшим количеством хлористого метилена, смыв добавляют к экстракту.

В случае анализа очень загрязненных проб, экстракт хлористого метилена часто плохо отделяется от воды и представляет собой мутную суспензию с большим количеством воды. К такому экстракту добавляют при перемешивании небольшими порциями сульфат натрия до полного осветления экстракта.

Далее экстракт пропускают через коническую воронку с безводным сульфатом натрия (слой 3 - 4 см), на дно конусной части воронки следует положить немного ваты. Осушенный экстракт собирают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³. Затем экстракт упаривают в токе воздуха до объема приблизительно 5 - 10 см³. Остаток экстракта переливают в пробирку и продолжают упаривать до 1,0 см³. Остаток экстракта количественно переливают во флакон вместимостью 2 см³ и герметично закрывают.

11.3.2 Подготовка пробы твердых объектов

11.3.2.1 Отобранную пробу (без предварительного подсушивания) высыплют на бумагу и удаляют механические включения, затем растирают, при необходимости, в фарфоровой ступке и перемешивают. Далее пробу рассыпают на другом листе бумаги или кальки ровным слоем и делят по диагонали на четыре треугольника (метод квартования), из которых два противоположных удаляют, а из двух оставшихся образуют усредненную пробу, из которой отбирают образцы для хроматографического анализа и для определения влажности.

11.3.2.2 Определение влажности проводят в соответствии с ГОСТ 26713. Навеску пробы 15 - 20 г помещают в фарфоровую чашку и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105 - 110 °С в течение 5 часов. Затем чашку с навеской вынимают, охлаждают на воздухе в течение 30 мин и взвешивают. Каждое последующее взвешивание проводят после высушивания в течение 30 мин и охлаждения чашки на воздухе в течение 30 мин. Измерение считается законченным, если разность 2-х последующих взвешиваний не превышает 0,1 г (значение влажности образца используют при расчетах массовой концентрации ТНТ в твердых объектах).

11.3.2.3 Взвешивают 10 г пробы твердого объекта, помещают в стакан вместимостью 150 см³, добавляют 35 см³ хлористого метилена и помещают в ультразвуковую ванну на 30 мин. Затем экстракт сушат, пропуская через слой серноокислого натрия.

Далее экстракт упаривают до 1 см³ и переносят во флакон вместимостью 2 см³ и герметично закрывают.

11.4. Проведение измерений

Подготовленные экстракты хроматографируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения анализа экстракты хранят в герметично закрытой посуде в морозильнике при температуре минус (12 - 24) °С не более 7 суток.

Экстракты, хранившиеся в морозильнике, перед анализом выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Качественный анализ ТНТ в пробах неизвестного состава проводят в режиме полного сканирования, сравнивая масс-спектры всех хроматографических пиков с библиотечными. Если масс-спектр неизвестного компонента имеет коэффициент совпадения с одним из библиотечных спектров от 705 и выше, компонент идентифицируют как соединение в библиотеке масс-спектров.

Количественный анализ осуществляют в режиме селективного детектирования. Проводят идентификацию, соблюдая следующие правила:

- относительная интенсивность трех характеристических ионов (основного и двух подтверждающих) на масс-хроматограмме не должна отличаться более чем на 30% от относительной интенсивности этих ионов в справочном масс-спектре;
- время удерживания не должно отличаться от установленного при градуировке более чем на 20 с.

На масс-хроматограмме измеряют площадь пика основного иона. Результат измерения обрабатывают в соответствии с п. 12.

В случае, когда массовая концентрация ТНТ в экстракте выше, чем максимальная массовая концентрация градуировочной характеристики, экстракт следует разбавить хлористым метилом и провести измерение массовой концентрации разбавленного экстракта. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

ТНТ идентифицируют по абсолютным временам удерживания в соответствии с градуировкой (п. 10.3). В случае, когда массовая концентрация определяемого ТНТ в экстракте выше, чем максимальная массовая концентрация градуировочной характеристики, экстракт следует разбавить ацетонитрилом и провести измерение массовой концентрации разбавленного экстракта. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

12. Обработка результатов измерений

12.1 Обработку результатов измерений массовой концентрации ТНТ в воде выполняют с помощью компьютера в соответствии с градуировочной характеристикой с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке по формуле:

$$X_i = \frac{S_i \cdot V_3}{A_i \cdot K_{\text{пир}} \cdot V_a},$$

где:

X_i - содержание ТНТ в пробе, мг/дм³;

S_i - площадь пика в анализируемом экстракте, мВ×с;

V_3 - объем экстракта, см³;

A_i - относительный градуировочный коэффициент, мВ×с×см³/мг;

V_a - объем анализируемой пробы воды, дм³;

$K_{\text{пир}}$ - поправочный коэффициент, учитывающий потери ТНТ при пробоподготовке.

12.2 Обработку результатов измерений массовой концентрации ТНТ в твердых объектах выполняют с помощью компьютера в соответствии с градуировочной характеристикой с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке по формуле:

$$X = \frac{S_x \times V_x \times 100}{A \times K_n \times M \times (100 - W)} \times 1000$$

где:

X - содержание ТНТ в пробе, мг/кг;

S_к - площадь пика в анализируемом экстракте, мВ×с;

V_э - объем экстракта, см³;

A_i - относительный градуировочный коэффициент, мВ×с×см³/мг;

M - масса образца, отобранного для анализа, г;

W - влажность образца, %;

K_{пiср} - поправочный коэффициент, учитывающий потери ТНТ при пробопод-готовке.

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100,$$

где:

m₁ - масса чашки с навеской до высушивания, г;

m₂ - масса чашки с навеской после высушивания, г;

m₃ - масса чашки, г.

13. Оформление результатов измерений

13.1 Результаты количественного анализа воды в протоколах анализов представляют в виде:

$$X_1 \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, (P = 0,95),$$

где Δ - значение характеристики погрешности, которое рассчитывают по формуле

$$\Delta = \delta \times 0,01 \times X$$

где δ - значение показателя точности (25%).

Результат измерений, представляет собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

13.2 Результаты количественного анализа твердых объектов в протоколах анализов представляют в виде:

$$X_1 \pm \Delta, \text{ мг/кг}, (P = 0,95),$$

где

Δ - значение характеристики погрешности, которое рассчитывают по формуле;

δ - значение показателя точности (25%).

Результат измерений, представляет собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Статистическая обработка результатов распределения элементов в золошлаковых отходах

Расчет коэффициента линейной корреляции Пирсона выполнялся по формуле [222]:

$$r_{xy} = \frac{\text{cov}(x, y)}{s_x s_y},$$

где $\text{cov}(x, y) = \frac{1}{n-1} \sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$ - выборочный коэффициент ковариации;

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2}, \quad s_y = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i (y_i - \bar{y})^2}, \quad \text{- выборочные средние квадратических отклонений};$$

x_i, y_i - числовые значения рассматриваемых переменных,

n - объем выборки.

№ пробы	Содержание углерода (x_i)	Содержание диоксида кремния (y_i)	$x_i - \bar{x}$	$y_i - \bar{y}$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	3,4	59,78	-30,1	25,45	-766,3010934	906,4591477	647,8144848
2	5,80	51,68	-27,7	17,35	-480,7853874	767,7033397	301,0988448
3	82,0	6,36	48,5	-27,97	-1356,22966	2351,526436	782,1978368
4	14,6	55,49	-18,9	21,16	-400,12345	357,4920437	447,8387088
5	45,2	33,16	11,7	-1,17	-13,65454821	136,7154917	1,36375684
6	46,5	34,37	13,0	0,04	0,548285188	168,8060957	0,00178084
7	37,8	29,46	4,3	-4,87	-20,89522621	18,42589965	23,69547684
8	38,2	41,36	4,7	7,03	32,99887979	22,01993165	49,45183684
9	13,36	51,97	-20,1	17,64	-355,4455188	405,9201445	311,2472208
10	58,33	18,06	24,8	-16,27	-403,8081162	616,1584921	264,6413168
11	16,50	48,95	-17,0	14,62	-248,6864816	289,2536957	213,8087328
12	6,15	4,39	-27,4	-29,94	819,022166	748,4306177	896,2718688
13	41,1	24,11	7,6	-10,22	-77,68123321	57,79861445	104,4034368
14	23,89	42,51	-9,6	8,18	-78,69198121	92,49553685	66,94839684
15	36,40	13,10	2,9	-21,23	-61,40226061	8,366787652	450,6194928
16	69,61	9,20	36,1	-25,13	-907,1774046	1303,393394	631,4063328
17	75,23	6,40	41,7	-27,93	-1165,218753	1740,770344	779,9620128
18	51,89	23,97	18,4	-10,36	-190,4026728	337,9177769	107,2840208
19	51,15	19,08	17,6	-15,25	-269,0099214	311,2592177	232,4954048
20	12,00	37,76	-21,5	3,43	-73,81790421	462,5708357	11,77999684
21	31,23	36,25	-2,3	1,92	-4,377733612	5,186824052	3,69485284
22	33,49	38,73	0,0	4,40	-0,076862412	0,000304852	19,37936484
23	41,73	29,52	8,2	-4,81	-39,53232781	67,61016405	23,11494084
24	37,57	27,80	4,1	-6,53	-26,51944861	16,50423125	42,61217284
25	29,98	40,05	-3,5	5,72	-20,18483161	12,44297405	32,74357284
26	38,78	36,04	5,3	1,71	9,027642988	27,79967805	2,93162884
27	20,75	40,35	-12,8	6,02	-76,82797561	162,7527857	36,26689284
28	19,27	42,44	-14,2	8,11	-115,497123	202,7052673	65,80778884
29	38,99	35,47	5,5	1,14	6,262157188	30,05824485	1,30462084
30	33,89	33,40	0,4	-0,93	-0,354920612	0,146336852	0,86081284

31	20,89	46,91	-12,6	12,58	-158,7554052	159,2002969	158,3117568
32	40,08	26,92	6,6	-7,41	-48,68806181	43,19828205	54,87550084
33	19,53	51,34	-14,0	17,01	-237,787345	195,3693881	289,4149488
34	34,45	40,28	0,9	5,95	5,610186588	0,888381652	35,42868484
35	50,53	27,00	17,0	-7,33	-124,7377686	289,7668681	53,69665284
36	50,00	25,34	16,5	-8,99	-148,231651	272,0038757	80,78054884
37	50,89	16,45	17,4	-17,88	-310,7615736	302,1526969	319,6157328
38	16,50	50,65	-17,0	16,32	-277,5991636	289,2536957	266,4142128
39	10,70	42,31	-22,8	7,98	-182,0537072	520,1802317	63,71551684
40	33,67	35,28	0,2	0,95	0,154770588	0,026419252	0,90668484
41	19,07	46,20	-14,4	11,87	-171,4044126	208,4402513	140,9491328
42	61,10	18,94	27,6	-15,39	-424,588487	761,3482637	236,7843888
43	36,09	32,15	2,6	-2,18	-5,624255612	6,669512852	4,74281284
44	38,86	28,99	5,4	-5,34	-28,57078801	28,64968445	28,49210884
45	11,55	49,35	-22,0	15,02	-329,8493556	482,1300497	225,6664928
46	33,55	36,06	0,0	1,73	0,073687788	0,001809652	3,00051684
47	18,90	48,10	-14,6	13,77	-201,1768606	213,3778877	189,6734928
48	37,29	35,12	3,8	0,79	2,996528188	14,30760885	0,62758084
49	25,83	33,20	-7,7	-1,13	8,658639388	58,94339205	1,27193284
50	45,39	26,40	11,9	-7,93	-94,20240061	141,1947569	62,85001284
51	29,63	42,14	-3,9	7,81	-30,29149301	15,03469605	61,03046884
52	39,27	30,99	5,8	-3,34	-19,23420601	33,20686725	11,14090884
53	29,20	36,93	-4,3	2,60	-11,20887241	18,55421165	6,77144484
54	51,72	12,78	18,2	-21,55	-392,4401694	331,6966133	464,3076848
55	36,54	33,86	3,0	-0,47	-1,418622212	9,196298852	0,21883684
56	13,15	45,41	-20,4	11,08	-225,6054432	414,4261777	122,8151568
57	16,57	52,95	-16,9	18,62	-315,4127676	286,8775513	346,7863328
58	28,95	35,90	-4,6	1,57	-7,165238612	20,77044165	2,47181284
59	22,24	46,18	-11,3	11,85	-133,5441894	126,9556549	140,4746448
Σ						-10147,70213	16872,51252
Коэффициент корреляции (r)		-0,78412					

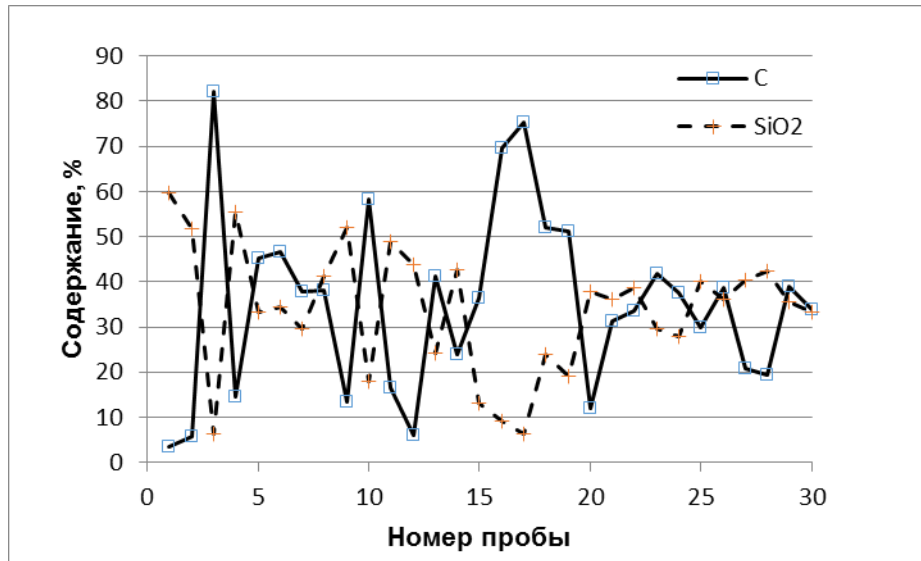


Рисунок 1 – Содержание углерода и диоксида кремния в валовой форме в золошлаковых отходах для серии проб. —■— содержание углерода, - - - диоксид кремния

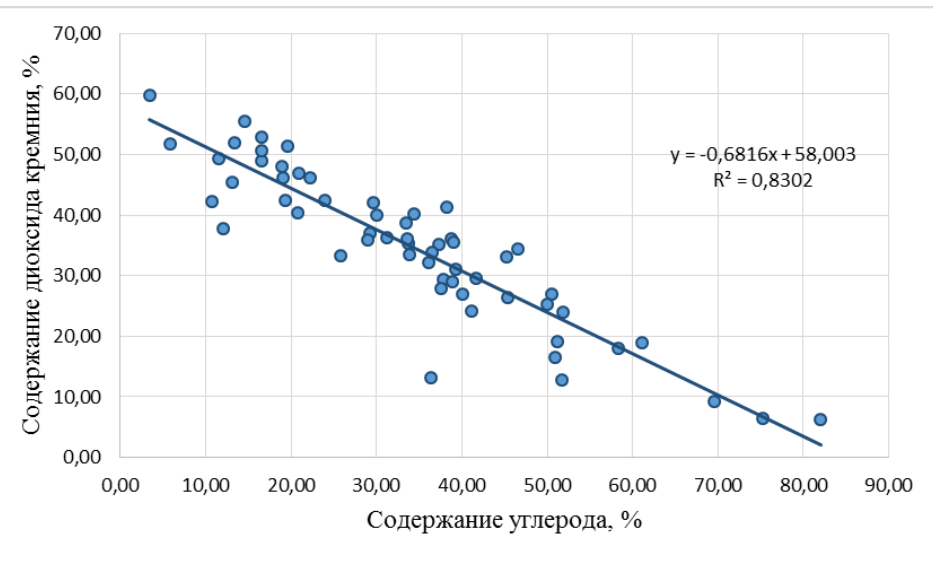


Рисунок 2 – Зависимость содержания углерода и диоксида кремния в валовой форме в золошлаковых отходах для серии проб (n=59)

Таблица 2 – Расчет коэффициента корреляции между валовыми и подвижными формами свинца в золошлаковых отходах

№ пробы	Валовое содержание свинца (x_i)	Содержание подвижной формы свинца (y_i)	$x_i - \bar{x}$	$y_i - \bar{y}$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	26,00	18,00	-16,53	-0,70	11,574017	273,3834072	0,49
2	48,0	28,4	5,47	9,70	53,017193	29,87376718	94,09
3	8,00	4,00	-34,53	-14,70	507,654357	1192,618567	216,09
4	92,0	85,0	49,47	66,30	3279,575247	2446,854487	4395,69
5	69,0	50,0	26,47	31,30	828,376097	700,4327472	979,69
6	25,0	18,0	-17,53	-0,70	12,274017	307,4520272	0,49
7	169,0	82,0	126,47	63,30	8005,278177	15993,57075	4006,89
8	22,4	4,2	-20,13	-14,50	291,947495	405,3904392	210,25
9	28,40	12,00	-14,13	-6,70	94,699877	199,7787192	44,89
10	22,40	10,00	-20,13	-8,70	175,168497	405,3904392	75,69
11	16,0	6,20	-26,53	-12,50	331,678875	704,0696072	156,25
12	44,80	26,00	2,27	7,30	16,539537	5,133351176	53,29
13	27,4	10,00	-15,13	-8,70	131,668497	229,0473392	75,69
14	80,00	15,00	37,47	-3,70	-138,623053	1403,677927	13,69
15	20,00	12,00	-22,53	-6,70	150,979877	507,7951272	44,89
16	20,00	9,00	-22,53	-9,70	218,582807	507,7951272	94,09
17	69,00	10,00	26,47	-8,70	-230,251503	700,4327472	75,69
18	63,00	4,90	20,47	-13,80	-282,426522	418,8444672	190,44
19	20,00	10,00	-22,53	-8,70	196,048497	507,7951272	75,69
20	49,00	18,00	6,47	-0,70	-4,525983	41,80514718	0,49
21	248,00	105,00	205,47	86,30	17731,68905	42216,14977	7447,69
22	8,00	4,00	-34,53	-14,70	507,654357	1192,618567	216,09
23	48,00	21,00	5,47	2,30	12,571087	29,87376718	5,29
24	70,00	32,00	27,47	13,30	365,293677	754,3641272	176,89
25	20,00	8,00	-22,53	-10,70	241,117117	507,7951272	114,49
26	48,00	20,00	5,47	1,30	7,105397	29,87376718	1,69
27	8,00	4,00	-34,53	-14,70	507,654357	1192,618567	216,09
28	8,00	4,00	-34,53	-14,70	507,654357	1192,618567	216,09

29	26,00	8,00	-16,53	-10,70	176,917117	273,3834072	114,49
30	8,00	4,00	-34,53	-14,70	507,654357	1192,618567	216,09
31	11,00	6,00	-31,53	-12,70	400,485737	994,4127072	161,29
32	310,00	100,00	267,47	81,30	21744,9606	71537,89533	6609,69
33	12,00	6,00	-30,53	-12,70	387,785737	932,3440872	161,29
34	10,00	4,00	-32,53	-14,70	478,254357	1058,481327	216,09
35	8,00	4,00	-34,53	-14,70	507,654357	1192,618567	216,09
36	18,00	7,00	-24,53	-11,70	287,051427	601,9323672	136,89
37	49,00	25,00	6,47	6,30	40,733847	41,80514718	39,69
38	66,00	32,00	23,47	13,30	312,093677	550,6386072	176,89
39	8,00	4,00	-34,53	-14,70	507,654357	1192,618567	216,09
40	21,00	10,00	-21,53	-8,70	187,348497	463,7265072	75,69
41	52,00	27,00	9,47	8,30	78,565227	89,59928718	68,89
42	8,00	6,00	-34,53	-12,70	438,585737	1192,618567	161,29
43	34,00	18,00	-8,53	-0,70	5,974017	72,83444718	0,49
44	12,00	5,00	-30,53	-13,70	418,320047	932,3440872	187,69
45	22,00	7,00	-20,53	-11,70	240,251427	421,6578872	136,89
46	12,00	6,00	-30,53	-12,70	387,785737	932,3440872	161,29
47	26,000	13,00	-16,53	-5,70	94,245567	273,3834072	32,49
48	6,00	3,00	-36,53	-15,70	573,588667	1334,755807	246,49
49	17,70	5,20	-24,83	-13,50	335,263185	616,7429532	182,25
50	32,15	4,40	-10,38	-14,30	148,495633	107,8338942	204,49
51	23,00	18,40	-19,53	-0,30	5,860293	381,5892672	0,09
Σ					61795,505	160485,2325	28921,42
Коэффициент корреляции (r)		0,907046479					

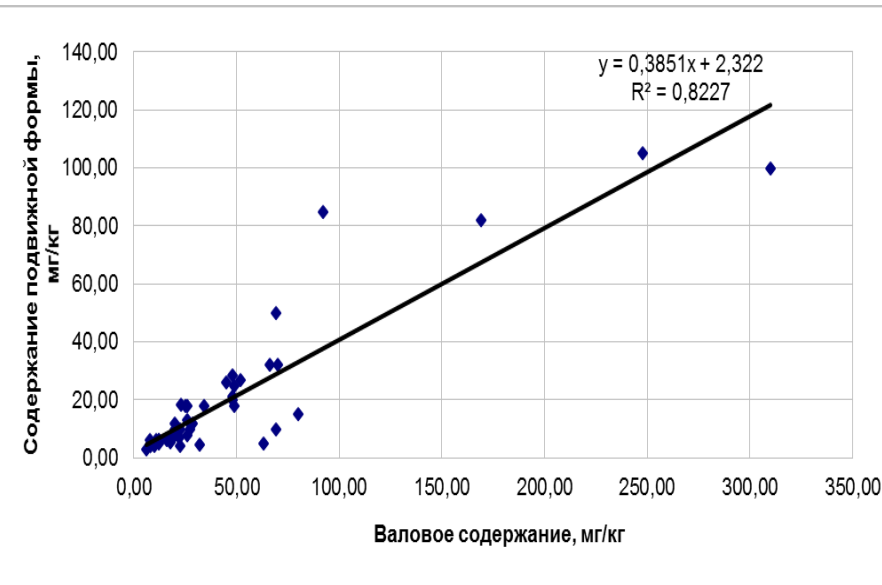
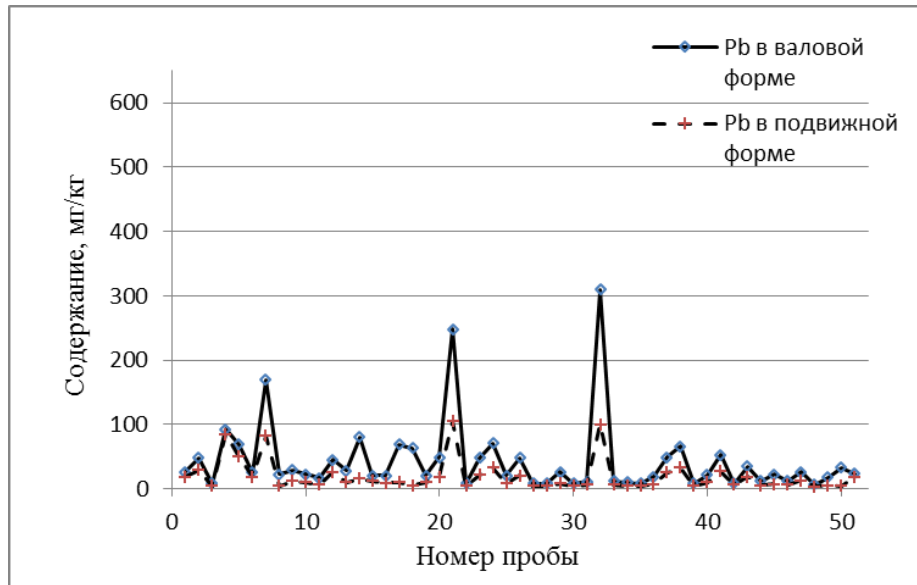


Рисунок 3 – Содержание свинца в валовой и подвижной формах в золошлаковых отходах для серии проб. —●— валовое содержание, - + - подвижная форма

Рисунок 4 – Зависимость содержания свинца в подвижной и валовой формах в золошлаковых отходах для серии проб (n=51)

Таблица 3 – Расчет коэффициента корреляции между подвижными формами цинка и фтора в золошлаковых отходах

№ про-бы	Содержание фтора (x_i)	Содержание цинка (y_i)	$x_i - \bar{x}$	$y_i - \bar{y}$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	1,8	12	-3,081087	-1,06739	3,288721453	9,493097102	1,139321412
2	4,68	17	-0,201087	3,93261	-0,790796747	0,040435982	15,46542141
3	0,66	4	-4,221087	-9,06739	38,27424205	17,81757546	82,21756141
4	4,05	35	-0,831087	21,93261	-18,22790705	0,690705602	481,0393814
5	2,93	6,9	-1,951087	-6,16739	12,03311445	3,806740482	38,03669941
6	10,45	25	5,568913	11,93261	66,45166695	31,012792	142,3871814
7	1,8	4	-3,081087	-9,06739	27,93741745	9,493097102	82,21756141
8	1,08	10,4	-3,801087	-2,66739	10,13898145	14,44826238	7,114969412
9	5,9	4	1,018913	-9,06739	-9,238881547	1,038183702	82,21756141
10	3,08	12	-1,801087	-1,06739	1,922462253	3,243914382	1,139321412
11	2,3	10	-2,581087	-3,06739	7,917200453	6,662010102	9,408881412
12	0,95	20	-3,931087	6,93261	-27,25269305	15,453445	48,06108141
13	2,75	4	-2,131087	-9,06739	19,32339695	4,541531802	82,21756141
14	7	4	2,118913	-9,06739	-19,21301055	4,489792302	82,21756141
15	0,95	4	-3,931087	-9,06739	35,64469895	15,453445	82,21756141
16	2,45	4	-2,431087	-9,06739	22,04361395	5,910184002	82,21756141
17	3,8	18	-1,081087	4,93261	-5,332580547	1,168749102	24,33064141
18	0,95	4	-3,931087	-9,06739	35,64469895	15,453445	82,21756141
19	4,88	21	-0,001087	7,93261	-0,008622747	1,18157E-06	62,92630141
20	6,9	10	2,018913	-3,06739	-6,192793547	4,076009702	9,408881412
21	40,53	48	35,648913	34,93261	1245,309575	1270,844998	1220,287241
22	5,75	4	0,868913	-9,06739	-7,878773047	0,755009802	82,21756141
23	3,25	4	-1,631087	-9,06739	14,78970195	2,660444802	82,21756141
24	1,55	4	-3,331087	-9,06739	30,20426495	11,0961406	82,21756141
25	6	4	1,118913	-9,06739	-10,14562055	1,251966302	82,21756141
26	8,25	4	3,368913	-9,06739	-30,54724805	11,3495748	82,21756141
27	1,45	4	-3,431087	-9,06739	31,11100395	11,772358	82,21756141
28	1,4	4	-3,481087	-9,06739	31,56437345	12,1179667	82,21756141
29	2,13	6	-2,751087	-7,06739	19,44300475	7,568479682	49,94800141
30	2	6	-2,881087	-7,06739	20,36176545	8,300662302	49,94800141

31	2,6	6	-2,281087	-7,06739	16,12133145	5,203357902	49,94800141
32	3,3	16	-1,581087	2,93261	-4,636711547	2,499836102	8,600201412
33	4,9	6	0,018913	-7,06739	-0,133665547	0,000357702	49,94800141
34	6	37	1,118913	23,93261	26,77850845	1,251966302	572,7698214
35	1,95	4	-2,931087	-9,06739	26,57730895	8,591271002	82,21756141
36	1,15	6	-3,731087	-7,06739	26,36904695	13,9210102	49,94800141
37	1,65	49	-3,231087	35,93261	-116,101389	10,4399232	1291,152461
38	14,1	42	9,218913	28,93261	266,7272145	84,9883569	837,0959214
39	13,45	40	8,568913	26,93261	230,783192	73,42627	725,3654814
40	7,55	8	2,668913	-5,06739	-13,52442305	7,123096602	25,67844141
41	10,95	42	6,068913	28,93261	175,589493	36,831705	837,0959214
42	3,38	6,8	-1,501087	-6,26739	9,407897653	2,253262182	39,28017741
43	3,23	6	-1,651087	-7,06739	11,66887575	2,726088282	49,94800141
44	2	6	-2,881087	-7,06739	20,36176545	8,300662302	49,94800141
45	2,85	5	-2,031087	-8,06739	16,38557095	4,125314402	65,08278141
46	3,8	4	-1,081087	-9,06739	9,802637453	1,168749102	82,21756141
Σ					2240,75163	1764,862246	8210,201087
Коэффициент корреляции (r)		0,588655787					

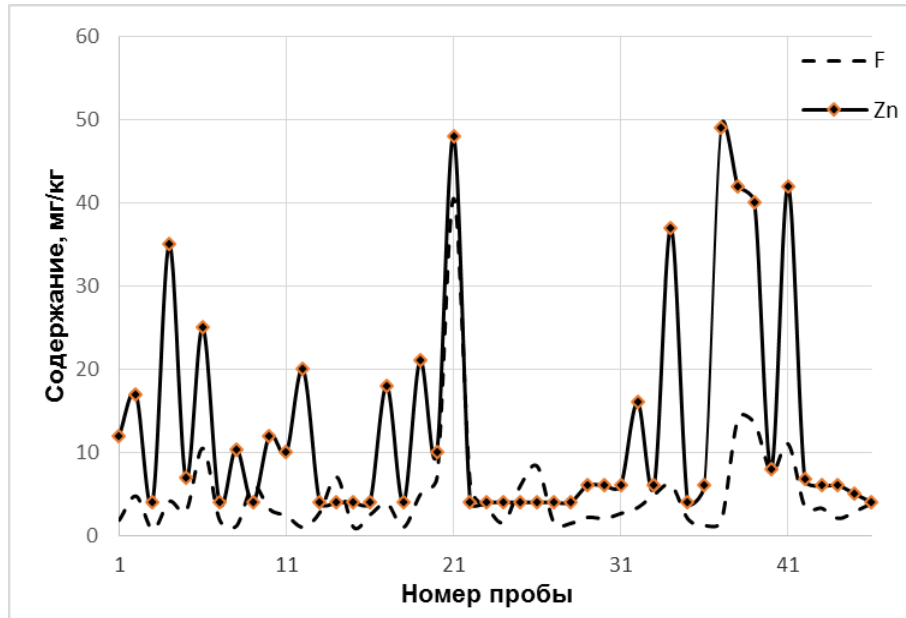


Рисунок 5 – Содержание фтора и цинка в подвижной форме в золошлаковых отходах для серии проб. --- содержание фтора, —●— содержание цинка

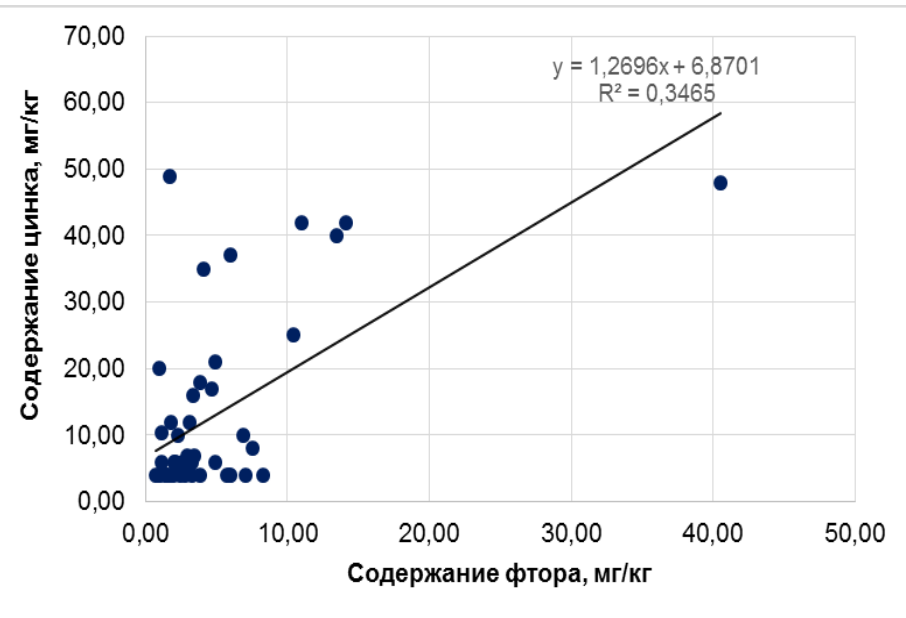


Рисунок 6 – Зависимость содержания цинка и фтора в подвижной форме в золошлаковых отходах для серии проб (n=46)

Таблица 4 – Расчет коэффициента корреляции между подвижными формами никеля и кобальта в золошлаковых отходах

№ про-бы	Содержание никеля (x_i)	Содержание кобальта (y_i)	$x_i - \bar{x}$	$y_i - \bar{y}$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	24	0,08	9,437	-0,03283	-0,30981671	89,056969	0,001077809
2	19	0,1	4,437	-0,01283	-0,05692671	19,686969	0,000164609
3	6,4	0,08	-8,163	-0,03283	0,26799129	66,634569	0,001077809
4	29	0,12	14,437	0,00717	0,10351329	208,426969	5,14089E-05
5	24	0,11	9,437	-0,00283	-0,02670671	89,056969	8,0089E-06
6	16	0,1	1,437	-0,01283	-0,01843671	2,064969	0,000164609
7	4	0,08	-10,563	-0,03283	0,34678329	111,576969	0,001077809
8	4	0,08	-10,563	-0,03283	0,34678329	111,576969	0,001077809
9	12	0,1	-2,563	-0,01283	0,03288329	6,568969	0,000164609
10	11	0,08	-3,563	-0,03283	0,11697329	12,694969	0,001077809
11	10	0,1	-4,563	-0,01283	0,05854329	20,820969	0,000164609
12	8	0,08	-6,563	-0,03283	0,21546329	43,072969	0,001077809
13	12	0,08	-2,563	-0,03283	0,08414329	6,568969	0,001077809
14	100	0,8	85,437	0,68717	58,70974329	7299,480969	0,472202609
15	6	0,08	-8,563	-0,03283	0,28112329	73,324969	0,001077809
16	6	0,08	-8,563	-0,03283	0,28112329	73,324969	0,001077809
17	8	0,08	-6,563	-0,03283	0,21546329	43,072969	0,001077809
18	20	0,1	5,437	-0,01283	-0,06975671	29,560969	0,000164609
19	13	0,08	-1,563	-0,03283	0,05131329	2,442969	0,001077809
20	19	0,1	4,437	-0,01283	-0,05692671	19,686969	0,000164609
21	10	0,08	-4,563	-0,03283	0,14980329	20,820969	0,001077809
22	8	0,08	-6,563	-0,03283	0,21546329	43,072969	0,001077809
23	8	0,1	-6,563	-0,01283	0,08420329	43,072969	0,000164609
24	15	0,08	0,437	-0,03283	-0,01434671	0,190969	0,001077809
25	10	0,08	-4,563	-0,03283	0,14980329	20,820969	0,001077809
26	6	0,08	-8,563	-0,03283	0,28112329	73,324969	0,001077809
27	10	0,08	-4,563	-0,03283	0,14980329	20,820969	0,001077809
28	10	0,08	-4,563	-0,03283	0,14980329	20,820969	0,001077809

29	5	0,08	-9,563	-0,03283	0,31395329	91,450969	0,001077809
30	8	0,08	-6,563	-0,03283	0,21546329	43,072969	0,001077809
31	11	0,1	-3,563	-0,01283	0,04571329	12,694969	0,000164609
32	10	0,1	-4,563	-0,01283	0,05854329	20,820969	0,000164609
33	7	0,08	-7,563	-0,03283	0,24829329	57,198969	0,001077809
34	42	0,1	27,437	-0,01283	-0,35201671	752,788969	0,000164609
35	5	0,1	-9,563	-0,01283	0,12269329	91,450969	0,000164609
36	18	0,08	3,437	-0,03283	-0,11283671	11,812969	0,001077809
37	5	0,08	-9,563	-0,03283	0,31395329	91,450969	0,001077809
38	12	0,16	-2,563	0,04717	-0,12089671	6,568969	0,002225009
39	14	0,08	-0,563	-0,03283	0,01848329	0,316969	0,001077809
40	16	0,18	1,437	0,06717	0,09652329	2,064969	0,004511809
41	24	0,4	9,437	0,28717	2,71002329	89,056969	0,082466609
42	8,5	0,08	-6,063	-0,03283	0,19904829	36,759969	0,001077809
43	12	0,08	-2,563	-0,03283	0,08414329	6,568969	0,001077809
44	22	0,08	7,437	-0,03283	-0,24415671	55,308969	0,001077809
45	12	0,08	-2,563	-0,03283	0,08414329	6,568969	0,001077809
46	10	0,08	-4,563	-0,03283	0,14980329	20,820969	0,001077809
Σ					65,56980434	9968,427174	0,594532609
Коэффициент корреляции (r)		0,851732					

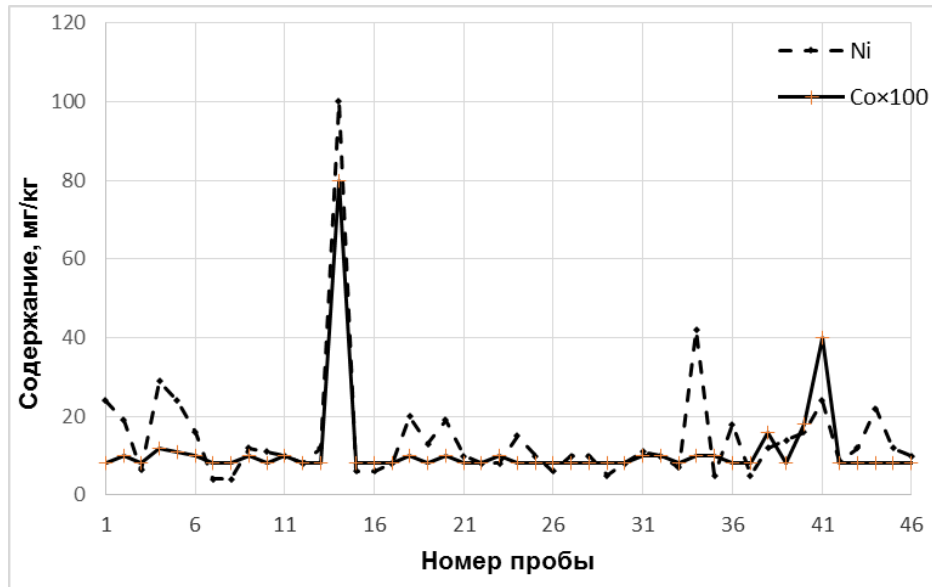


Рисунок 7 – Содержание никеля и кобальта в подвижной форме в золошлаковых отходах для серии проб. --- содержание никеля, — содержание кобальта

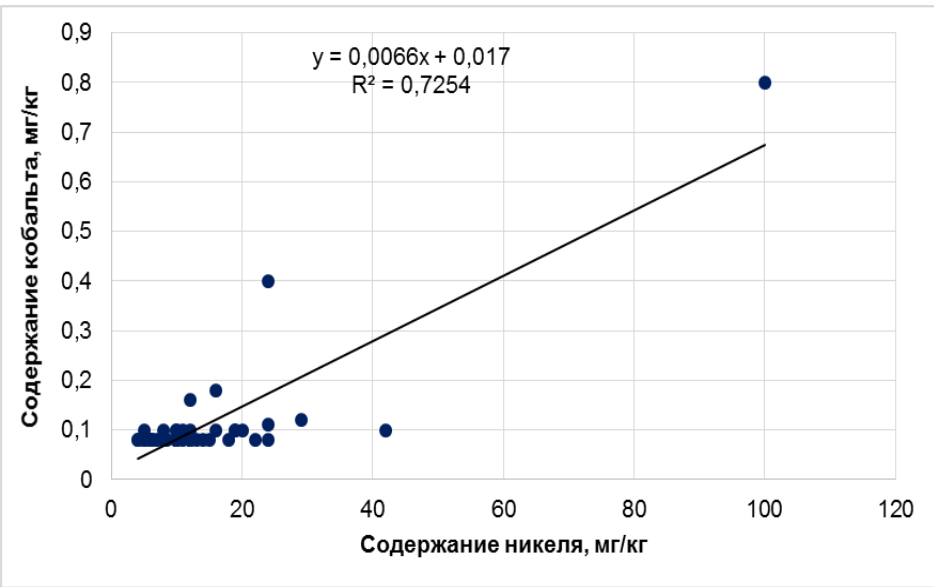


Рисунок 8 – Зависимость содержания кобальта и никеля в подвижных формах в золошлаковых отходах для серии проб (n=46)

Таблица 5 – Расчет коэффициента корреляции между валовыми и подвижными формами марганца в золошлаковых отходах

№ пробы	Валовое содержание марганца (x_i)	Содержание подвижной формы марганца (y_i)	$x_i - \bar{x}$	$y_i - \bar{y}$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	696,7	200	-673,06	-331,843	223350,2496	453009,7636	110119,7766
2	697,6	342	-672,16	-189,843	127604,8709	451799,0656	36040,36465
3	920	460	-449,76	-71,843	32312,10768	202284,0576	5161,416649
4	387,2	240	-982,56	-291,843	286753,2581	965424,1536	85172,33665
5	1090	620	-279,76	88,157	-24662,80232	78265,6576	7771,656649
6	2533	440	1163,24	-91,843	-106835,4513	1353127,298	8435,136649
7	748	125	-621,76	-406,843	252958,7037	386585,4976	165521,2266
8	1500	129	130,24	-402,843	-52466,27232	16962,4576	162282,4826
9	2991	250	1621,24	-281,843	-456935,1453	2628419,138	79435,47665
10	292,2	196	-1077,56	-335,843	361890,9831	1161135,554	112790,5206
11	575	310	-794,76	-221,843	176311,9427	631643,4576	49214,31665
12	1860,4	92	490,64	-439,843	-215804,5695	240727,6096	193461,8646
13	1483,7	672	113,94	140,157	15969,48858	12982,3236	19643,98465
14	957	27	-412,76	-504,843	208378,9967	170370,8176	254866,4546
15	593	230	-776,76	-301,843	234459,5687	603356,0976	91109,19665
16	512	229	-857,76	-302,843	259766,6117	735752,2176	91713,88265
17	558,14	251	-811,62	-280,843	227937,7957	658727,0244	78872,79065
18	5658,91	2409	4289,15	1877,157	8051407,947	18396807,72	3523718,403
19	994,6	420	-375,16	-111,843	41959,01988	140745,0256	12508,85665
20	920	460	-449,76	-71,843	32312,10768	202284,0576	5161,416649
21	924,13	420	-445,63	-111,843	49840,59609	198586,0969	12508,85665
22	2541,72	1140	1171,96	608,157	712735,6777	1373490,242	369854,9366
23	1006,13	310	-363,63	-221,843	80668,77009	132226,7769	49214,31665
24	1020,6	315	-349,16	-216,843	75712,90188	121912,7056	47020,88665
25	515,12	210	-854,64	-321,843	275059,9015	730409,5296	103582,9166
26	485,6	170	-884,16	-361,843	319927,1069	781738,9056	130930,3566
27	688,1	368	-681,66	-163,843	111685,2194	464660,3556	26844,52865
28	442	198	-927,76	-333,843	309726,1817	860738,6176	111451,1486

29	830,11	405	-539,65	-126,843	68450,82495	291222,1225	16089,14665
30	6585,15	3150	5215,39	2618,157	13654709,84	27200292,85	6854746,077
31	2728	1210	1358,24	678,157	921099,9637	1844815,898	459896,9166
32	1469,56	830	99,8	298,157	29756,0686	9960,04	88897,59665
33	2738,48	1540	1368,72	1008,157	1379884,649	1873394,438	1016380,537
34	531	233,1	-838,76	-298,743	250573,6787	703518,3376	89247,38005
35	1536,4	710	166,64	178,157	29688,08248	27768,8896	31739,91665
36	968,74	490	-401,02	-41,843	16779,87986	160817,0404	1750,836649
37	4615,16	1940	3245,4	1408,157	4570032,728	10532621,16	1982906,137
38	930,23	440	-439,53	-91,843	40367,75379	193186,6209	8435,136649
39	507,079	210	-862,681	-321,843	277647,8411	744218,5078	103582,9166
40	1432,6	640	62,84	108,157	6796,58588	3948,8656	11697,93665
41	980	140	-389,76	-391,843	152724,7277	151912,8576	153540,9366
42	483,6	165	-886,16	-366,843	325081,5929	785279,5456	134573,7866
43	341,5	65	-1028,26	-466,843	480035,9832	1057318,628	217942,3866
Σ					33815655,96	79734448,03	17115837,15
Коэффициент корреляции (r)			0,915368045				

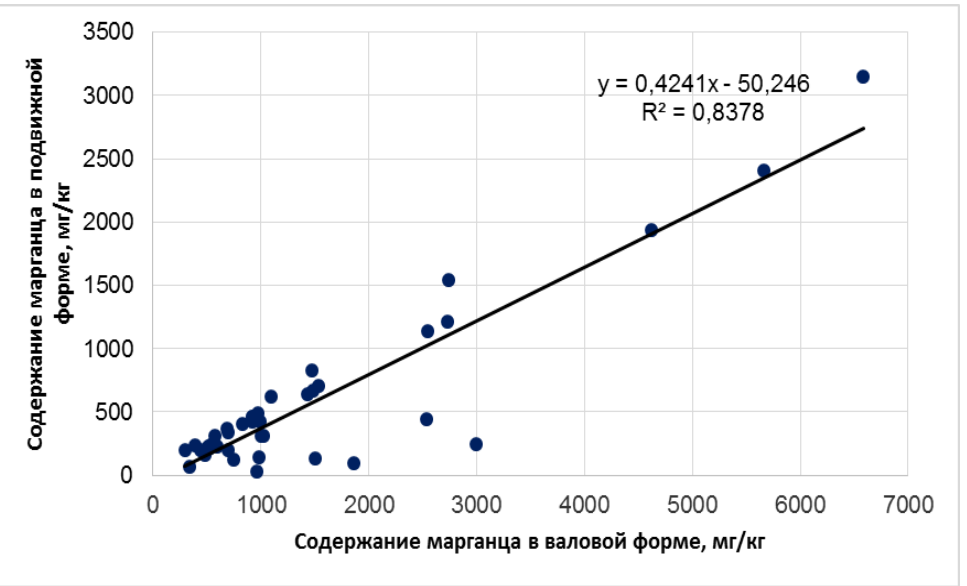
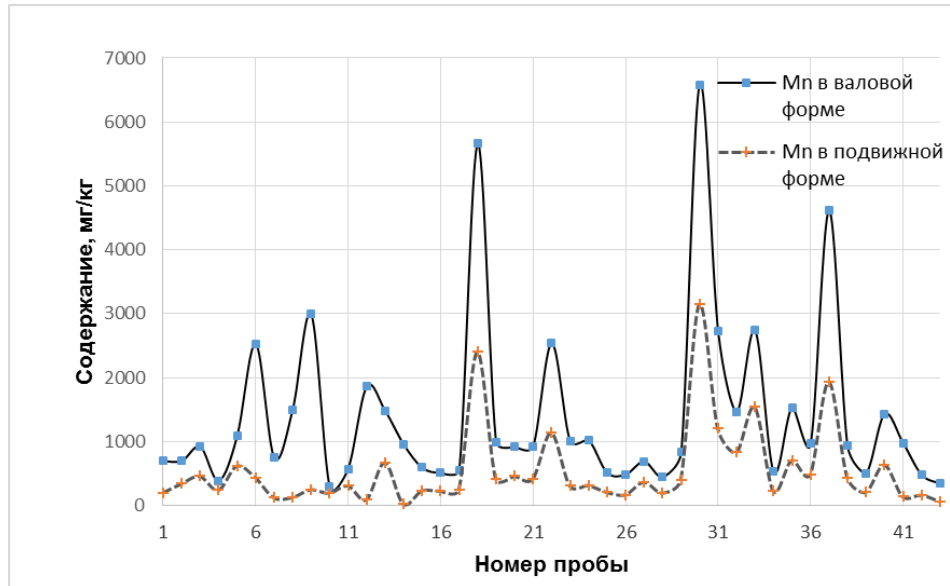


Рисунок 9 – Содержание марганца в валовой и подвижной формах в золошлаковых отходах для серии проб. —■— валовая форма, —+— подвижная форма

Рисунок 10 – Зависимость содержания марганца в подвижной и валовой формах в золошлаковых отходах для серии проб (n=43)

Таблица 6 – Расчет коэффициента корреляции между валовыми формами диоксида кремния и оксида калия в золошлаковых отходах

№ пробы	Содержание диоксида кремния (x_i)	Содержание оксида калия (y_i)	$x_i - \bar{x}$	$y_i - \bar{y}$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	59,78	2,30	25,05	1,22	30,59339591	627,6127248	1,491295247
2	51,68	2,28	16,95	1,20	20,36274531	287,3770848	1,442847807
3	6,36	0,18	-28,37	-0,90	25,49737579	804,7320768	0,807866607
4	55,49	1,61	20,76	0,53	11,02858997	431,0689488	0,282158567
5	33,16	0,45	-1,57	-0,63	0,985854589	2,45799684	0,395407047
6	34,37	0,96	-0,36	-0,12	0,042511649	0,12802084	0,014116767
7	29,46	0,85	-5,27	-0,23	1,205346389	27,74971684	0,052355847
8	41,36	1,09	6,63	0,01	0,074187789	43,98607684	0,000125127
9	51,97	1,20	17,24	0,12	2,089513249	297,2934608	0,014686047
10	18,06	0,28	-16,67	-0,80	13,31447199	277,8155568	0,638103807
11	48,95	2,64	14,22	1,56	22,20349953	202,2709728	2,437301727
12	4,39	0,18	-30,34	-0,90	27,26803937	920,3821088	0,807866607
13	24,11	1,40	-10,62	0,32	-3,410288711	112,7376768	0,103160447
14	42,51	1,95	7,78	0,87	6,779743689	60,56263684	0,758965047
15	13,10	0,52	-21,63	-0,56	12,08591743	467,7617328	0,312273087
16	9,20	1,22	-25,53	0,14	-3,604167971	651,6685728	0,019933487
17	6,40	0,72	-28,33	-0,36	10,16441123	802,4642528	0,128747487
18	23,97	1,25	-10,76	0,17	-1,841584751	115,7302608	0,029304647
19	19,08	0,60	-15,65	-0,48	7,492385709	244,8536448	0,229262847
20	37,76	1,62	3,03	0,54	1,640984189	9,19423684	0,292882287
21	36,25	0,68	1,52	-0,40	-0,607074671	2,31709284	0,159052607
22	38,73	1,13	4,00	0,05	0,204856609	16,01760484	0,002620007
23	29,52	0,75	-5,21	-0,33	1,712397549	27,12118084	0,108118647
24	27,80	1,09	-6,93	0,01	-0,077494371	47,99441284	0,000125127
25	40,05	1,28	5,32	0,20	1,070752129	28,32581284	0,040475807
26	36,04	1,16	1,31	0,08	0,106532269	1,72186884	0,006591167
27	40,35	1,14	5,62	0,06	0,343999929	31,60913284	0,003743727
28	42,44	1,19	7,71	0,11	0,857488669	59,47802884	0,012362327
29	35,47	1,30	0,74	0,22	0,164164249	0,55086084	0,048923247

30	33,40	0,16	-1,33	-0,92	1,220001229	1,76305284	0,844219167
31	46,91	1,72	12,18	0,64	7,811056089	148,4059968	0,411119487
32	26,92	0,39	-7,81	-0,69	5,378121949	60,96174084	0,474464727
33	51,34	1,05	16,61	-0,03	-0,478663931	275,9651888	0,000830247
34	40,28	0,90	5,55	-0,18	-0,992811091	30,82692484	0,031974447
35	27,00	0,75	-7,73	-0,33	2,541008829	59,71889284	0,108118647
36	25,34	0,65	-9,39	-0,43	4,025620069	88,13078884	0,183881447
37	16,45	0,48	-18,28	-0,60	10,94500253	334,0779728	0,358578207
38	50,65	1,45	15,92	0,37	5,910097729	253,5164528	0,137779047
39	42,31	1,02	7,58	-0,06	-0,445939511	57,48975684	0,003459087
40	35,28	1,02	0,55	-0,06	-0,032477091	0,30492484	0,003459087
41	46,20	1,75	11,47	0,67	7,699980029	131,6113728	0,450490647
42	18,94	0,50	-15,79	-0,58	9,138199669	249,2546288	0,335025647
43	32,15	0,95	-2,58	-0,13	0,332056729	6,64505284	0,016593047
44	28,99	0,90	-5,74	-0,18	1,025998969	32,92234884	0,031974447
45	49,35	2,25	14,62	1,17	17,12531593	213,8087328	1,371676647
46	36,06	1,43	1,33	0,35	0,467849989	1,77475684	0,123331607
47	48,10	2,03	13,37	0,95	12,71944943	178,8157328	0,904754807
48	35,12	1,04	0,39	-0,04	-0,015222851	0,15382084	0,001506527
49	33,20	0,75	-1,53	-0,33	0,502362029	2,33417284	0,108118647
50	26,40	0,81	-8,33	-0,27	2,238629229	69,35225284	0,072260967
51	42,14	1,10	7,41	0,02	0,157034869	54,94070884	0,000448847
52	30,99	0,67	-3,74	-0,41	1,528064969	13,97114884	0,167128887
53	36,93	0,78	2,20	-0,30	-0,658048191	4,84968484	0,089289807
54	12,78	0,14	-21,95	-0,94	20,60490191	481,7059248	0,881371727
55	33,86	0,75	-0,87	-0,33	0,285344789	0,75307684	0,108118647
56	45,41	1,37	10,68	0,29	3,110507089	114,1093968	0,084789287
57	52,95	2,28	18,22	1,20	21,88825153	332,0485728	1,442847807
58	35,90	0,39	1,17	-0,69	-0,807427771	1,37405284	0,474464727
59	46,18	1,15	11,45	0,07	0,815236309	131,1528848	0,005067447
Σ					321,79	9935,72	19,87
Коэффициент корреляции (r)		0,724260985					

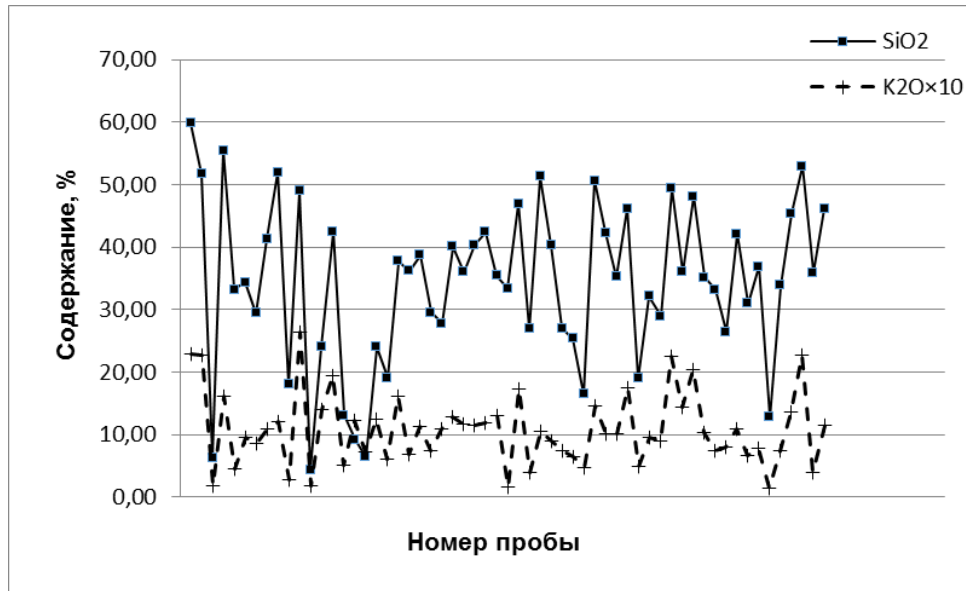


Рисунок 11 – Содержание диоксида кремния и оксида калия в валовой форме в золошлаковых отходах для серии проб

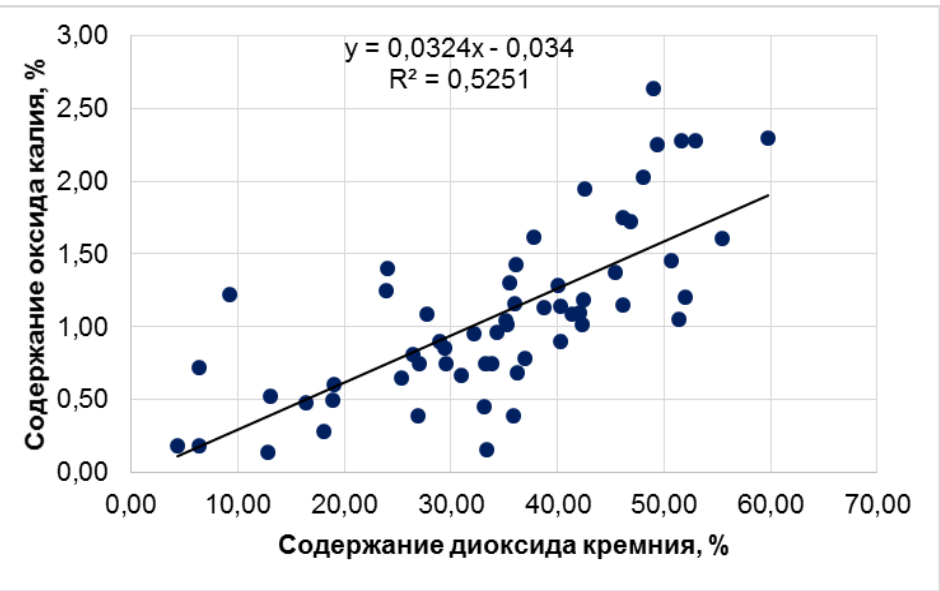



Рисунок 12 – Зависимость содержания диоксида кремния и оксида калия в валовой форме в золошлаковых отходах для серии проб (n=59)

ПРИЛОЖЕНИЕ В



Открытое акционерное общество
«ЗАПАДНО-СИБИРСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР»

"УТВЕРЖДАЮ"
Генеральный директор
ОАО «Западно-Сибирский
испытательный центр»
А.Г. Завадкин
"05" декабря 2016 г.



**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА СУХИХ МАТЕРИАЛОВ
И СУСПЕНЗИЙ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ**

СТП ИЛ ОАО «ЗСИЦентр» №209-ЛД-2014

Первый заместитель генерального директора,
начальник испытательной лаборатории

Т.Н. Воропаева

Ответственный исполнитель:

Заместитель генерального директора по научной
и инновационной деятельности

Н.В. Журавлева

Начальник отдела хроматографии, экологии и
нефтепродуктов

Р.Р. Потокина

Начальник отдела контроля качества

С.Н. Шушунова

1. Область применения

Настоящая методика позволяет определять дисперсный состав суспензий, сухих материалов методом лазерной дифракции. Диапазон измерений 0,08 – 2000 мкм.

2. Характеристики погрешности измерений.

Показатели повторяемости и внутрилабораторной прецизионности методики рассчитаны по ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений». Значения этих показателей (при доверительной вероятности $P=0,95$) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности ($p=0,95$)

Диапазон измерений, мкм	СКО повторяемости σ_r , %	СКО внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Точность метода, Δ , %
0,08-2000	3,4	13,4	31,3

3. Нормативные ссылки

ГОСТ Р 8.777. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения.

ГОСТ Р ИСО 5725-2. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

4. Термины и определения

Суспензия – жидкая неоднородная система, состоящая из твердых частиц, распределенных в жидкости.

Дисперсный анализ – определение размера и количества частиц, содержащихся в единице объема дисперсионной среды.

Дисперсная система – система, состоящая из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними.

Дисперсная фаза – прерывная фаза в дисперсной системе в виде отдельных мелких твердых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа.

Дисперсионная среда – непрерывная фаза в дисперсной системе.

Объемная доля дисперсной фазы – отношение объема частиц, находящихся во взвешенном состоянии в дисперсной системе, к объему дисперсной системы.

Счетная концентрация дисперсной фазы – количество отдельных частиц в единице объема дисперсной системы

Распределение частиц по размерам – зависимость счетной концентрации частиц от их размера.

Дифракция электромагнитного излучения – рассеяние света вокруг контура частицы за границами ее геометрической тени вследствие отклонения светового луча от прямоугольного распространения при взаимодействии его с частицей.

Гранулометрический (фракционный) состав – функция распределения дисперсной фазы по размерам частиц, выраженная в виде аналитических выражений или графически интегральный или дифференциальный гранулометрический состав дисперсной фазы.

Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц (приложение 1).

5. Сущность метода

Анализ размера частиц проводят с помощью лазерной дифрактометрии. Метод основан на явлении рассеяния лазерного излучения в суспензии. При помощи диспергирующего устройства (входящего в комплект с лазерным дифрактометром) частицы попадают в измерительную ячейку, где пересекают лазерный луч. Частицы в лазерном луче рассеивают излучение на определенный угол, величина которого зависит от размера частиц. Линза собирает рассеянное излучение на детекторе, состоящем из кольцеобразных сегментированных светочувствительных элементов. Распределение частиц по размерам рассчитывают автоматически с помощью программного обеспечения.

6. Средства измерений

6.1 Лазерный гранулометр Fritsch Analysette 22 MicroTec Plus

Технические характеристики прибора

Диапазон измерений	0,08 – 2000 мкм
Лазер	Два полупроводниковых лазера Зеленый ($\lambda = 532$ нм, 7 мВт), Инфракрасный ($\lambda = 940$ нм, 9 мВт) Линейная поляризация Средний срок службы - 10000 часов
Количество классов размеров частиц	Макс. 108
Оптическая конструкция	Инверсная конструкция Фурье Перемещаемая измерительная ячейка (патент FRITSCH)
Линзы Фурье	Фокусное расстояние 260 мм и 560 мм (зеленый или инфракрасный) Диаметр лазерного пучка в линзе Фурье - 10 мм
Юстировка лазерного луча	Автоматическая

Класс защиты лазера	1 (согласно EN 60825)
Датчик	2 сегмента 1 х для вертикального и 1 х для горизонтального направления поляризации лазерного излучения 57 элементов
Типичная продолжительность измерения	5 – 10 с (регистрация результатов одного измерения) 2 мин (полный цикл измерения)
Блок диспергирования в жидкой среде	Объем жидкости 300 – 500 см ³ Центробежный насос с регулируемой производительностью Ультразвук с регулируемой мощностью (макс. 60 Вт) Используемые материалы в контуре пробы: нержавеющая сталь, тефлон, стекло BK7, шланги из Norprene®
Необходимый компьютер	Стандартный ПК с ОС Windows, мин. 500 мБ свободного места на жестком диске, 1 Гб RAM, Windows XP (актуальный ServicePack), Windows 7, порт USB, монитор мин. 19"
Габариты (Ш x Г x В)	53 x 62 x 35 – 55 см (измерительный блок MicroTec plus в зависимости от конфигурации) 32 x 62 x 44 см (блок диспергирования в жидкой среде) 14 x 33 см (блок диспергирования в жидкой среде малой емкости) 36 x 65 x 37 см (блок диспергирования в сухой среде) 36 x 65 x 37 см (блок подачи пробы без диспергирования)
Вес	38,4 – 43 кг (измерительный блок MicroTecplus в зависимости от конфигурации) 30,8 кг (блок диспергирования в жидкой среде) 8 кг (блок диспергирования в жидкой среде малой емкости) 25 кг (блок диспергирования в сухой среде) 24,6 кг (блок подачи пробы без диспергирования)

6.2 Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

6.3 Вспомогательные материалы:

- стаканы В-1-50 ТХС по ГОСТ 25336;
- стеклянные палочки по ГОСТ 21400;
- лабораторный шпатель из нержавеющей стали;
- ультразвуковая ванна;

- глицерин х.ч. ГОСТ 6259;
- синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ);
- дистиллированная вода по ГОСТ 6709;
- этанол технический по ГОСТ 18300;
- изопропанол технический по ГОСТ 9805.

7. Условия измерений

7.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия окружающей среды:

- температура окружающей среды $(20 \pm 10)^\circ\text{C}$;
- влажность от 30 % до 75 %;
- давление от 84 до 106 кПа;
- напряжение питающей сети 220 ± 10 В;
- в зоне размещения лазерного дифракционного анализатора должны отсутствовать механические вибрации частотами до 30 Гц и амплитудой виброперемещений более 0,75 мм;
- колебания температуры в период выполнения измерений не должны быть более $\pm 1^\circ\text{C}$

7.2 Не допускается прямое попадание на лазерный дифракционный анализатор солнечных лучей

8. Требования охраны труда

8.1 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, регламентируемым ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения, соответствующие ГОСТ 12.4.009.

8.2 Измерения с помощью лазерного дифракционного анализатора должны выполнять лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности и допущенные к работе с электротехническими изделиями напряжением до 1000 В, имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже III, а также прошедшие инструктаж по технике безопасности при работе с лазерными излучателями.

8.3 При выполнении измерений соблюдают требования безопасности, указанные в эксплуатационной документации на лазерный дифракционный анализатор.

8.4 При работе на лазерном дифракционном анализаторе должна соблюдаться электробезопасность по ГОСТ 12.1.019.

9. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов допускается специалист, имеющий опыт работы на лазерном дифрактометре и прошедший инструктаж по охране труда.

10. Требования к подготовке пробы и дисперсионной среды

10.1 Образцы для анализа должны быть представлены в виде суспензии. Если испытуемые образцы находятся в виде порошкообразного материала, их необходимо перевести в суспензию, используя дисперсионную среду.

10.2 Перед проведением испытания необходимо визуально оценить образец на наличие инородных частиц (волокна упаковки, растительные включения и т.д.) и при необходимости удалить их. При наличии в образце частиц более 2000 мкм их необходимо отделить. Для этого нужно взвесить 5-10 г образца и просеять его через сито диаметром отверстий 1 мм.

Необходимо проверить степень растворимости сухого порошка, приготовленного из образца для проведения испытаний, в дисперсионной среде (вода, этанол, изопропанол). В работу разрешается брать только образцы, нерастворимые в выбранной дисперсионной среде.

Для предотвращения агрегации частиц во время измерения необходимо с помощью магнита оценить наличие у образца магнитных свойств. Гранулометрический анализ магнитных материалов требует предварительного разбавления исходной пробы до низких концентраций в глицерине (50 см³ глицерина, 10-100 мг пробы). Дополнительно в жидкостный контур диспергирования пробы необходимо ввести глицерин, доля которого может быть увеличена до соотношения 7:3.

Гидрофобные материалы (образец плохо смачивается водой) необходимо перевести в суспензию. Для этого сухой порошкообразный материал необходимо смочить небольшим количеством жидким поверхностно-активным веществом (стеклянной палочкой в стакане перемешать 100 мг пробы с 2-3 каплями поверхностно-активного вещества до образования пасты). Образец, смоченный ПАВ можно диспергировать в воде.

10.3 В качестве жидкой дисперсионной среды рекомендуется использовать дистиллированную воду ГОСТ 6709, органические жидкости (этанол, изопропанол). Допускается использовать в блоке диспергирования водопроводную воду, дополнительно очищенную системой картриджных фильтров. Этанол и изопропанол используются в качестве дисперсионной среды в случае растворимости образца в воде.

11. Порядок проведения измерений

11.1.1 Перед проведением измерений дисперсного состава образца необходимо:

11.1.2 Визуально проверить чистоту измерительной ячейки (**при выключенном лазерном дифрактометре !**).

11.1.3 Проверить наличие жидкости в рабочем контуре, если жидкость отсутствует, залить ее до края приемника образца. Визуально оценить чистоту жидкости в блоке диспергирования пробы (рабочий канал). Если рабочая жидкость бесцветна, прозрачна и в ней отсутствуют частицы порошка от предыдущего измерения, достаточно провести одну предварительную промывку рабочего канала (согласно руководству по эксплуатации к прибору). В случае, когда частицы предыдущего образца после первой промывки остались в рабочем контуре, промывку нужно повторять до полного его удаления из рабочего контура.

11.1.4 Провести юстировку лазеров согласно руководству по эксплуатации к прибору.

11.1.5 Оценить работу лазерного дифракционного анализатора по результатам измерения дисперсного состава эталонного образца. Допускаемые пределы относительной погрешности измерения приведены в таблице 2.

11.1.6 Слить дисперсионную среду и промыть блок диспергирования.

11.2 Измерение дисперсного состава образца:

11.2.1 Вести суспензию образца в блок диспергирования. Содержание частиц (объемная доля частиц, %) в суспензии должно быть достаточным для их анализа, которое оценивается программным обеспечением по ослаблению луча (Beam Obscuration) при вводе образца в блок диспергирования. Данный показатель должен находиться в диапазоне от 5 до 20 %. Если содержание частиц выше указанного диапазона, то необходимо промыть блок диспергирования от частиц образца, а испытуемый образец разбавить дисперсионной средой перед введением его в рабочий контур.

11.2.2 Для предотвращения агрегации частиц необходимо тщательно подбирать условия диспергирования образца в измерительной ячейке (мощность ультразвукового излучения, скорость перемешивания образца). При недостаточном воздействии встроенного ультразвукового излучения, необходимо использовать внешний источник излучения ультразвуковых волн (УЗИ ванна), т.к. в жидкостном контуре диспергирования лазерного анализатора воздействию ультразвука подвержена только часть пробы, находящаяся в ванне. Если образец обладает магнитными свойствами, то диспергирование образца следует проводить без ультразвукового воздействия.

11.2.3 Анализ испытуемого образца следует проводить в соответствии с инструкцией по эксплуатации лазерного дифрактометра. Измерения фракционного состава образца, введенного в измерительный контур дифрактометра, необходимо проводить не менее пяти раз.

11.2.4 Промыть рабочий контур от испытуемого образца.

Таблица 2 – Пределы допускаемой относительной погрешности измерений размеров частиц с использованием лазерного гранулометра Fritsch Analysette 22 MicroTec Plus

Размер частиц, мкм	Пределы допускаемой относительной погрешности, %
D ₁₀ (размер, определяющий границу, ниже которой находятся 10 % частиц)	±15
D ₅₀ (размер, определяющий границу, ниже которой находятся 50 % частиц (медианный диаметр))	±10
D ₉₀ (размер, определяющий границу, ниже которой находятся 90 % частиц)	±15

12. Оформление результатов измерений

Вычисление дисперсного состава частиц осуществляется с помощью стандартного программного обеспечения.

Результаты измерений получают в графическом и цифровом видах.

Результаты измерений в графическом виде представлены кривыми дифференциального и интегрального распределения частиц по размерам (приложение 1).

Результаты измерений в цифровом виде представлены таблицей с указанием эквивалентных диаметров частиц и соответствующих этим диаметрам объемных долей частиц, меньших нормированного количества.

Кроме того, указывают характерные для всего распределения размеры частиц, которые соответствуют объемным долям 10 %, 50 % и 90 %.

Результат измерений, представляет собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, рассчитанный до третьего и округленный до второго десятичного знака.

Приложение 1

Результаты дисперсионных анализов могут быть изображены графически в виде интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам. На гранулометрическом графике по оси абсцисс откладывается линейный размер (d) измеряемых частиц. В случае интегрального графика распределения (рисунок 1) размеров частиц по оси ординат откладываются объемные доли (Q) частиц, размер которых меньше текущего. Таким образом, интегральная кривая распределения представляет собой некую функцию $Q=f(d)$.

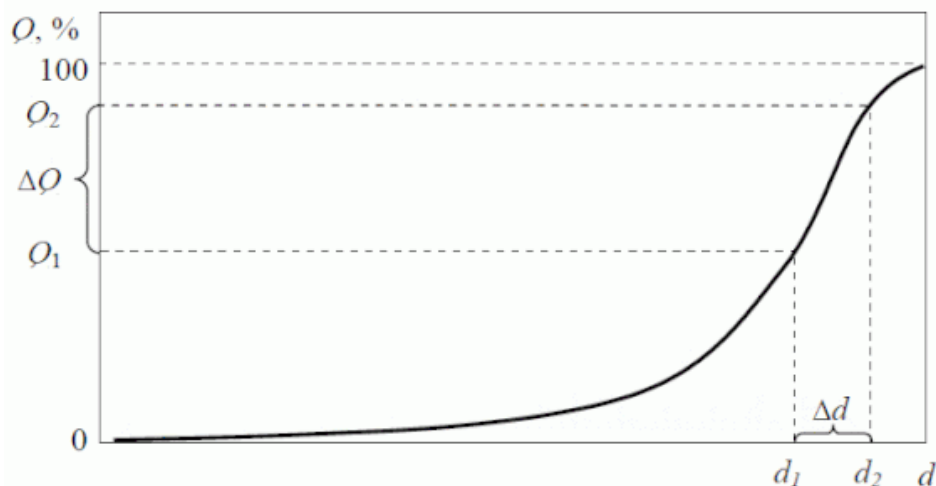


Рисунок 1 – Интегральная кривая распределения частиц по размерам

К примеру, если нас интересует объемная доля частиц порошка, размер которых меньше d_1 , то для этого необходимо найти на нижней шкале размер d_1 , провести вертикальную прямую из этой точки до пересечения с интегральной кривой распределения. Ордината полученной точки пересечения и покажет ту объемную долю, которую занимают частицы порошка, размер которых меньше d_1 , в данном случае это Q_1 . Интервалу размеров частиц от d_1 до d_2 соответствует интервал объемных долей от Q_1 до Q_2 .

Если разбить интегральную кривую на интервалы по оси абсцисс (рисунок 2), отложив соответствующие ординаты точек пересечения вертикальных линий с интегральной кривой, то для каждого интервала Δd_i будет получен ряд интервалов ΔQ_i , причем:

$$\sum_{i=1}^N \Delta Q_i = 100\%,$$

(1)

Где N – количество выделенных интервалов (фракций) размеров частиц.

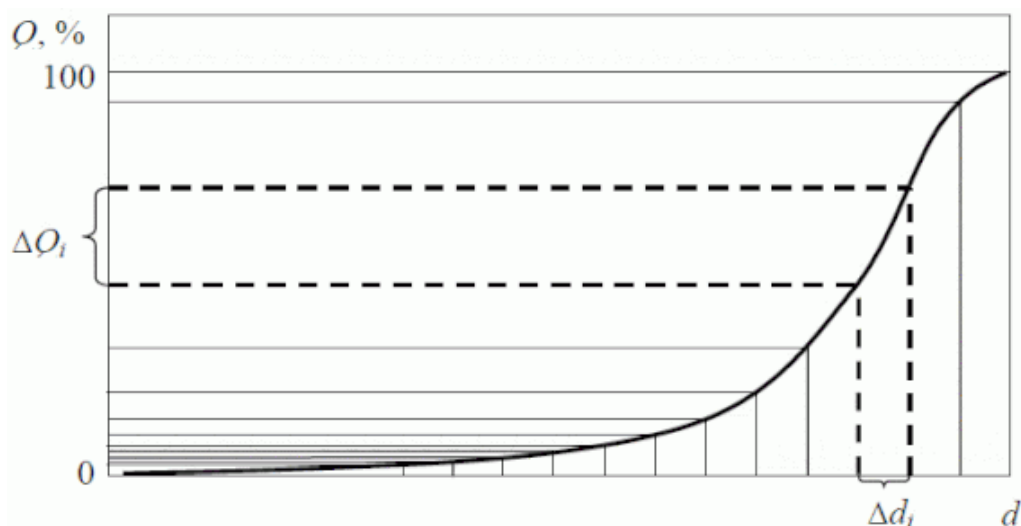


Рисунок 2 – Разбивка интегральной кривой распределения размеров частиц на интервалы

Если интервалы объемных долей представить в виде столбиков с высотой $F_i = \Delta Q_i$, будет получена дифференциальная гистограмма распределения частиц по размерам (рисунок 3).

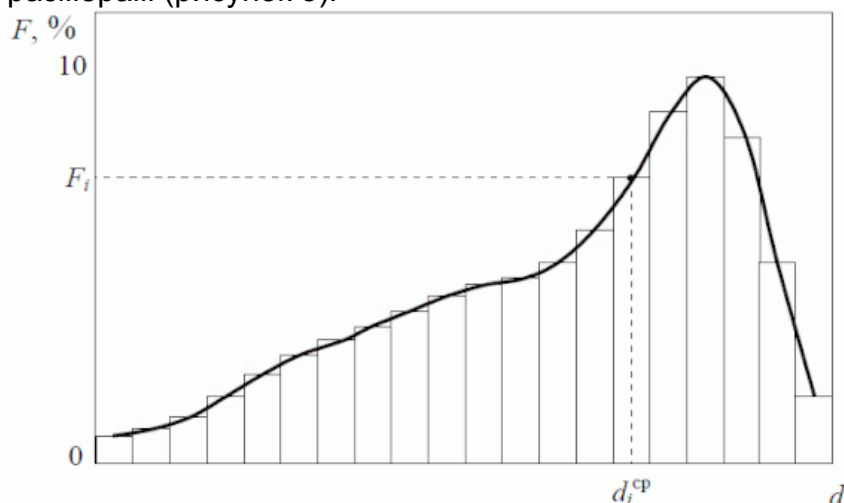


Рисунок 3 – Дифференциальная гистограмма распределения частиц по размерам

Плавную дифференциальную кривую получают, соединив середины верхних оснований столбиков дифференциальной гистограммы распределения. Она показывает, что частицы со средними размерами, заключенными между правым и левым краем одного столбика ($d_{i\text{cp}}$), занимают F_i , % по объему в измеряемом материале.

Часто при построении дифференциальной кривой распределения, на оси ординат откладывают не интервалы объемных долей F_i , а отношения $\Delta Q_i / \Delta d_i$. В полученной гистограмме площадь каждого прямоугольника представляет собой содержание фракции материала в пределах выбранного интервала размеров Δd_i . Соединив плавной кривой середины верхних оснований прямоугольников, также получают дифференциальную кривую распределения, по которой можно определить $d_{\text{н.в.}}$ – наиболее вероятный диаметр частиц в данной дисперсной системе (рисунок 4).

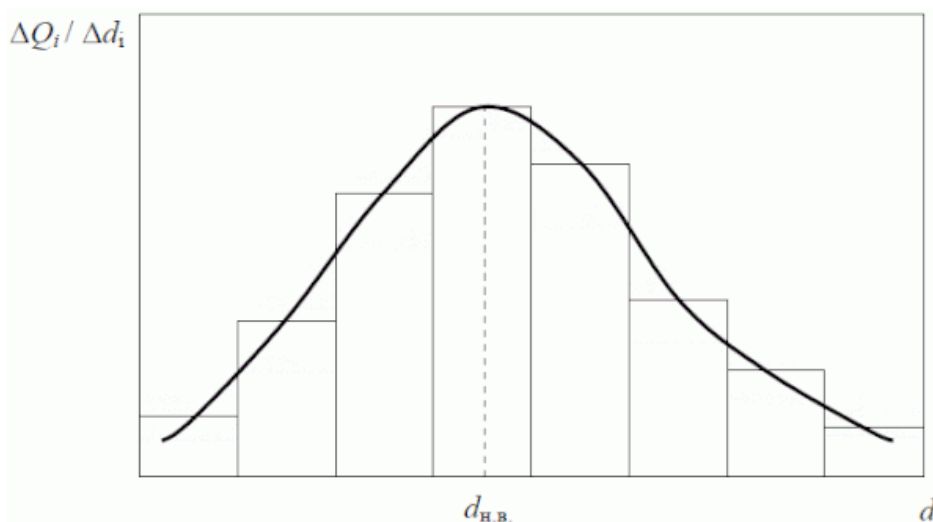


Рисунок 4 – Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам и наиболее вероятный диаметр частиц

Основными статистическими характеристиками дифференциальных кривых распределения частиц по размерам являются: среднее значение, медиана и мода распределения (рисунок 5).

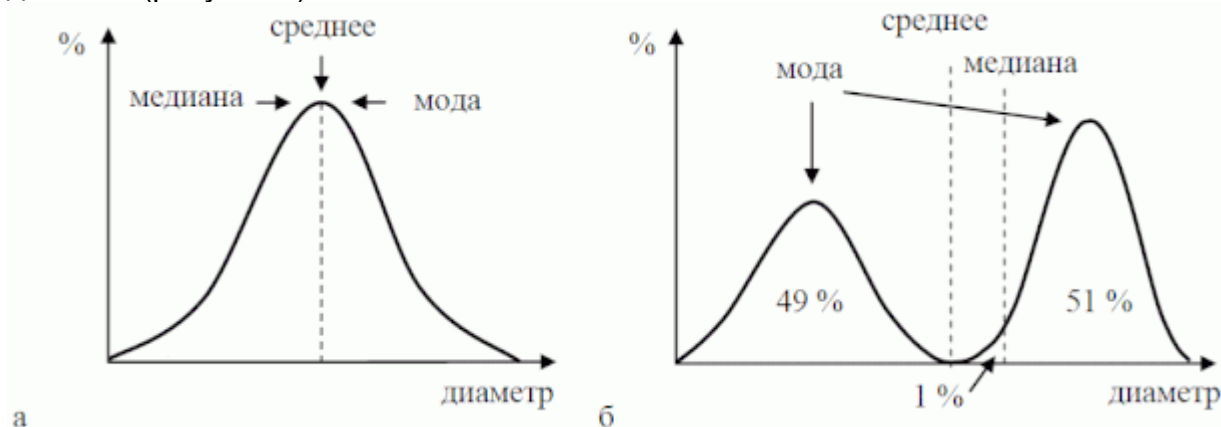


Рисунок 5 – Основные статистические характеристики при нормальном или гауссовом распределении (а) и бимодальном распределении (б) частиц по размерам

Среднее значение – средний размер частиц, результат усредненных данных. Средние значения вычисляют для определенного набора частиц, например, $d[1...4]$. Для конкретного распределения средним является математическое ожидание/среднее арифметическое.

Медиана – это значение размера частиц, которое делит популяцию на две равные части, т.е. точка на дифференциальной кривой распределения, слева и справа от которой находится по 50 % распределения.

Мода – положение максимума дифференциальной кривой распределения, или наиболее вероятный в популяции размер частиц.

Для нормального распределения среднее, медиана и мода совпадают (рисунок 5.а). Однако, например, для бимодального распределения (рисунок 5.б) среднее находится в точности между двумя интервалами распределения. При этом частицы с диаметром, равным среднему отсутствуют. Медианный диаметр сдвинут в правую часть распределения. Дифференциальная кривая имеет два выраженных максимума (две моды). Наибольшая мода соответствует положению максимума правой части распре-

деления. Данный пример демонстрирует, что среднее, мода и медиана – совершенно разные параметры, которые совпадают или близки лишь в исключительных случаях [1].

Библиографические ссылки:

1. Роул, А. Основные принципы анализа размеров частиц / А. Роул // Техническая аннотация Malvern Instruments Limited, 2009. – 12 с.
2. ГОСТ Р 54052. Изделия кондитерские. Методы определения степени измельчения шоколада, шоколадных изделий, полуфабрикатов производства шоколада, какао и глазури.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(справочное)



Открытое акционерное общество
«ЗАПАДНО-СИБИРСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР»

"УТВЕРЖДАЮ"

Генеральный директор
ОАО «Западно-Сибирский
испытательный центр»

А.Г. Завадкин

2015 г.



**КОМПЛЕКСНАЯ ПРОГРАММА
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

СТП ИЛ ОАО «ЗСИЦентр» №2-КП-2015

Руководитель разработки:
Начальник отдела хроматографии, экологии и
нефтепродуктов, к.х.н.

Н.В. Журавлева

Новокузнецк 2015 г.

1. Область применения

Настоящая комплексная программа исследования отходов (далее Программа) распространяется на лабораторные исследования промышленных отходов, которые включают определение компонентного состава, расчет класса опасности, проведение биотестирования, а также подготовку рекомендаций по результатам испытаний.

Данная Программа используется для информационного обеспечения деятельности органов государственного экологического контроля и надзора регионального и муниципального уровней, а также природоохранных служб промышленных предприятий при определении компонентного состава и оценке класса токсичности промышленных отходов.

На основании исследований отходов, выполненных по данной программе, составляются рекомендации по экологическому мониторингу объектов окружающей среды в местах складирования отходов и направлениям их возможного использования.

2. Общие положения

Программа устанавливает порядок отбора, подготовки, исследования промышленных отходов, способ обработки и анализа полученных данных, включает основные требования безопасности при ведении работ.

Основная часть работ по Программе (Таблица 1) делится на шесть этапов:

- 1) Этап 1 включает предварительное исследование пробы по определению валового содержания элементов спектральным полуколичественным методом в сложных пробах неизвестного состава;
- 2) Этап 2 является основным и описывает методы, в соответствии с которыми определяется количественное содержание соединений в валовой, подвижной форме и водной вытяжке;
- 3) Этап 3 устанавливает метод дополнительного исследования по идентификации органических загрязнителей в сложных пробах неизвестного состава;
- 4) Этап 4 включает выполнение биотестирования отходов V класса опасности;
- 5) Этап 5 содержит рекомендации по расчету класса опасности отхода;
- 6) Этап 6 включает рекомендации по программам экологического мониторинга объектов окружающей среды в местах складирования отходов и направлениям их возможного использования.

Все количественные методы испытаний, приведенные в настоящей Программе, выполняются по методикам, допущенным для целей экологического контроля и утвержденным в установленном порядке.

Перечень загрязняющих веществ, выбранных для исследования и включенных в программу комплексной оценки токсичности промышленных отходов, основан на показателях, включенных в официальные перечни вредных веществ в воде водоемов и в почвах, для которых установлены значения предельно-допустимых концентраций.

Список определяемых химических веществ, предполагаемых компонентов отхода, составляется на основании данных о технологическом процессе производства – источника промышленного отхода. При отсутствии данных о составе отходов на первом этапе исследований проводится предварительная оценка распределения неорганических и органических соединений методами эмиссионной спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Таблица 1 – Комплексная программа изучения промышленных отходов

Этапы исследования	Определяемые показатели	Метод исследования
1. Предварительное исследование по определению валового содержания элементов спектральным полуколичественным методом в сложных пробах неизвестного состава	Cu, Pb, Zn, Co, Bi, Ni, Cr, Mn, Ti, As, Mo, Ag, Ba, Li, Sb, Sn, Ge, W, Yb, Ga, Be, Nb, Sc, Sr, Cd, Fe, Al, Si, Mg, Ca, K, Na, Hg, Zr, P, V, Y	Эмиссионная спектрометрия
2. Количественное определение содержания соединений в валовой, подвижной форме и водной вытяжке	Формальдегид, ацетон, метанол, СПАВ, CN^- , NH_4^+ , NO_2^-	Абсорбционная спектрометрия
	V^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mo^{2+} , As^{3+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Sb^{3+} , W^{6+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и др.	Атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия
	NO_3^- , F^- , pH	Потенциометрия
	SO_4^{2-}	Гравиметрия
	Cl^-	Титриметрия
	Бенз(а)пирен и другие 16 ПАУ	Жидкостная хроматография
	Фенолы, летучие ароматические углеводороды	Хромато-масс-спектрометрия
3. Дополнительное исследование по идентификации органических загрязнителей в сложных пробах неизвестного состава	Органические загрязняющие вещества	Хромато-масс-спектрометрия
4. Биотестирование отходов	Общая токсичность	Биотестирование с использованием дафний и зеленых водорослей в качестве тест-объектов
5. Расчет класса опасности отхода	Класс опасности	Специализированная компьютерная программа фирмы «Интеграл»
6. Рекомендации по программам экологического мониторинга объектов окружающей среды в местах складирования отходов и направлениям их возможного использования		

3. Нормативные ссылки

3.1. ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

3.2. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

3.3. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

3.4. ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

3.5. ГОСТ 32979-2014 (ISO 29541:2010) Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота М.: Стандартиформ, 2015. 10 с.

3.6. ФР.1.39.2007.03222. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний. М.: «АКВАРОС», 2001. – 44 с.

3.7. ФР.1.39.2007.03223. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей. М.: «АКВАРОС», 2001. – 48 с.

3.8. ПНД Ф 12.4.2.1-99 Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения. – М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1999. – 16 с.

3.9. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектromетрии с индуктивно-связанной плазмой. – М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. – 30 с.

3.10. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02 Методика выполнения измерений содержания хлоридов в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях меркуриметрическим методом. М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 2005. – 15 с.

3.11. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.30-02 Методика выполнения измерений содержания азота аммонийного в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях фотометрическим методом. М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 2005. – 14 с.

3.12. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.33-02 Методика выполнения измерений водородного показателя pH твердых и жидких отходов производства и потребления, осадков, шламов, активного ила, донных отложений потенциометрическим методом. М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 2005. – 10 с.

3.13. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.37-2002 Методика измерений валового содержания серы в почвах, грунтах, донных отложениях и отходах турбидиметрическим методом. М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2011. – 14 с.

3.14. ПНД Ф 16.1:2.3:3.45-05 Методика выполнения измерений массовой доли формальдегида в пробах почв, осадков сточных вод и отходов фотометрическим методом с хромотроповой кислотой. – М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2005. – 18 с.

3.15. ПНД Ф 16.1:2.3:3.50-08 Методика выполнения измерений массовых долей подвижных форм металлов (цинка, меди, никеля, марганца, свинца, кадмия, хрома, железа, алюминия, титана, кобальта, мышьяка, ванадия) в почвах, отходах, компостах, кеках осадках сточных вод атомно-эмиссионным методом с атомизацией в индуктивно-связанной аргонной плазме. – М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2008. – 15 с.

3.16. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.51-08 Методика выполнения измерений массовой доли нитритного азота в почвах, грунтах, донных отложениях, илах, отходах производства и потребления

фотометрическим методом с реактивом Грисса. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2012. – 18 с.

3.17. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.53-08 Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм сульфат-ионов в почвах, илах, донных отложениях, отходах производства и потребления гравиметрическим методом. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2008. – 14 с.

3.18. ПНД Ф 16.1.54-2008 Методика измерений массовой доли водорастворимых подвижных форм фтора (фторид-ионов) в пробах водной вытяжки почв методом прямой потенциометрии. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. 2008. – 17 с.

3.19. ПНД Ф 16.2:2.2:3:3.58-08 Методика выполнения измерений массовой доли влаги в твердых и жидких отходах производства и потребления, почвах, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом. – М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2008. – 10 с.

3.20. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.60-09 Методика выполнения измерений массовых долей фенола и фенолпроизводных в почвах, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом хромато-масс-спектрометрии. – М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2009. – 20 с.

3.21. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09 Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2009. – 23 с.

3.22. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.64-10 Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, отходов производства и потребления гравиметрическим методом. – М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2010. – 14 с.

3.23. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.66-10 Методика измерений массовой доли анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим методом. – М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2010. – 20 с.

3.24. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.67-10 Методика выполнения измерений массовой доли азота нитратов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим методом с салициловой кислотой. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. 2010. 18 с.

3.25. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.70-10 Методика измерений массовой доли цианидов (в т.ч. находящихся в форме комплексных соединений) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, жидких и твердых отходах производства и потребления фотометрическим методом с пиридином и барбитуровой кислотой. М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2010. – 20 с.

3.26. ПНД Ф 16.1:3.72-2012 Методика измерений массовой доли нитрат-ионов в пробах почв, отходов от водоподготовки, обработки сточных вод и использования воды потенциомет-

рическим методом. – Екатеринбург: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2012. – 12 с.

3.27. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.79-2013 Методика измерений массовых долей ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления газохроматографическим методом с масс-спектрометрическим детектированием (НДП 30.5.102-2011). М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2013. – 17 с.

4. Основное аналитическое оборудование

В таблице 2 приведен перечень и характеристики основного оборудования, применяемого при испытании образцов по настоящей Программе.

Таблица 2 – Перечень, назначение и характеристики основного аналитического оборудования

Наименование оборудования	Фирма-производитель	Назначение и основные технические характеристики
Хромато-масс-спектрометр SCION SQ Select	«Bruker Corporation», США	Количественное определение и идентификация органических соединений. Массовый диапазон 1-1200 m/z. База спектров NIST до 200 тыс. соединений.
Жидкостной хроматограф LC-20AD Prominence	«Shimadzu», Япония	Качественное и количественное определение органических соединений. Спектрофотометрический детектор с диодной матрицей с диапазоном 190-800 нм.
Спектрограф PGS-2 с многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС	«Карл Цейсс ЙЕНА», Германия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», (г. Новосибирск)	Определение концентраций 37 химических элементов с испарением пробы из канала угольного электрода.
Спектрометр эмиссионный с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo	«Thermo Scientific», США	Определение концентраций 60 химических элементов в водной среде. Предел измерения от 1 ppm до 100 %. Высокотемпературный источник возбуждения – индуктивно-связанная плазма мощностью 750–1350 Вт.
Элементный анализатор ELTRA CHS 580	«Eltra GmbH», Германия	Определение углерода, водорода и серы в отходах методом ИК-спектрометрии.
Спектрофотометр UV1800	«Shimadzu», Япония	Определение соединений, поглощающих в области 190-1100 нм
Анализатор Анион 4110	ООО «Инфраспек-Аналит», г.Новосибирск	Определение pH и анионов в водных вытяжках

5. Требования охраны труда

5.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

5.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

5.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6. Требования к квалификации оператора

6.1. К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или техника, владеющих необходимыми методами анализа отходов, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации аналитического оборудования.

6.2. К выполнению работ по отбору проб и пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника или лаборанта, обученных методикам отбора и подготовки проб для анализа отходов.

7. Этапы процесса

7.1. Отбор и подготовка проб

Отбор проб отходов минерального происхождения должен быть проведен в соответствии с ПНД Ф 12.4.2.1-99 с соблюдением общих требований представительности отбираемых проб. При отборе проб необходимо учитывать перечень определяемых показателей и соблюдать требования, указанные в методиках на их определение. Для определения органических загрязняющих веществ, цианидов и выполнения биотестирования проба должна быть отобрана в темную стеклянную банку с плотно закручивающейся крышкой. Каждая проба, передаваемая на испытание по настоящей Программе должна сопровождаться Актом отбора проб, с указанием ее наименования, даты и места отбора, и подписью лица, отбравшего пробу.

Для определения органических загрязняющих веществ (фенолов, ПАУ, нефтепродуктов) и выполнения биотестирования проба отхода подается в испытательную лабораторию в ее исходном состоянии. Подготовка проб для определения элементного состава отходов должна быть проведена в соответствии с требованиями методик определения показателей и включать в себя последовательные операции дробления, сокращения, измельчения и деления пробы с целью ее подготовки до состояния, пригодного для соответствующего испытания (исследования). Для испытаний по настоящей Программе готовят два типа проб: крупностью 1 мм и крупностью 0-0,074 мм.

7.2. Предварительное исследование пробы по определению валового содержания элементов спектральным полуколичественным методом в сложных пробах неизвестного состава

Предварительно в пробе выполняется полуколичественное спектральное определение 35 элементов методом испарения из канала угольного электрода. В качестве источника возбуждения используется электрическая дуга между угольными электродами. Разложение излучения источника света в спектр производится с помощью спектрографа «PGS-2» («Карл Цейсс ЙЕНА», Германия), оснащенного плоской дифракционной решеткой с 651 штрих/мм. Спектр

возбуждается в дуге переменного тока силой от 10 до 25 А, время экспозиции 2 мин. Спектры обрабатываются с помощью многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск), предназначенного для измерения интенсивностей спектральных линий и последующего вычисления концентраций анализируемых веществ. Математическая обработка результатов измерения интенсивностей спектральных линий осуществляется с помощью программного обеспечения «АТОМ 3.1».

На основании результатов выполненного исследования определяется перечень приоритетных элементов, подлежащих количественному определению методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии.

7.3. Определение количественного содержания соединений в валовой, подвижной форме и водной вытяжке

Количественное содержание валовых форм элементов определяют по ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98, подвижных форм элементов – по ПНД Ф 16.1:2.3:3.50-08. Содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) определяют по ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09, фенолов – по ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.60-09, летучих ароматических углеводородов – по ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.79-2013.

Метод гравиметрии применяется для определения концентрации нефтепродуктов (ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.64-10) влаги (ПНД Ф 16.2:2.2:3:3.58-08), сульфатов (ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.53-08). Метод фотометрии используется для измерений массовой доли формальдегида (ПНД Ф 16.1:2.3:3.45-05) и СПАВ (ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.66-10), нитратов (ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.67-10), нитритов (ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.51-08), цианидов (ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.70-10). Концентрации нитратов (ПНД Ф 16.1:3.72-2012), растворимых фторидов (ПНД Ф 16.1.54-2008), водородного показателя pH (ПНД Ф 16.2:2.2:3:3.33-02) определяются потенциометрическим методом. Содержание углерода в пробах золошлаковых отходов определяется по ГОСТ 32979-2014. Валовое содержание серы определяется по ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.37-2002. Содержание хлоридов определяется меркуриметрически по ПНД Ф 16.2:2.2:3:3.28-02.

7.4. Исследования по идентификации органических загрязнителей в сложных пробах неизвестного состава

Исследования отходов проводятся с использованием метода хромато-масс-спектрометрии. Результаты данного исследования позволяют выявить приоритетные органические соединения для количественного анализа и оценить возможное их мешающее влияние при определении других классов соединений.

7.5. Выполнение биотестирования отходов V класса опасности

Биотестирование выполняется по утвержденным методикам (ФР.1.39.2007.03222, ФР.1.39.2007.03223) с использованием в качестве тест-объектов низших ракообразных дафний (*Daphnia magna*) и зеленых водорослей (*Scenedesmus quadricauda* Turp. Breb.), которые согласно методическим рекомендациям характеризуют токсичность водорастворимых соединений отходов предприятий. В том случае если разные тест-системы показывают неодинаковую реакцию, то в окончательном результате учитывается наиболее чувствительный ответ. Класс опасности устанавливается по кратности разведения водной вытяжки, при которой не выявлено вредного воздействия на биологические объекты. Отнесение отходов к пятому классу опасности основано на действии водной вытяжки отхода без ее разведения, для определения дру-

гих классов опасности оценивается воздействие раствора с соответствующей кратностью разведения (таблица 3).

Таблица 3 – Соответствие кратности разведения водной вытяжки из отхода определенному классу опасности

Класс опасности отхода	Кратность разведения водной вытяжки из опасного отхода, при которой вредное воздействие отсутствует
I	> 10000
II	от 10000 до 1001
III	от 1000 до 101
IV	< 100
V	1

7.6. Расчет класса опасности отхода

Отнесение отходов к классу опасности осуществляется расчетным методом на основе данных количественного химического анализа. Расчет класса опасности отходов выполняется с помощью лицензионного программного обеспечения «Расчет класса опасности отходов», разработанного фирмой «Интеграл» (г. Санкт-Петербург) в соответствии с Приказом Минприроды России от 05.12.2014 г. N 541 «Об утверждении Порядка отнесения отходов I - IV классов опасности к конкретному классу опасности».

7.7. Рекомендации по программам экологического мониторинга объектов окружающей среды в местах складирования отходов и направлениям их возможного использования

При проведении испытания отходов производства с целью оценки возможностей их использования в качестве вторичных ресурсов определяется не только химический состав, но и минералогический, физико-механический состав отходов с целью оценки соответствия продукции, полученной из отходов, различным нормативным документам.

Комплексная программа исследования промышленных отходов используется для разработки методических рекомендаций, содержащих информацию по разным направлениям: по номенклатуре обязательных к изучению показателей для конкретных видов отходов, по составу программ экологического мониторинга на территориях складирования отходов, по выбору способов возможной переработки отходов.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

(справочное)



Кемеровская область
Новокузнецкий
городской округ

АДМИНИСТРАЦИЯ
ГОРОДА НОВОКУЗНЕЦКА

654080, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 71,
тел. (3843) 321-500, факс. (3843) 32-16-51
телефон 277207 'Иней'
mailto: ob_atd@admknz.info

от А.Н.Иванов № 1/348

№ _____ от _____

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Н.В. Журавлевой
«Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и
переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние
природной среды»

Результаты диссертационной работы Журавлевой Натальи Викторовны «Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, используются в деятельности комитета охраны окружающей среды и природных ресурсов администрации города Новокузнецка и общественного экологического Совета при Главе города.

Разработанные соискателем методические, организационные и технические решения были использованы при создании Комплексной программы охраны окружающей среды и экологической безопасности города Новокузнецка (2013г.), Программы мероприятий по сокращению выбросов бенз(а)пирена в атмосферу г. Новокузнецка (2014г.). Содержание данных программ составлено с учетом, в том числе, научно обоснованного перечня загрязняющих веществ, образующихся при добыче и переработке углей.

В соответствии с постановлением администрации города Новокузнецка от 5 июня 2012 г. № 80 «О создании общественного экологического Совета при Главе города Новокузнецка» Журавлева Наталья Викторовна является Руководителем общественного экологического Совета при Главе города Новокузнецка с 2012 г. по настоящее время.

Глава города

С.П. Кузнецов

Председатель комитета охраны окружающей среды
и природных ресурсов

И.Н. Саякина



**ДЕПАРТАМЕНТ ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

650000, г. Кемерово, Советский пр-т, 63

т. 58-55-56, факс 58-69-91

E-mail: kea@ako.ru

Официальный Web-сайт: www.kuzbasseco.ru

От 04.01.2017 № 4-МК
на № _____ от _____

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Н.В. Журавлевой
«Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и
переработки углей Кузнецкого угольного бассейна
на экологическое состояние природной среды»

Результаты диссертационной работы Журавлевой Натальи Викторовны «Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 25.00.36 – Геоэкология (горно-перерабатывающая промышленность), используются в деятельности департамента природных ресурсов и экологии Кемеровской области при государственном управлении в области охраны окружающей среды, в том числе при осуществлении регионального государственного экологического надзора.

В частности, «Методические рекомендации по контролю приоритетных загрязнителей окружающей среды в зоне влияния предприятий угледобывающей и углеперерабатывающей промышленности Кемеровской области», разработанные автором, используются при планировании первоочередных природоохранных мероприятий в регионе. Данные

рекомендации составлены с учетом научно обоснованного перечня загрязняющих веществ, образующихся при добыче и переработке углей.

Разработанные соискателем методические, организационные и технические решения были использованы при проведении мониторинговых исследований атмосферного воздуха в районе п. Каракан Беловского муниципального района Кемеровской области (2013 г.) в зоне влияния Караканского угольного разреза; при проведении мониторинговых исследований качества воды р. Уса в Междуреченском городском округе Кемеровской области (2013 г.) в зоне влияния угольных предприятий округа. По результатам мониторинговых исследований представлены экспертные заключения, в которых обосновано влияние угольных предприятий на объекты окружающей среды по приоритетным загрязняющим веществам.

В соответствии с приказом департамента природных ресурсов и экологии Кемеровской области от 21 июня 2016 г. № 134 Журавлева Наталья Викторовна аттестована в качестве эксперта и привлекается к проведению мероприятий по контролю при осуществлении государственного экологического надзора, в том числе в области охраны атмосферного воздуха; в области использования и охраны водных объектов. Автором подготовлено и выдано 7 экспертных заключений, в которых проанализировано влияние на локальные экосистемы деятельности угольных предприятий при подземной, открытой добыче угля; на основании экспертиз соискателя оценено соблюдение хозяйствующими субъектами обязательных требований природоохранного законодательства.

Начальник департамента природных ресурсов и
экологии Кемеровской области



С.В. Высоцкий

Начальник управления государственного надзора,
кандидат химических наук

М.А. Мжельская



**ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ЗАПАДНО-СИБИРСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР»**
АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ ИЛ № RA.RU.21AЯ07, ВЫДАН 17.02.2015

654006, г. Новокузнецк Кемеровской области
ул. Орджоникидзе, 9
Телефоны: (8-3843) приемная 74-56-19
отдел по работе с заказчиками 74-57-22
Факс: (8-3843) 74-57-22, 74-51-65
E-mail: main@zsic.ru www.zsic.ru

ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр»
ИНН 4217048943 КПП 421701001
расчётный счёт № 40702810537070003310
Филиал № 5440 ВТБ 24 (ПАО) г. Новосибирск
Кор/счёт № 30101810450040000751 БИК 045004751

Исх. № 2355 от 19.12.2016 г.

СПРАВКА

**о внедрении результатов диссертационного исследования
Н.В. Журавлевой на тему «Обоснование, разработка и развитие методов
оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна
на экологическое состояние природной среды», представленной на соискание
ученой степени доктора технических наук по специальности
25.00.36 – Геоэкология (горно-перерабатывающая промышленность)**

Результаты диссертационного исследования Журавлевой Натальи Викторовны на тему «Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, внедрены в производственный процесс ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр» по следующим направлениям:

1. Разработанная автором методика определения гранулометрического состава угольных порошков используется для изучения дисперсного состава угольных шламов, промышленных выбросов в атмосферу, взвешенных веществ в сточных водах предприятий по добыче и переработке углей.
2. ГОСТ Р 55955-2014 «Стандартная практика определения содержания газа в угле», в разработке которого Н.В. Журавлева принимала активное участие, введен в область аккредитации испытательной лаборатории и используется при изучении газоносности угольных пластов.
3. Методика по определению содержания 2,4,6-тринитротолуола и его метаболитов в поверхностных водах и отходах используется для контроля и экспертизы геоэкологического состояния объектов природной среды.
4. Комплексная программа исследования токсичности промышленных отходов используется для определения компонентного состава и расчета класса опасности отходов добычи и переработки углей.
5. Определение состава и физико-химических свойств метана угольных пластов Талдинского метаноугольного месторождения, в том числе экологически значимых показателей (серосодержащих соединений, тяжелых углеводородов) выполняется для ООО «Газпром добыча Кузнецк» с 2008 г. по настоящее время с высоким качеством аналитических работ.

Генеральный директор ОАО «ЗСИЦентр» _____ А.Г. Завадкин

Первый заместитель генерального директора
Начальник Испытательной лаборатории _____ Т.Н. Воропаева



ОАО «ЗСИЦентр», 654006, Россия, г. Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9
E-mail: main@zsic.ru; www.zsic.ru, т/факс (8-3843) 74-56-19

УТВЕРЖДАЮ



Директор НФИ КемГУ,
кандидат философских наук
В.С. Гершгорин

2016 г

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы

Наталии Викторовны Журавлевой

«Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды»

Мы нижеподписавшиеся комиссия в составе: Ермак Н.Б. – заведующей кафедрой экологии и техносферной безопасности, Чмелева К.В., заместителя заведующего кафедрой экологии и техносферной безопасности, удостоверяем, что результаты диссертационной работы Журавлевой Н. В. «Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 25.00.36 – Геоэкология (горно-перерабатывающая промышленность), внедрены в учебный процесс Новокузнецкого института (филиала) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет».

Методические, технические и организационные решения по созданию и совершенствованию инструментов для практической оценки и прогноза геоэкологического состояния природной среды в угледобывающих регионах, разработанные соискателем, использованы при подготовке выпускных квалификационных работ бакалавров по направлению 05.03.06 Экология и природопользование

вание, профиль Геоэкология, магистров по направлению 05.04.06 Экология и природопользование, профиль Экологическое проектирование и экспертиза.

Журавлева Н.В. руководит практикой и научно-исследовательской работой обучающихся, под ее руководством подготовлено 10 выпускных квалификационных работ, в которых нашли отражение предложенные соискателем подходы к оценке токсичности промышленных отходов добычи и переработки углей, определению токсичных полициклических ароматических углеводородов и тонкодисперсных углеродсодержащих частиц в объектах окружающей среды Кемеровской области.

Зав. кафедрой экологии и ТБ
НФИ КемГУ, канд. биол. наук



Н.Б. Ермак

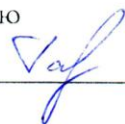
Зам. заведующей кафедрой
экологии и ТБ НФИ КемГУ, канд. тех. наук



К.В. Чмелева

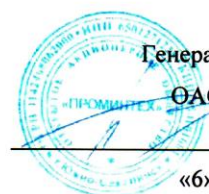
Личные подписи Н.Б. Ермак и К.В. Чмелевой заверяю

Начальник кадровой службы НФИ КемГУ



Е.А. Гардер

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор

ОАО «ПромИнТех»

Г.А. Березов

«6» декабря 2016 г.

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационного исследования Н.В. Журавлевой на тему: «Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 25.00.36 – Геоэкология (горно-перерабатывающая промышленность)

Результаты диссертационного исследования Журавлевой Натальи Викторовны на тему «Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, использованы в ОАО «ПромИнТех» при исследовании микросфер зол уноса от сжигания углей. Автором проведено комплексное изучение физико-химических свойств микросфер зол уноса углей, включающее определение фазового и элементного составов, пористой структуры, распределения частиц по размерам, исследований с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Показана возможность применения этого материала в качестве сорбента и определена максимальная емкость микросфер по нефтепродуктам, которая составляет величину 100 мас. %. Выполнены опыты по извлечению нефтепродуктов из модельных загрязненных вод, степень очистки воды от поверхностного слоя нефтепродуктов составляет 99,99 мас. %.

Исследования выполнялись в течение 2014 г., по результатам которых были предоставлены протоколы испытаний и отчет о научно-исследовательской работе.

Начальник отдела НИОКР
ОАО «ПромИнТех», к.т.н

Г.В. Болдырев



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

«ПРОМЭНЕРГОПРОЕКТ»

654029, Россия, Кемеровская обл.
г. Новокузнецк, ул. Карбышева, 5

тел.: 007 (3843) 74-73-19
факс: 007 (3843) 74-73-19
E-mail: prom_energo@mail.ru

СПРАВКА

**об использовании результатов диссертационного исследования
Н.В. Журавлевой на тему: «Обоснование, разработка и развитие методов
оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного
бассейна на экологическое состояние природной среды»**

Результаты диссертационного исследования Журавлевой Натальи Викторовны на тему: «Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 25.00.36 – Геоэкология (горно-перерабатывающая промышленность), использованы в ООО «Промэнергопроект» при определении гранулометрического состава взвешенных веществ в сточных водах угольного предприятия. Данные исследования проводились при выполнении проектной документации с целью выбора оптимальной технологической схемы очистки шахтных вод ООО «УК «Межегейуголь».

Для определения дисперсного состава частиц в шахтных водах автором использован метод лазерной гранулометрии, обеспечивающий измерение размеров частиц в широком диапазоне значений (от 0,1 мкм до 1 мм). Исследования выполнялись в течение 2015 г., по результатам которых были предоставлены протоколы испытаний.



Директор ООО «Промэнергопроект»
Т.А. Еремкина Т.А. Еремкина

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УПРАВЛЕНИЕ
ФЕДЕРАЛЬНОЙ СЛУЖБЫ
ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ
ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОРА)
ПО КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ
(Управление Росприроднадзора
по Кемеровской области)

По месту требования

ул. Ноградская, 19А, г. Кемерово, 650000
тел. (3842) 75-93-54; факс (3842) 36-96-24
Е-mail: rpn42@rpn.gov.ru
ОКПО 36684406, ОГРН 1024200680723,
ИНН/КПП 4207052250/420501001
Сайт: www.42rpn.gov.ru

09.12.2016 № 16-7/9217

На № _____ от _____

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы Н.В. Журавлевой
«Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки
углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды»,
представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности
25.00.36 – Геоэкология (горно-перерабатывающая промышленность)

Результаты диссертационной работы Журавлевой Натальи Викторовны
«Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и
переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое
состояние природной среды», представленной на соискание ученой степени
доктора технических наук, применяются в непосредственной деятельности
Управления Федеральной службы по надзору в сфере природопользования
(Росприроднадзора) по Кемеровской области.

Разработанная автором комплексная программа оценки токсичности
отходов добычи и переработки углей, включающая определение валовых,
подвижных и водорастворимых форм токсичных элементов и органических
веществ, используется при определении компонентного состава и класса
опасности вскрышных и вмещающих пород, золошлаковых отходов, шламов
углеобогащения и других отходов.

Данные, полученные автором по указанным видам отходов, учтены при
формировании Банка данных об отходах и технологиях утилизации,
обезвреживания отходов.



Руководитель Управления Росприроднадзора
по Кемеровской области
И.А. Климовская

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего
образования

**"Сибирский государственный
индустриальный университет"**
(СибГИУ)

ул. Кирова, 42, г. Новокузнецк
Кемеровской обл., 654007
Тел.: (3843) 46-35-02. Факс (3843) 46-57-92
E-mail: rector@sibsiu.ru
<http://www.sibsiu.ru>

12.12.2016 № 02/3374

на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ:

Ректор ФГБОУ ВО

«Сибирский государственный
индустриальный университет»

д.т.н., профессор Е.В. Протопопов

**СПРАВКА**

о внедрении результатов диссертационной работы Н.В. Журавлевой
«Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и
переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое
состояние природной среды»

Результаты диссертационной работы Журавлевой Натальи Викторовны
«Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и
переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое
состояние природной среды», представленной на соискание ученой степени
доктора технических наук по специальности 25.00.36 – Геоэкология (горно-
перерабатывающая промышленность), внедрены в учебный процесс
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Сибирский государственный индустриальный
университет». В частности:

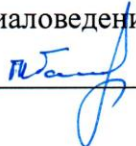
1. Внедрены в учебный процесс Института металлургии и
материаловедения при подготовке студентов по направлениям 20.03.01
«Техносферная безопасность» (профиль: Инженерная защита окружающей
среды), 05.03.06 «Экология и природопользование» (профиль: Экология),
22.03.02 «Металлургия» (профиль: Металлургия техногенных и вторичных

ресурсов). Для указанных направлений подготовки студентов разработаны учебно-методические комплексы по дисциплинам: «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», «Аналитические основы экологического мониторинга», «Методы и приборы контроля окружающей среды и экологический мониторинг», «Химия окружающей среды», «Экологическая химия».

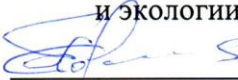
При подготовке вышеуказанных учебно-методических комплексов учтен разработанный автором и научно обоснованный перечень загрязняющих веществ, образующихся при добыче, переработке углей, включающий токсичные элементы, полициклические ароматические углеводороды и др.

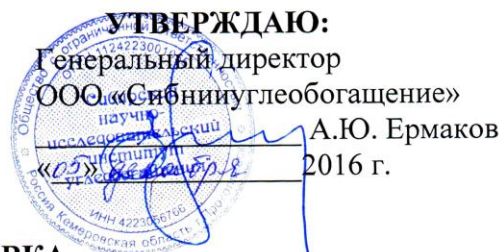
2. Предложенная автором программа комплексных исследований отходов добычи и переработки углей Кузбасса, включающая оценку валового содержания элементов, их подвижных и водорастворимых форм, содержания токсичных органических соединений, исследование биотоксичности, нашла отражение в курсах повышения квалификации учебного центра «Экологическая безопасность» института дополнительного профессионального образования СибГИУ по направлениям «Обеспечение экологической безопасности при работах в области обращения с опасными отходами» и «Профессиональная подготовка лиц на право работы с отходами 1-4 классов опасности», включающим дисциплину «Лабораторно-аналитическое обеспечение деятельности по обращению с опасными отходами».

Директор Института металлургии и материаловедения, д.т.н., профессор

 Г.В. Галевский

Зав. кафедрой теплоэнергетики и экологии, к.т.н., доцент

 С.Г. Коротков



СПРАВКА

об использовании результатов диссертационного исследования Журавлевой Н.В. на тему: «Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 25.00.36 – Геоэкология (горно-перерабатывающая промышленность)

Результаты диссертационного исследования Журавлевой Н. В. направлены на обоснование, разработку и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды» использованы в ООО «СибНИИУглеобогащение» при определении гранулометрического состава угольной пыли в промышленных выбросах в атмосферу фабрик по обогащению угля. Данные исследования проводились с целью оптимизации работы аспирационных установок обогатительных фабрик Кузбасса.

Для определения дисперсного состава угольных порошков автором использован метод лазерной гранулометрии, обеспечивающий измерение размеров частиц в широком диапазоне значений (от 0,1 мкм до 1 мм). Исследования выполнялись в течение 2014-2016 гг., по результатам которых были предоставлены протоколы испытаний.

Заместитель генерального директора
ООО «СибНИИУглеобогащение» по науке,
докт. техн. наук, профессор

В.В. Сенкус



**ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«СИБЭКОТЕХНИКА»**



УТВЕРЖДАЮ:



В.И. Федяев

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационного исследования
Н.В. Журавлевой на тему: «Обоснование, разработка и развитие методов оценки
влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на
экологическое состояние природной среды»

Результаты диссертационного исследования Журавлевой Натальи Викторовны на тему «Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды», представленного на соискание ученой степени доктора технических наук, используются нашим предприятием при разработке рабочих проектов и создании технологических комплексов по приготовлению и сжиганию суспензионного водоугольного топлива (ВУТ), получаемого на основе углей Кузнецкого угольного бассейна и отходов их добычи и переработки (угольных шламов).

Автором показано, что вихревая технология сжигания жидкого угольного топлива, используемая нашим предприятием, позволяет существенно снизить выбросы вредных веществ в атмосферу. Кроме того установлено, что данные условия сжигания ВУТ не приводят к образованию многоядерных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в том числе и бенз(а)пирена. Проведенные испытания показали, что из всего перечня ПАУ в отходящих газах присутствуют только фенантрен (1,12 мкг/м³), флуорантен (1,40 мкг/м³), хризен (0,12 мкг/м³) и пирен (0,35 мкг/м³), значения которых существенно меньше допустимых.

Директор по науке ЗАО «Научно-производственный центр «Сибэкотехника»,

д.т.н., профессор В.И. Мурко
«28» ноября 2016г.



**ОБЩЕСТВО С
ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ЭКОМАШ»**

654000 Новокузнецк, Строителей пр., 41,

ИНН/КПП 4220022695/422701001

ОКПО 57643156, ОГРН 1024201758525

Тел./факс: +7(3843)469922

06.12.52016 № 822 /16

На № _____ от _____

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационного исследования
Н.В. Журавлевой на тему: «Обоснование, разработка и развитие методов
оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна
на экологическое состояние природной среды»

Результаты диссертационного исследования Журавлевой Натальи Викторовны на тему «Обоснование, разработка и развитие методов оценки влияния добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 25.00.36 – Геоэкология (горно-перерабатывающая промышленность), использованы в ООО «Экомаш» при исследовании отходов переработки углей и определении направлений их дальнейшего использования.

Разработанная автором комплексная программа оценки токсичности отходов добычи и переработки углей, включающая определение валовых, подвижных и водорастворимых форм токсичных элементов и органических веществ, оценки биотоксичности, была использована при определении компонентного состава и класса опасности лежалых жидких отходов коксохимического производства. Исследования выполнялись в 2014-2016 гг., по результатам которых были предоставлены протоколы испытаний.



Директор ООО «Экомаш»
А.А. Ерыгин