

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

На правах рукописи

Гущина Татьяна Олеговна

**НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОЦЕНКИ ВОДНО-
МИГРАЦИОННОЙ ОПАСНОСТИ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ И
СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ**

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва, 2021 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Анализ российского и зарубежного опыта оценки содержания потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи и сжигания углей.....	9
1.1 Зарубежный опыт оценки потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи и сжигания углей	11
1.2 Российская практика оценки потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи и переработки углей.....	26
Глава 2 Характеристика объектов и методов исследований	37
2.1 Отбор и подготовка проб	37
2.2 Методы испытаний отходов добычи и сжигания углей	38
2.3 Состав и характеристика твердых отходов добычи и сжигания углей	47
Глава 3 Разработка методики определения водорастворимых форм потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи и сжигания углей.....	59
3.1 Влияние условий экстракции на выход водорастворимых веществ из твердых отходов добычи и сжигания углей.....	60
3.2 Влияние условий экстракции на степень извлечения водорастворимых форм потенциально опасных элементов из твердых отходов добычи и сжигания углей.....	70
3.3 Методика определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей	73
Глава 4 Апробация методики определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей.....	77
4.1 Водорастворимые формы потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи углей различных месторождений КАБ	77
4.2 Водорастворимые формы потенциально опасных элементов в твердых отходах сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса.....	85
4.3 Оценка водно-миграционной опасности твердых отходов добычи и сжигания углей.....	90
Глава 5 Разработка методики определения риска образования кислых дренажных вод из отходов добычи и сжигания углей.....	101

5.1. Этапы разработки методики определения потенциала нейтрализации твердых отходов добычи и сжигания углей.....	102
5.2 Анализ и интерпретация результатов определения потенциала нейтрализации отходов добычи и сжигания углей	108
5.3. Методика определения потенциала нейтрализации твердых отходов добычи и сжигания углей.....	119
5.4 Определение потенциала нейтрализации твердых отходов добычи и сжигания углей.....	123
5.5 Оценка мобильных форм потенциально опасных элементов в отходах с учетом рисков дренажа кислых вод.....	127
Глава 6 Рекомендации по порядку опробования твердых отходов добычи и сжигания углей в части оценки их водно-миграционной опасности при размещении и использовании.....	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	137
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	142

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Твердые отходы добычи и сжигания углей составляют значительную часть в общем объеме образующихся в мире промышленных отходов. При размещении и использовании твердых отходов добычи и сжигания углей должны оцениваться риски их негативного воздействия на объекты окружающей среды, что входит в задачи экологической экспертизы, действующей в Российской Федерации на основании Федерального закона от 23.11.1995 N 174-ФЗ «Об экологической экспертизе» (с изменениями на 3 августа 2018 года). Для выявления воздействия на окружающую среду этих отходов должна использоваться достоверная информация о приоритетных загрязнителях и об их способности к миграции в воды, атмосферный воздух и почвы.

В мировой практике для оценки экологической опасности отходов добычи и сжигания углей разработаны многочисленные методы, включающие, в числе прочих, определение валового содержания потенциально опасных загрязнителей и их миграционной способности в окружающую среду. Работы зарубежных и российских специалистов, функционирующих в области управления отходами, показали, что основными экологически значимыми характеристиками отходов добычи и сжигания углей, определяющими их водно-миграционную опасность, являются показатели, отражающие мобильность макро- и микроэлементов, входящих в состав отходов, а также риски образования кислых вод.

В настоящее время в Российской Федерации водно-миграционную опасность отходов оценивают в соответствии с Санитарными правилами по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления (СП 2.1.7.1386-03). Для предварительной оценки водно-миграционной опасности отхода используют ориентировочный водно-миграционный показатель (ОВМП_Е), рассчитываемый по превышению

предельно допустимой концентрации потенциально опасных элементов в водном экстракте.

В настоящее время в Российской Федерации практически отсутствует надежная информация о содержаниях в твердых отходах добычи и сжигания углей потенциально опасных элементов (ПОЭ), в том числе в мобильных формах (растворимых в воде и в кислых водных средах), а также нормативно-методическое обеспечение, регламентирующее порядок их количественной оценки. Методическое обеспечение и практика оценки рисков образования кислых вод при контакте отходов добычи и сжигания углей с водой в Российской Федерации также отсутствует. Это затрудняет проведение экспертизы отходов и делает невозможным применение установленных критериев для оценки их воздействия на водные объекты при размещении и вторичном использовании.

В связи с этим, актуальными являются исследования, направленные на обоснование и разработку нормативно-методического обеспечения для определения мобильных форм потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи и сжигания углей и рисков образования ими кислых вод.

Работа выполнена в рамках гранта «Подвижные формы макро- и микроэлементов в отходах добычи и сжигания углей» Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-35-90117).

Цель работы – обоснование и разработка методов определения мобильных форм макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей и оценки рисков образования кислых вод при контакте этих отходов с водой.

Идея работы заключается в определении условий извлечения мобильных форм потенциально опасных макро- и микроэлементов из отходов добычи и сжигания углей, концентрацию которых в полученных экстрактах используют для предварительной оценки водно-миграционной опасности отхода.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Водно-миграционный потенциал отходов добычи и сжигания углей определяют на основе данных о концентрации потенциально опасных элементов в растворах, полученных при однократной водной экстракции отходов при соотношении твердой и жидкой фазы 1:50, в течение трех часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании.

2. Риск образования кислых стоков при контакте отходов добычи и сжигания углей с водой оценивают по показателю потенциала нейтрализации (Net NP), рассчитанному в тоннах эквивалента кальция (Ca^{+2}) на 1000 тонн отхода, с учетом величин общего (NP) и кислотного (AP) потенциалов нейтрализации.

3. Для достоверной оценки водно-миграционной опасности твердых отходов добычи и сжигания углей необходимо учитывать потенциал нейтрализации этих отходов. Если потенциал нейтрализации (Net NP) отхода указывает на риск образования кислых вод (Net NP составляет менее (-8) тонн эквивалента Ca^{+2} на 1000 тонн отхода или находится в диапазоне от (-8) до (+8), рекомендуется проводить определение мобильных форм потенциально опасных элементов в отходах растворами кислот.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждаются: представительным объемом экспериментальных исследований, проведенных на отходах добычи и сжигания углей различных месторождений; применением для оценки состава и свойств отходов стандартных методов и хорошо апробированных методик; использованием современного аналитического и испытательного оборудования с высокими метрологическими характеристиками; сходимостью и воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований.

Методы исследований. В работе использовали стандартные методы определения влажности и зольности твердых отходов добычи и сжигания углей, а также инструментальные методы определения отдельных элементов в твердых отходах и водных экстрактах из них: потенциометрическое

титрование с ион-селективным электродом для определения содержания фтора; атомно-абсорбционную спектрометрию с пиролитической приставкой для определения содержания ртути; атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией для определения содержания мышьяка, селена, стронция и кадмия; атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой для определения других макро- и микроэлементов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Выход водорастворимых веществ из твердых отходов добычи и сжигания углей зависит от соотношения твердой и жидкой фазы (Т:Ж). Установлено, что выход водорастворимых веществ из отходов после однократной водной экстракции при соотношении Т:Ж, равном 1:50, эквивалентен их выходу после 10 циклов последовательных экстракций при соотношении Т:Ж, равном 1:5.

2. Ориентировочные водно-миграционные показатели, рассчитанные с использованием результатов определения состава водорастворимых веществ, показывают, что отходы добычи и сжигания углей разных месторождений Канско-Ачинского и Кузнецкого бассейнов относятся к 4 классу опасности (малоопасному) и не оказывают отрицательное влияние на условия жизни и здоровье человека в результате миграции компонентов отходов в грунтовые и поверхностные воды.

3. Содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов в отходах добычи бурых углей разных месторождений Канско-Ачинского бассейна существенно различается по таким элементам как кальций, фтор, магний, марганец, сера и стронций. Приоритетными загрязнителями в этих отходах являются водорастворимые формы железа, ванадия и, в некоторых случаях, цинка и марганца.

4. Отходы сжигания углей различных месторождений Красноярского края и Кузбасса отличаются более высоким содержанием водорастворимых

форм таких потенциально опасных элементов как мышьяк, кальций, фтор, стронций и цинк, по сравнению с отходами добычи углей.

Практическое значение и реализация результатов работы

Полученные в рамках диссертационной работы результаты экспериментальных исследований использованы для разработки национального стандарта ГОСТ Р 58914-2020 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода и состава водорастворимых форм веществ». Стандарт устанавливает метод определения выхода водорастворимых форм веществ из лигнитов, бурых и каменных углей, антрацита, отходов их добычи и обогащения, а также из твердых отходов сжигания углей и материалов на их основе. Полученные в работе результаты используются для разработки нормативных документов, а также мероприятий по безопасному использованию отходов добычи и сжигания углей для целей восстановления нарушенных земель горных предприятий.

Апробация работы. Основные научные и практические результаты работы были доложены: на 3-й Международной научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений» (9–11 октября 2018 г.); на 18-й Международной научно-практической конференции «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов» (Чита, 28–30 ноября 2018 г.); на 3-й Всероссийской научно-практической конференции «Наука и образование: актуальные исследования и разработки» (Чита, 29–30 апреля 2020 г.); на научных симпозиумах «Неделя горняка» (НИТУ «МИСиС», Москва, 2017-2019 гг.), а также на научных семинарах НИТУ «МИСиС».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 5 – в научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, из них 4 в журналах, индексируемых в базах данных Scopus.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 107 источников, содержит 17 рисунков и 32 таблицы.

Глава 1 Анализ российского и зарубежного опыта оценки содержания потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи и сжигания углей

Угольная промышленность входит в число отраслей, оказывающих существенное воздействие на окружающую среду [1]. Существующие в настоящее время технологии добычи, обогащения и сжигания угля сопровождаются образованием твердых отходов, размещение которых выводит из пользования значительные площади земельных угодий, а также ухудшает состояние водных объектов [2-3]. Кроме того, угледобывающие и энергетические предприятия несут значительные расходы, связанные с размещением отходов.

В ежегодном экологическом Государственном докладе Минприроды [4] указано, что в 2018 году в отвалах и хвостохранилищах на территории Российской Федерации в результате добычи и обогащения углей накоплено около 6,8 млрд тонн отходов. Эти отходы представлены, в основном, вскрышными и вмещающими породами, а также отходами обогащения углей. Утилизация таких отходов осуществляется, как правило, в местах их добычи и обогащения [5-6]. В основном эти отходы используются для закладки горных выработок или рекультивации земель. Отходы добычи и обогащения углей могут также использоваться и в качестве вторичного сырья в строительных работах, например, при устройстве оснований дорог, а также при производстве строительных материалов, таких как пористые заполнители, стеновые керамические материалы и др. [7]. Тем не менее, доля их использования в качестве вторичного сырья в Российской Федерации в настоящее время не соответствует аналогичному показателю в развитых странах. Повышение уровня использования промышленных отходов при производстве товаров и выполнении различного вида работ является важнейшей задачей государственного значения [8].

При сжигании угля образуются твердые продукты – зола, шлак и золошлаковые отходы. Выход отходов сжигания зависит от разновидности и

зольности угольного топлива (бурый уголь, антрацит, каменный уголь и др.) и может изменяться в интервале от 5 до 75 % [9-11]. При этом в мире годовой выход золы и шлака от ТЭС, работающих на твердом угольном топливе, в среднем составляет около 25 млн тонн [12]. В настоящее время в России утилизируется (перерабатывается для дальнейшего использования в хозяйственной деятельности) не более 10–12 % таких отходов, в то время как в ряде стран утилизируется 70–95 % от выхода ЗШО [13-15].

При размещении и использовании твердых отходов добычи и сжигания углей должны оцениваться риски их негативного воздействия на окружающую среду, в том числе на водные объекты [16-17]. Немаловажным условием сокращения количества образующихся при добыче и переработке углей отходов является их вторичное использование. Для выявления воздействия на окружающую среду твердых отходов добычи и переработки углей должна использоваться достоверная информация о приоритетных загрязнителях в отходах и об их миграционной способности переноса в воды, атмосферный воздух и почвы [18].

Определяющую роль в негативном воздействии на водные объекты в угольной промышленности оказывают шахтные и карьерные воды [19], доля которых в общем объёме сточных вод составила в 2017 г. 97,7 % [4]. Химический состав шахтных и карьерных вод определяется химическим составом подземных вод водоносных пластов, участвующих в формировании водопритоков. По химическому составу шахтные и карьерные воды разделяются на кислые ($\text{pH} < 6,5$), нейтральные ($\text{pH} = 6,5-8,5$) и щелочные ($\text{pH} > 8,5$). Основной объём шахтных и карьерных вод относится к категории нейтральных. Кислые шахтные воды встречаются относительно редко, в отдельных угольных бассейнах и месторождениях (Кизеловский бассейн, Восточный Донбасс) с высоким содержанием пиритной и органической серы в угле и вмещающих породах [20-21].

Вопросы, связанные с опасностью размещения твердых отходов добычи и сжигания углей, все чаще находят свое отражение в литературе [22-23],

однако единое мнение о критериях отнесения их к разным категориям опасности в настоящее время отсутствует. Общим мнением является то, что потенциальная опасность твердых отходов добычи и сжигания углей связана с наличием в их составе (или возможным образованием при длительном контакте с окружающей средой) мобильных форм (растворимых в воде и в кислых водных средах) потенциально опасных элементов (ПОЭ).

1.1 Зарубежный опыт оценки потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи и сжигания углей

Работы зарубежных специалистов, функционирующих в области управления отходами, показали, что основными экологически значимыми характеристиками отходов добычи и сжигания углей, определяющими их водно-миграционную опасность, являются показатели, отражающие мобильность макро- и микроэлементов в составе отходов и риски образования ими кислых вод [24-25].

Правовой основой оценки загрязняющих веществ в твердых отходах добычи и сжигания углей в зарубежных странах являются документы, устанавливающие классификацию отходов, правила их управления, оценку воздействия отходов на окружающую среду, а также наилучшие доступные технологии для снижения негативного воздействия отходов на окружающую среду [26-31]. Во всех рассмотренных документах декларируется, что твердые отходы должны размещаться и утилизироваться с использованием наилучших доступных технологий. В части управления отходами добычи и обогащения углей в ЕС принят документ Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities (Справочник по наилучшим доступным технологиям по управлению отвалами в отходах добычи в горном деле — BAT) [32]. В этом документе представлены: статистика накопления отходов, характеристика образцов из хвостохранилищ и породных отвалов, перечень методик для геотехнической и геохимической характеристики хвостохранилищ и породных отвалов, оценка качества

сточных вод, а также рекомендации, регламентирующие определение негативного влияния отходов на объекты окружающей среды. Процедуры отбора проб в значительной степени зависят от стадии разработки месторождения. Теория и практика отбора проб приведена в [33], методики отбора проб на хвостохранилищах представлены в [34] и [35].

Химический и минералогический анализ отходов [32].

Методы химического анализа включают испытания, проводимые на отходах для определения:

- элементов и веществ, присутствующих в минералах, которые могут являться источником кислотности либо ее нейтрализовать;
- макро- и микроэлементов;
- полного состава отходов, который, в совокупности с методами рентгеновской дифракции, может быть использован для количественного анализа минерального состава.

Анализ содержания серы и карбонатов [32].

Особо важным считается определение кислотообразующих веществ на основе серы и нейтрализующих кислотность карбонатов [36]. В качестве кислотообразующих веществ на основе серы приняты минералы, содержащие сульфиды железа (пирит и пирротин) и сульфаты, относящиеся к ярозитам, алунидам (квасцовый камень) и выветрившиеся сульфатные минералы. Также к кислотообразующим веществам отнесены сульфиды редких металлов, которые при попадании в сточные воды в присутствии воды и кислорода окисляются и осаждаются в виде гидроксидов, оксидов либо карбонатов. В настоящее время для определения содержания серы в отходах известны несколько методов. Наибольшую актуальность приобретают методы с использованием высокотемпературного сжигания (например, с использованием автоматических анализаторов серы). Однако эти методы не позволяют определить формы соединений серы (сульфидные, сульфатные и т.п.), а также их разную способность к образованию кислот.

Определение углерода.

Для определения общего содержания углерода (органический углерод, карбонаты) рекомендуется использовать стандартные методы сжигания. Формы содержания углерода часто определяют путем обработки образца с целью удаления определенной фазы углерода, а затем определяют общий углерод в исходном и обработанном образце. Углерод в форме карбонатов определяют по содержанию углерода в полученном остатке [37-38]. Существует несколько методов определения содержания углерода в карбонатах, например так называемый метод «нерастворимого в кислотах углерода» [39].

Общее содержание химических элементов [32].

Аналитические методы определения концентраций металлов в отходах предложено подразделять на неразрушающие и разрушающие. К неразрушающим отнесены методы нейтронно-активационного анализа и рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФА). Преимуществом метода РФА является возможность его использования при полевых работах. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия является наиболее часто используемым методом неразрушающего контроля.

К разрушающим методам анализа отнесены кислотное растворение, спекание и сплавление, предназначенные для растворения образцов и последующего исследования раствора (или остатка) на наличие искомых элементов. Наиболее широко применяемые методы анализа полученных растворов: пламенная и беспламенная атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [40].

Минералогический анализ.

Для минералогического анализа используют петрографические методы в отраженном и проходящем свете, а также методы рентгеновской дифракции. Иногда используют методы сканирующей зондовой и электронной микроскопии (в основном, для определения химического состава продуктов окисления сульфидов).

Мобильность макро- и микроэлементов.

Концентрация макро- и микроэлементов в растворах из твердых отходов отражает потенциальный переход ПОЭ в окружающую среду. Предложена методика последовательных экстракций [41], используемая для определения химического состава элементов в почвах и осадочных породах. Использование этой методики может дать информацию о формах нахождения и мобильности ПОЭ. Метод последовательной экстракции все чаще используют для исследования хвостов и породных отвалах с целью оценки мобильности ПОЭ [42] и удержания этих элементов во вторичных фазах [43]. В качестве примера в таблице 1 приведена семиступенчатая экстракция хвостов и породных отвалов [42].

Таблица 1 – Пример семиступенчатой последовательной экстракции хвостов и породных отвалов

Фаза	Образец/среда экстракции	Условия	Длительность
Водорастворимые	0,25 г образца + 0,25 г силикагеля + 25 мл деионизированной воды	Встряхивание/комнатная температура	2 часа
Способные к ионному обмену	Остаток после первой экстракции + 25 мл 1М раствора ацетата натрия	Встряхивание/комнатная температура	1 час
Карбонаты	Остаток после второй экстракции + 25 мл 1N буферного раствора ацетата натрия с уксусной кислотой (pH=5,0)	Встряхивание/комнатная температура	2 часа
Fe-MnO _{ам} (аморфный)	Остаток после третьей экстракции + 25 мл 0,24 М гидроксилamina гидрохлорида, растворенного в 0,25 М соляной кислоте	Водяная баня/ 50 °С	30 минут
FeO _{хcryst} (кристаллический)	Остаток после четвертой экстракции + 25 мл 4М соляной кислоты	Водяная баня/ 94 °С	30 минут

Продолжение таблицы 1

Фаза	Образец/среда экстракции	Условия	Длительность
Сульфиды	Остаток после пятой экстракции + 2 г хлората натрия + 10 мл концентрированной соляной кислоты. Сепарация полученной смеси и разбавление ее до 25 мл деионизированной водой.	Кипящая водяная баня	45 минут
	Остаток после сепарации + 25 мл 4 N азотной кислоты		40 минут
Силикаты	Растворение остатка после шестой стадии в 10 мл (каждой кислоты) концентрированной HNO ₃ , HClO ₄ , HF + 25 мл 4 M соляной кислоты	220 °C 100 °C	30 минут

Учет кислотной основности [32].

Статические тесты на учет кислотной основности обычно кратковременные (выполняются на протяжении часов или дней) и относительно недорогие. Эти методы разработаны для обеспечения оценок способности вскрышных и вмещающих пород генерировать кислоты, либо их нейтрализовать. Эти испытания не учитывают такие параметры, как доступность минералов, способных выделять либо нейтрализовать кислоты, а также различия между скоростями растворения кислотогенерирующих и кислотонейтрализующих минералов. Эти тесты чаще всего используют в качестве средства мониторинга, а их вовлечение в прогнозные оценки является предметом многочисленных исследований.

Наиболее распространенными методами являются:

- процедура учета кислотной основности Собека (ABA) [44];
- процедура начального теста BC Research Inc. (руководство BC) [45];
- тест на выработку чистой кислоты [46];
- тест на генерирование чистой кислоты [47];

- модифицированная процедура учета кислотной основности [48];
- процедура теста на потенциал нейтрализации Лапакко [49];
- коррекция процедуры учета кислотной основности Собека на присутствие сидерита (добавлением перекиси водорода) [50].

Кроме индивидуальных различий, перечисленные методы включают:

- определение кислотного потенциала на основе общего содержания серы или сульфидов;
- определение потенциала нейтрализации:
 - а) по реакции образца отходов с определенным количеством неорганической кислоты;
 - б) определение эквивалентной основности отхода по поглощенной кислоте;
 - в) пересчет измеренных показателей в потенциал нейтрализации отхода (в г/кг, кг/т или т/1000 т карбоната кальция).

Статические тесты позволяют получить количественные значения потенциала кислотности по общему содержанию серы, либо по содержанию сульфидной серы. Другие методы основаны на ускорении окисления железосодержащих сульфидных минералов путем добавления перекиси водорода (одновременная оценка способности генерировать кислоту и ее нейтрализовать). Условия проведения указанных оценок кислотного и нейтрализующего потенциалов приведены в таблице 2.

В настоящее время для учета кислотной основности в части оценки рисков образования отходами кислых дренажных вод используют различные модификации теста A. Sobek [44-50].

Таблица 2 – Зарубежные методики учета кислотной основности

Процедура	Кислота	Количество добавленной кислоты	Конечный pH после добавления кислоты	Растворенные минералы
Процедура учета кислотной основности Собека (ABA) [44]	Соляная кислота	Определяется по тесту шипения	0,8-2,5	Минеральные карбонаты, полевой шпат (с кальцием), пироксен, оливин
Процедура начального теста BC Research Inc, (руководство BC) [45]	Серная кислота	До достижения pH 3,5	3,5	Карбонаты кальция и магния, возможно, хлорит, лимонит
Модифицированная процедура учета кислотной основности [48]	Соляная кислота	Определяется по тесту шипения	2,0-2,5	Карбонаты кальция, магния, некоторые карбонаты железа, биотит, хлорит, амфибол, оливин
Процедура теста на потенциал нейтрализации Лапакко [49]	Серная кислота	До достижения pH 6,0	6,0	Карбонаты кальция и магния
Коррекция процедуры учета кислотной основности Собека на сидерит добавлением перекиси водорода [50]	Аналогичная ABA процедура, с коррекцией на сидерит перекисью водорода			Карбонаты кальция и магния (исключают карбонаты железа и марганца. В остальном – как в процедуре Собека)

Критерии оценки скрининга (анализ полученных результатов).

Для выработки критериев классификации материалов по их способности выделять кислоту в водные объекты рекомендуют вычислять следующие два параметра:

- чистый потенциал нейтрализации (ЧПН), который вычисляется как разность между величинами потенциала нейтрализации (NP) и потенциала

выделения кислоты (МАР), выраженный в кг карбоната кальция (CaCO₃) на тонну отхода;

- отношение потенциалов нейтрализации (ОПН), вычисляются по формуле: $ОПН = (NP) / (МАР)$.

Первая величина (ЧПН) используется для характеристики хвостов и породных отвалов, например, из Аппалачского угольного разреза; (ОПН) используют для Западно-Канадских железосодержащих разрезов. Отходы с сульфидными минералами, для которых ЧПН имеет отрицательное значение, потенциально могут быть источником образования кислых вод. Критерии оценки скрининга, рекомендованные в Канаде, приведены в таблице 3 [51].

Таблица 3 – Потенциал генерирования кислоты в водные объекты, отнесенный к показателю ОПН

Потенциал генерирования кислоты в водные объекты	ОПН	Комментарии
Вероятный	< 1:1	Вероятное генерирование кислоты в водные объекты
Возможный	1:1 – 2:1	Возможное генерирование кислоты в водные объекты при условии, что потенциал нейтрализации недостаточно реактивный либо активируется медленнее выделения кислот (активации сульфидов)
Низкий	2:1 – 4:1	Потенциально не генерирующий кислоту в водные объекты, если только не выполняется условие существенной преферентной подверженности сульфидов внешнему воздействию, либо присутствие экстремально активных сульфидов в комбинации с неактивными нейтрализующими отходами
Отсутствует	> 4:1	Не требуется дополнительных исследований, если только отход не будет использован как источник щелочности

Кинетические тесты [32].

Кинетические тесты (таблица 4) применяют для сульфидсодержащих вскрышных и вмещающих отходов, которые в соответствии со статическими тестами были отнесены к потенциально опасным по генерированию кислоты в водные объекты. Кинетические тесты также могут быть использованы для

определения вымываемости ПОЭ в окружающую среду. Тесты с использованием лизиметров могут также применяться для определения скоростей выделения кислоты и ее нейтрализации при исследовании сульфидных отходов, а также для оценки качества дренажа.

Таблица 4 – Лабораторные кинетические тесты

№ п/п	Тип	Процедура	Комментарии
1	Ячейки для измерения влажности (ASTM D5744-96)	Масса образца: 1 кг Окислительные мокрые/сухие циклы Длительность теста: минимум 20 недель	- стандартная процедура - определение скоростей генерирования кислоты/нейтрализации - реальные условия могут не быть смоделированы
2	Колоночный тест [52]	Условия эксперимента выбираются индивидуально для испытуемого отхода, либо полигона отходов. Моделирование окислительной и восстановительной сред	- гибкая процедура, позволяющая моделировать реальные условия - длительность испытаний
3	Тесты с использованием лизиметров (приборов для измерения расхода вертикального потока воды в верхних слоях почвы, снежного покрова и т.п.) [53]	Моделирование природных условий	- отсутствие стандартизированной практики - длительность эксперимента

Общая схема исследования отходов согласно процедуре ВАТ [32] приведена на рисунке 1. На схеме приведен общий алгоритм исследования отходов добычи и переработки углей. В соответствии с этой схемой для отходов, в которых выявлен риск образования кислых дренажных вод, предусмотрены отдельные процедуры оценки «вымываемости» потенциально опасных макро- и микроэлементов. Следует отметить, что такая схема в общем виде применяется для оценки отходов и в других странах, например, в Канаде и США. В настоящее время в ЕС отдельные методики регламентируются нормативными документами – Европейскими стандартами (EN). Одной из

наиболее сложных процедур оценки отходов добычи и сжигания углей является определение мобильности макро- и микроэлементов (растворимых в воде и в кислых водных средах) в части оценки водно-миграционной опасности при размещении этих отходов. В настоящее время в мире не существует единых подходов для определения мобильности макро- и микроэлементов в отходах и интерпретации полученных результатов для прогноза изменения состава вод. Исследования в этом направлении проводятся в большинстве угледобывающих стран, в том числе и в Российской Федерации [54-57].

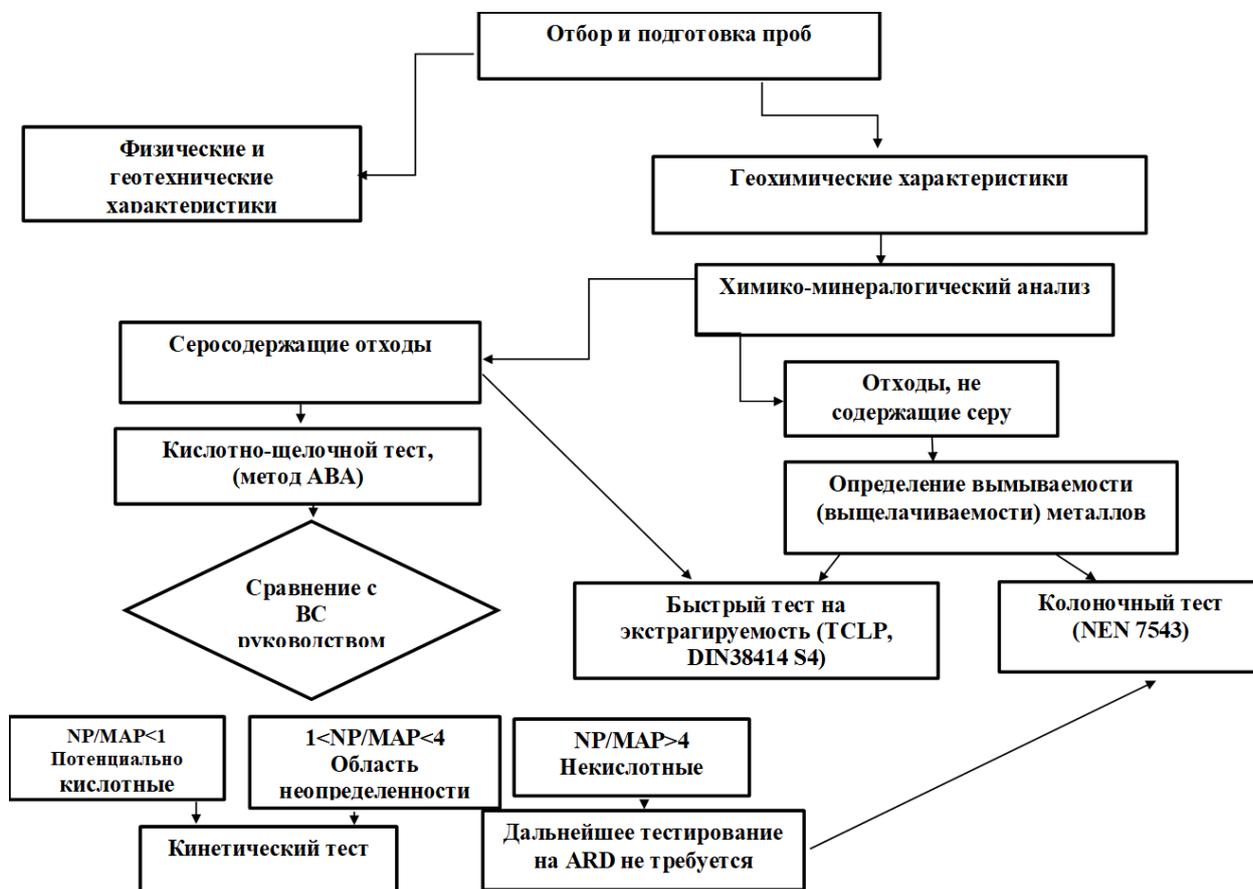


Рисунок 1 – Схема анализа отходов добычи и сжигания углей для оценки их влияния на окружающую среду

Тесты на «вымываемость» металлов

Существующие в разных странах тесты на «вымываемость» различаются соотношением твердой и жидкой фазы (Т:Ж) при проведении испытаний, химическим составом применяемых жидкостей, а также

особенностями испытаний отходов разного гранулометрического и вещественного состава. Тесты для определения «вымываемости» элементов условно можно разделить на 2 категории:

1 - статическая экстракция, когда выщелачивание (экстракция) происходит в фиксированном объеме воды (или другой жидкости);

2 – динамическая экстракция, где вода (или другая жидкость) постоянно обновляется в ходе эксперимента.

В таблице 5 приведены характеристики наиболее распространённых статических методов. Как правило, эти методы применяются для широкого ассортимента отходов, в состав которых входят как органические, так и неорганические составляющие, что, в свою очередь, определяет разные подходы к подготовке проб, выбору жидкости и собственно процедуре анализа.

В настоящее время для оценки вымываемости элементов используют следующие методики [58]:

1. Процедура выщелачивания шахтной водой MWLP (Mine Water Leaching Procedure) [59]. Этот метод основан на определении поведения отходов сжигания углей при использовании в качестве жидкости кислых растворов, моделирующих дренажные шахтные воды. Порядок определения: 100 г пробы золы, 2 л деионизированной воды или 0,002 N раствор серной кислоты, соотношение Т:Ж=1:20, тщательное перемешивание в течение 18 часов. После окончания перемешивания смесь фильтруют на фильтре с размером пор 0,7 мкм. В полученном фильтрате определяют показатель рН и содержание элементов. Твердый остаток повторно заливают свежей порцией жидкости и повторяют все операции до тех пор, пока показатель рН фильтрата не станет равным 3.

Таблица 5 – Характеристика тестов на «вымываемость» отходов

№ п/п	Организация /страна	Метод	Область применения	Тип жидкости	Размер частиц	Т:Ж	Число экстракций	Продолжительность, час
1	Агентство по защите окружающей среды США (US EPA)	Er Tox [61]	Классификация отходов по токсичности	Деионизированная вода с добавлением 0,4 М уксусной кислоты, рН = 5,0	менее 9,5 мм	16:1	1	24 часа
2		TCLP [62]		Деионизированная вода с добавлением ледяной уксусной кислоты и гидроксида натрия рН = 2,88 или рН = 4,93	менее 9,5 мм	от 19:1 до 21:1	1	16-18 ч
3		SPLP [63] ASTM D 6234		Деионизированная вода с добавлением смеси минеральных кислот (серная и азотная кислоты в соотношении 60:40), рН = 4,2-5,0	менее 9,5 мм	20:1	1	18
4	Нидерланды	NEN 7341:1995 nl	Максимальная способность к выщелачиванию	Деионизированная вода при рН = 7,0 и рН = 4,0	менее 125 мкм	50:1	2	3 часа на каждую экстракцию
5	Евросоюз	EN 12457	Классификация гранулированных отходов и осадков	Деионизированная вода	менее 4 мм более 4 мм более 4 мм более 10 мм	2:1 10:1 2:1 10:1	1 1 2 1	-

2. Метод серийного выщелачивания - SBLP (Serial Batch Leaching Procedure) [60] предназначен для быстрого скрининга, наиболее подходящего для гранулированных материалов. Порядок определения:

А - быстрый тест – 9 г пробы заливают 450 мл деионизированной воды (Т:Ж = 1:50) и перемешивают с постоянной скоростью на магнитной мешалке 2 часа. Смесь отфильтровывают на фильтре с размером пор 0,45 мкм. В фильтрате измеряют рН и определяют концентрации элементов. К остатку добавляют свежую порцию воды, доводят рН до 8 единиц раствором азотной кислоты и перемешивают на магнитной мешалке 3 часа. После этого смесь фильтруют и повторяют аналогичные операции при рН равным 4 и 2 (при этом время перемешивания сокращают до 2 часов). На всех этапах определяют концентрацию элементов в полученных фильтратах.

Б - долгосрочное моделирование. 45 г пробы и 90 мл деионизированной воды (Т:Ж = 1:2) перемешивают в бутылочном агитаторе 6 часов. Смесь отфильтровывают на фильтре с размером пор 0,45 мкм, измеряют рН фильтрата и определяют концентрацию в нем элементов. Затем к твердому остатку добавляют свежую воду (Т:Ж= 1:8) и перемешивают тем же способом 18 часов, фильтруют, измеряют рН и концентрацию элементов. Аналогично повторяют процедуру при Т/Ж = 1:10 и времени перемешивания 10 часов. Отдельно проводят аналогичные испытания при соотношении Т/Ж=1:100. Для этого 10 г пробы и 1 л деионизированной воды перемешивают в бутылочном агитаторе 24 часа, а затем фильтруют, определяют рН и концентрацию элементов.

3. Процедура выщелачивания жидкостью, имитирующей состав подземных вод – SGLP и долгосрочное выщелачивание - LNL (Synthetic Groundwater Leaching Procedure and Long Term Leaching) [64]. Этот метод был разработан для моделирования реальных условий размещения отходов в статичных и засушливых средах. Порядок определения: Тест SGLP – 100 г пробы и 2 л деионизированной воды (Т:Ж=1:20) перемешивают с постоянной скоростью 18 час. Смесь фильтруют на фильтре с размером пор 0,45 мкм,

измеряют pH фильтрата и содержание в нем элементов. Тест LTL – вышеописанную процедуру повторяют в течение 30 и 60 дней.

4. 3-х шаговый протокол выщелачивания - 3-Tier Leaching Protocol [65] применяют для расширенного исследования факторов, влияющих на поведение отходов при выщелачивании. Этот протокол применяют при реализации Комплексной программы оценки выщелачивания при управлении отходами и утилизации вторичных материалов (An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials) Агентства по защите окружающей среды США (EPA). Порядок проведения:

1 – предварительное тестирование. 8 г пробы и 800 мл деионизированной воды (Т:Ж = 1:100), титруют 0,5 М раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты EDTA в интервале pH = 2-12.

Тест на «выщелачиваемость» А – 40 г пробы и 400 мл деионизированной воды (Т:Ж = 1:10) смешивают и добавляют буферные растворы таким образом, чтобы в 11 испытуемых пробах pH различался на 1 единицу в диапазоне от 3 до 12 единиц. Обязательно для испытания используют смесь без добавления буфера.

Тест на «выщелачиваемость» В – проводят аналогично тесту А, но соотношение Т:Ж соответственно равно 1:10; 1:5; 1:2; 1:1. Отдельно тестируют 100 г пробы с водой при Т:Ж = 1:0,5.

Для тестов А и В применяют одинаковые условия – тщательное перемешивание с постоянной скоростью в течение 48 часов, фильтрование на фильтре с размером пор 0,45 мкм, измерение pH экстракта и определение в нем содержания элементов.

5. Метод определения токсичности вод «выщелачивания» Ер Тох [61] приведен в таблице 5.

В ряде работ обсуждаются вопросы, связанные с сопоставлением результатов определения «вымываемости» элементов из отходов разными методами. На рисунке 2 представлены результаты межлабораторных исследований по определению концентраций элементов в растворах,

полученных методами, которые используются для оценок экологической характеристики отходов сжигания углей [58].

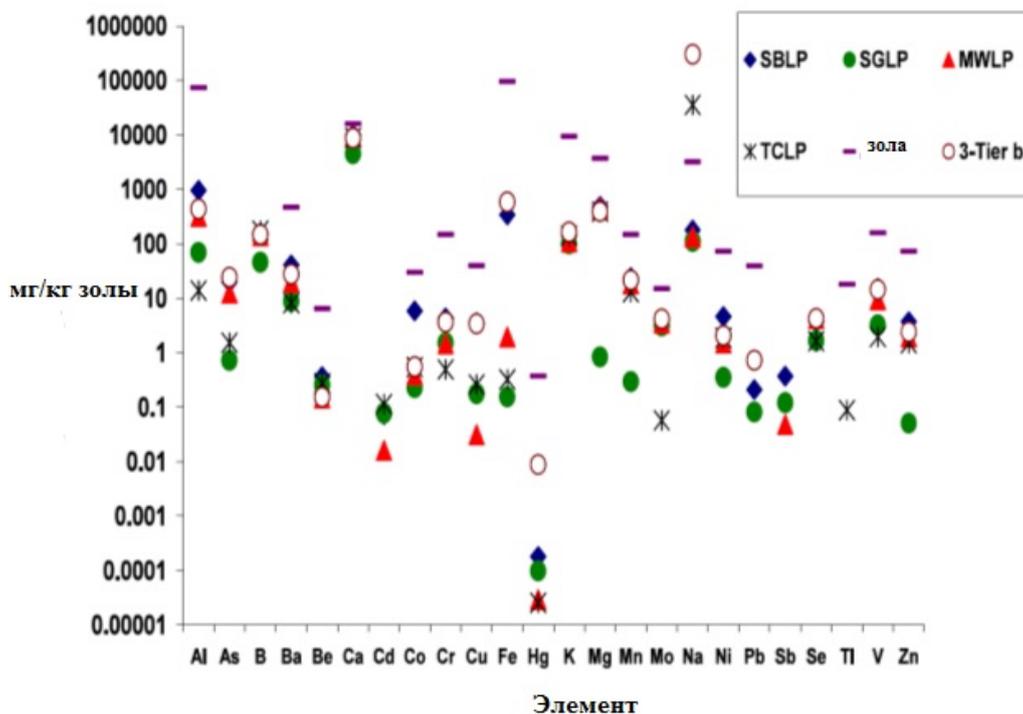


Рисунок 2 - Концентрация элементов в экстрактах, полученных с использованием разных методов

Полученные авторами [59] результаты показали, что содержание элементов в экстрактах меньше, чем их общее содержание в золе. Исключение составляют натрий и кальций, что может быть связано с их высоким содержанием в экстрагентах – деионизированной воде и кислотах. В целом по таким элементам как алюминий, мышьяк, селен, железо, ртуть, марганец, молибден и цинк, их концентрация в экстрактах существенно зависит от особенностей применяемых методов. Максимальная концентрация большинства элементов зафиксирована при использовании 3-х шагового протокола выщелачивания, а минимальная при реализации процедур MWLP и SGLP.

Кроме экспериментальной реализации процедур «вымываемости» элементов [66-68] существует и оценка полученных данных о концентрации элементов в экстрактах из отходов в части их влияния на состав поверхностных и подземных вод. В качестве критерия в большинстве

используемых подходов применяют показатели, отражающие соотношение между полученной экспериментально концентрацией элемента в фильтрате и его предельно допустимой концентрацией в соответствующих водах, регламентированной экологическим законодательством. Такие подходы вызывают большое количество вопросов из-за отсутствия единого мнения о том, какое превышение концентрации следует считать опасным. В связи с этим, вопросы применения отдельных методик для определения «вымываемости» элементов из отходов добычи и сжигания углей требуют дальнейших исследований и уточнений.

1.2 Российская практика оценки потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи и переработки углей

Обращение с отходами в Российской Федерации регулируется Федеральным законом «Об отходах производства и потребления» от 24.06.1998 №89-ФЗ (с изменениями на 29 июля 2018 года) [69]. Отходы, в зависимости от степени негативного воздействия на окружающую среду, подразделяются в соответствии с критериями, установленными федеральным органом исполнительной власти, осуществляющим государственное регулирование в области охраны окружающей среды, на пять классов опасности: I класс – чрезвычайно опасные отходы; II класс – высокоопасные отходы; III класс – умеренно опасные отходы; IV класс – малоопасные отходы; V класс – практически неопасные отходы.

Статья 14 89-ФЗ устанавливает требования к обращению с отходами I-V классов опасности. Так, «индивидуальные предприниматели, юридические лица, в процессе деятельности которых образуются отходы I-V классов опасности, обязаны осуществить отнесение соответствующих отходов к конкретному классу опасности для подтверждения такого отнесения в порядке, установленном уполномоченным Правительством Российской Федерации федеральным органом исполнительной власти. Подтверждение отнесения отходов I-V классов опасности к конкретному классу опасности

осуществляется уполномоченным Правительством Российской Федерации федеральным органом исполнительной власти. Подтверждение отнесения к конкретному классу опасности отходов, включенных в федеральный классификационный каталог отходов, предусмотренный статьей 20 настоящего Федерального закона, не требуется» [69].

В Российской Федерации классификацию отходов устанавливает Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО) [70], утвержденный приказом Федеральной службы по надзору в сфере природопользования от 22 мая 2017 года №242. В соответствии с ФККО, отходы добычи, обогащения и сжигания углей классифицированы и им присвоен определенный класс опасности. Отнесение отходов к разным классам опасности для ФККО производят в соответствии с «Порядком отнесения отходов I-IV классов опасности к конкретному классу опасности», утвержденным приказом Минприроды России от 5 декабря 2014 года №541 (с изменениями на 1 июля 2016 года) [71].

В соответствии с Приказом от 16 мая 2000 года №372 «Об утверждении Положения об оценке воздействия намечаемой хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду в Российской Федерации» [72], «проведение оценки воздействия на окружающую среду обязательно на всех этапах подготовки документации, обосновывающей хозяйственную и иную деятельность до ее представления на государственную экологическую экспертизу. Материалы по оценке воздействия на окружающую среду намечаемой хозяйственной и иной деятельности, являющейся объектом экологической экспертизы, входят в состав документации, представляемой на экспертизу». Объекты экологической экспертизы регламентированы Федеральным законом от 23.11.1995 №174-ФЗ «Об экологической экспертизе» (с изменениями на 3 августа 2018 года) [73]. В соответствии с пунктом 7 статьи 11 174-ФЗ к таким объектам отнесены проектная документация объектов, используемых для размещения и (или) обезвреживания отходов I-V классов опасности, в том числе проектная документация на строительство,

реконструкцию объектов, используемых для обезвреживания и (или) размещения отходов I-V классов опасности, а также проекты вывода из эксплуатации указанных объектов, проекты рекультивации земель, нарушенных при размещении отходов I-V классов опасности, и земель, используемых, но не предназначенных для размещения отходов I-V классов опасности. Таким образом, размещение отходов добычи, обогащения и сжигания углей является объектом экологической экспертизы в части установления их воздействия на окружающую среду. Однако, Закон РФ от 21.02.1992 №2395-1 «О недрах» (в редакции Федерального закона от 3 марта 1995 года №27-ФЗ) и с изменениями на 3 августа 2018 года) [74] дает право пользователям недр использовать для ликвидации горных выработок (т.е. размещать) вскрышные и вмещающие горные породы IV и V классов опасности, не указывая при этом применение обязанности проведения экологической экспертизы.

Федеральный закон «Об охране окружающей среды» (с изменениями на 3 августа 2018 года) [75] в соответствии со Статьей 31.1. «Комплексное экологическое разрешение» устанавливает, что юридические лица и индивидуальные предприниматели, осуществляющие хозяйственную и (или) иную деятельность на объектах I категории, обязаны получить комплексное экологическое разрешение. Объекты I категории – это объекты, оказывающие значительное негативное воздействие на окружающую среду и относящиеся к областям применения наилучших доступных технологий.

Анализ документов, приведенный в настоящем разделе, указывает на отсутствие четкой позиции в части не только обязанности проведения экологической экспертизы проектов размещения или иного использования отходов добычи и сжигания углей, но и специфических критериев, на основании которых эта экспертиза должна проводиться, в том числе и для получения комплексного экологического разрешения.

Отсутствие четких указаний на перечень применяемых методов и расчет соответствующих первичных показателей, в том числе определяющих

опасность отходов для водных объектов, делает практически невозможным проводить оценки воздействия на окружающую среду отходов добычи и сжигания углей при их размещении или использовании.

В Российской Федерации нормативной основой оценки влияния отходов добычи и сжигания углей на окружающую среду являются Санитарные правила по определению класса опасности отходов производства и потребления (СП 2.1.7.1386-03 с изменениями на 31 марта 2011 года), утвержденные Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации [76]. СП 2.1.7.1386-03 предлагает расчетный и экспериментальный методы определения опасности отходов. Экспериментальная оценка степени опасности отхода базируется на принципиальных положениях методологии гигиенического нормирования химических загрязнений среды обитания человека (почва, вода, воздух и др.), а также включает методы, допущенные для целей государственного санитарно-эпидемиологического надзора.

Экспериментальный метод позволяет определить класс опасности отхода как единого целого с учетом комбинированного, комплексного действия его компонентов и продуктов их трансформации на здоровье человека и среду его обитания. Обязательным этапом оценки опасности отхода являются исследования по определению его химического состава.

Экспериментальная оценка опасности отхода для водных объектов проводится поэтапно по сокращенной или расширенной схеме. Сокращенная схема оценки отходов включает предварительную оценку водно-миграционной опасности. Расширенная схема исследования отходов проводится в зависимости от результатов предварительной оценки и включает постановку длительных модельных опытов.

Стандартными методами химического анализа при оценке водно-миграционной опасности отхода, наряду с валовым содержанием в них элементов, определяются водорастворимые формы элементов, извлекаемые деионизированной водой, а также подвижные формы, извлекаемые ацетат-аммонийным буфером (рН=4,8). Для предварительной оценки водно-

миграционной опасности отхода используется ориентировочный водно-миграционный показатель (ОВМП), который характеризует возможное отрицательное влияние отхода на условия жизни и здоровье человека в результате миграции его компонентов в грунтовые и поверхностные воды. ОВМП определяется по результатам комплексного химического анализа ацетатно-аммонийного буферного (ОВМП_б) и водного (ОВМП_в) экстрактов, отражающих содержание в отходе подвижных и водорастворимых форм элементов.

Расчет величины ориентировочного водно-миграционного показателя проводится по результатам химического анализа буферного экстракта отхода (ОВМП_б) и водного экстракта (ОВМП_в) по формулам:

$$\text{ОВМП}_б = \sum \frac{C_i^б}{\text{ПДК}_i^в}, \quad (1)$$

$$\text{ОВМП}_в = \sum \frac{C_i^в}{\text{ПДК}_i^в}, \quad (2)$$

где $C_i^в$ и $C_i^б$ – фактические концентрации i -го компонента в буферном и водном экстрактах соответственно, мг/л;

$\text{ПДК}_i^в$ – предельно-допустимая концентрация содержания данного компонента в воде водоемов, мг/л;

\sum – сумма.

В соответствии с таблицей (Приложение №7 СП 2.1.7.1386-03), экологогигиеническими показателями и критериями отнесения отходов к классам опасности в части водных объектов являются (таблица б).

Таблица 6 – Показатели и критерии опасности компонента отхода в части воздействия на водные объекты (Приложение №7 СП 2.1.7.1386-03)

№ п/п	Показатели опасности	Классы опасности			
		I	II	III	IV
		Чрезвычайно-опасные	Высоко-опасные	Умеренно-опасные	Мало-опасные
1	ОВМП _б	>1000	> 100-1000	>10-100	≤10
2	ОВМП _Е	>100	>50-100	>10-50	>3-10
3	Водно-миграционный (превышение ПДК _{ЕЕ} веществ, определяемых в фильтрате)	>30	>10-30	>5-10	1-5

Реализация этого документа предусматривает наличие надежного методического обеспечения в части условий экстрагирования отходов и определения состава (концентрации) потенциально опасных элементов в водных экстрактах из отходов добычи и сжигания углей.

В таблице 7 приведен перечень и описание методов, которые в настоящее время в Российской Федерации регламентируют определение водорастворимых и подвижных форм макро- и микроэлементов для разных видов отходов.

Таблица 7 – Методы определения водорастворимых и подвижных форм веществ в отходах

Название методики	Метод определений
ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.78-2013 Количественный химический анализ почв Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод методом пламенной атомно-адсорбционной спектроскопии	Т:Ж=1:10 Ацетатно-аммонийный буферный раствор, без постоянного перемешивания 24 часа. Контроль pH в экстракте не производится
ПНД Ф 16.1.8-98 Количественный химический анализ почв Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов нитрита, нитрата, хлорида, фторида, сульфата и фосфата в пробах почв (водорастворимая форма) методом ионной хроматографии	Т:Ж = 1:10 Жидкость - деионизированная вода, перемешивание периодическое в течение 30 мин
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	Т:Ж=1:10 Ацетатно-аммонийный буферный раствор, без постоянного перемешивания 24 часа. Контроль pH в экстракте не производится
ГОСТ 27753.2-88 «Грунты тепличные. Метод приготовления водной вытяжки»	Т:Ж = 1:5 - 1:10 Жидкость - деионизированная вода, постоянное перемешивание в течение 15 мин.
ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Метод определения хлор-ионов в водной вытяжке»	Т:Ж = 1:5 - 1:10 Жидкость - деионизированная вода, постоянное перемешивание в течение 15 мин

Анализ актуальных отечественных нормативных документов показывает, что в большинстве случаев методики характеризуются примерно идентичным ходом приготовления водных вытяжек. В зависимости от вида сырья чаще всего проводят следующие операции: пробу массой $30 \pm 0,1$ г или $15 \pm 0,1$ г помещают в технологические емкости или конические колбы, приливают по 150 см^3 дистиллированной воды (отношение твердого отхода к воде – Т:Ж соответственно равно 1:5 и 1:10) и перемешивают в течение определенного времени. Также, в разного рода методиках, допускается нагревание суспензий при различных температурах. После перемешивания

или нагревания измеряют рН суспензий, фильтруют их через бумажные фильтры и по окончании фильтрования фильтраты перемешивают и используют для анализа. В этих методиках используется одинаковое соотношение Т:Ж (1:10), но отсутствуют требования по постоянному перемешиванию реакционной смеси, контролю рН и проведению измерений при разных значениях этого показателя. Следует отметить, что порядок определения водорастворимых форм элементов в отходах добычи, переработки и сжигания углей вообще отсутствует в Российской Федерации. Применение же существующих методов, разработанных для почв и грунтов, для характеристики отходов добычи и сжигания углей приводит к достаточно субъективным оценкам показателей их опасности и делает практически невозможным сопоставление с зарубежными аналогами.

В работах [77-80] изучено распределение потенциально опасных элементов в золошлаковых отходах и установлены взаимосвязи между валовым содержанием элементов и их подвижными формами. Установлено, что золошлаковые отходы сжигания углей Кузбасса характеризуются сильной корреляционной связью между подвижными формами кобальта и никеля, между валовыми и подвижными формами марганца и свинца. Во вскрышных и вмещающих породах угольных месторождений Кузбасса изучено распределение токсичных элементов, для которых установлен следующий ряд активности их водорастворимых форм: $Mo > Cu > V > Zn > Mn > As > Cr > Ni > Pb$. Показано, что 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.

Анализ нормативных и методических документов показал, что в настоящее время в Российской Федерации практически отсутствует достоверная информация об определении содержания потенциально опасных элементов в отходах добычи и сжигания углей. Если в некоторых национальных или межгосударственных стандартах, касающихся твердого

минерального топлива, есть указания, что методы могут быть применены для отходов добычи и сжигания углей, то успешная практика применения этих стандартов отсутствует, а в некоторых случаях не применяется из-за отсутствия повторяемости и воспроизводимости результатов. Что касается определения выхода и состава водорастворимых форм веществ из отходов добычи и сжигания углей, методическое и нормативное обеспечение отсутствует полностью, что дает возможность при испытании этих отходов достаточно произвольно использовать методики, предназначенные для других объектов.

Рассмотренные в настоящей главе нормативные документы и научные публикации, а также результаты проведенных экспериментальных исследований показывают, что для оценки водно-миграционной опасности в окружающую среду загрязняющих веществ из твердых отходов добычи и сжигания углей необходимо учитывать водно-миграционный потенциал ПОЭ. К элементам, обуславливающим потенциальное негативное воздействие отходов добычи и сжигания углей на водную среду и почвы, относятся валовые содержания и мобильные формы таких элементов, как: кальций, железо, магний, сера, сурьма, мышьяк, фтор, хлор, барий, бериллий, бор, кадмий, хром, медь, свинец, марганец, ртуть, молибден, никель, селен, стронций, таллий, уран, ванадий, цинк [81-84]. Перечень приоритетных загрязняющих веществ в твердых отходах добычи и сжигания углей, для оценки водно-миграционной опасности определяется в зависимости от особенностей геохимического состава углей конкретных месторождений и отдельных пластов, а также особенностей условий технологической переработки углей [2]. Перечень включает в себя валовые содержания загрязняющих элементов в отходах, выход водорастворимых веществ из отходов, а также концентрации ПОЭ в водных экстрактах, с учетом влияния рН среды, выделенных из отходов. Аналогичные требования распространяются на список загрязняющих веществ, определяющих загрязнение почв. В этом случае миграционный показатель оценивается по

соотношению валового содержания элемента в отходе к его предельно допустимой концентрации в почве.

Как уже было сказано ранее, в настоящее время в Российской Федерации практически отсутствует надежная информация о содержаниях в твердых отходах добычи и сжигания углей потенциально опасных элементов (ПОЭ), в том числе в мобильных формах (растворимых в воде и в кислых водных средах), а также нормативно-методическое обеспечение, регламентирующее порядок их количественной оценки. Методическое обеспечение и практика оценки рисков образования кислых вод при контакте отходов добычи и сжигания углей с водой в Российской Федерации также отсутствует. Это затрудняет проведение экспертизы отходов и делает невозможным применение установленных критериев для оценки их воздействия на водные объекты при размещении и вторичном использовании.

На основе проведенного анализа сформулированы основные задачи исследования для достижения цели работы:

1. Выбор и характеристика объектов исследования – отходов добычи и сжигания бурых и каменных углей.

2. Экспериментальные исследования по установлению влияния условий экстрагирования на выход водорастворимых форм элементов из твердых отходов добычи и сжигания углей и их состав.

3. Разработка и апробация методики определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов в отходах добычи и сжигания углей.

4. Разработка методики определения риска образования кислых дренажных вод из отходов добычи и сжигания углей.

5. Разработка рекомендаций по порядку опробования твердых отходов добычи и сжигания углей в части оценки их водно-миграционной опасности при размещении и использовании.

Выводы:

1. Проведен анализ отечественного и зарубежного опыта оценки содержания потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи и

сжигания углей, а также методов их измерений. Установлено, что вопросы оценки негативного влияния отходов добычи и сжигания углей на окружающую среду в части их размещения и вторичного использования являются актуальными для всех мировых производителей и потребителей углей, а также регулируются на межгосударственном (Европейский союз), государственном и региональном уровнях.

2. Правовой основой оценки загрязняющих веществ в твердых отходах добычи и сжигания углей, как в России, так и в зарубежных странах являются документы, устанавливающие классификацию отходов, правила управления отходами, оценку их воздействия на окружающую среду, а также наилучшие доступные технологии для снижения негативного воздействия отходов.

3. Основными экологически значимыми характеристиками отходов добычи и сжигания углей, определяющими их водно-миграционную опасность, являются показатели, отражающие мобильность макро- и микроэлементов в составе отходов и риски образования ими кислых вод.

4. Основные методы оценки загрязняющих веществ в твердых отходах добычи и сжигания углей в Евросоюзе и США направлены на получение данных об их геохимических характеристиках, в том числе: данных об общем (валовом) содержании ПОЭ в отходах; о формах нахождения макро- и микроэлементов и их вымываемости при контакте с водой в различных средах.

5. В Российской Федерации отсутствует методическое обеспечение в части условий экстрагирования отходов и определения состава и концентрации потенциально опасных элементов в водных экстрактах из отходов добычи и сжигания углей. Методическое обеспечение и практика оценки рисков образования кислых вод при контакте этих отходов с водой в Российской Федерации также отсутствует, что затрудняет, в том числе, проведение достоверной оценки ориентировочного водно-миграционного показателя (ОВМП_Е).

Глава 2 Характеристика объектов и методов исследований

В качестве объектов исследования были выбраны отходы добычи и сжигания бурых и каменных углей различных месторождений Российской Федерации.

Для настоящей работы использованы: вскрышные и вмещающие породы добычи углей разных месторождений Канско-Ачинского угольного бассейна (КАБ); отходы сжигания углей – золы уноса (ЗУ), шлаки (Ш) и золошлаковые отходы (ЗШО) ТЭЦ, ГРЭС, воздухонагревательных установок (ВНУ) и местных котельных Красноярского края и Кузбасса, работающих на бурых и каменных углях, добываемых в соответствующем регионе.

2.1 Отбор и подготовка проб

В соответствии с задачами исследования был произведен отбор проб. Выбранные для исследования отходы отобраны на предприятиях в соответствии с существующими нормативными рекомендациями по отбору проб, обеспечивающими представительность образцов:

- представительные пробы вскрышных и вмещающих пород отбирали в соответствии с ГОСТ 9815 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб». Отбор осуществляли по всей мощности пласта на разных вскрышных уступах таким образом, чтобы отобранные пробы максимально отражали всю совокупность вскрышных пород. Пробы измельчали до крупности менее 3 мм, а затем тщательно усредняли. Из них отбирали представительную пробу, количество которой составляло не менее 1,5-2 кг.

- представительные пробы зол уноса, шлаков и золошлаковых отходов отбирали в соответствии с «Методическими указаниями по отбору проб и расчету компонентного состава золошлаковых отходов тепловых электростанций и котельных» (Разработаны ОАО "Всероссийский теплотехнический научно-исследовательский институт" (ОАО "ВТИ")). Пробы шлаков и золошлаковых отходов измельчали до крупности менее 3 мм,

усредняли и отбирали представительную пробу в количестве не менее 2 кг. Золоуноса, как правило, представляли собой сухой, мелкодисперсный материал. Пробы золоуноса отбирали от всей выгруженной из золоприемников и отбирали представительную пробу в количестве не менее 2 кг.

При поступлении проб в лабораторию проводили их визуальный осмотр и описание внешнего вида. Далее каждую пробу разделяли на три равные части: 1 часть – для резерва, 2 часть – для определения содержания массовой доли влаги, 3 часть – для подготовки пробы аналитической крупности (менее 200 мкм, далее - аналитическая проба). После разделки пробы герметично упаковывали и снабжали пояснительными этикетками. Дополнительную пробоподготовку проводили в соответствии с требованиями к конкретным методам исследования.

2.2 Методы испытаний отходов добычи и сжигания углей

Содержание массовой доли влаги.

Массовую долю влаги (W^t , %) определяли с использованием влагомера Sartorius MA150 по методике аналогичной ГОСТ 8.649-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Угли бурые, каменные и антрацит. Инфракрасный термогравиметрический метод определения общей влаги (рисунок 3).



а)



б)

Рисунок 3 – Влагомер Sartorius MA150: а) внешний вид; б) принцип работы ИК-влагомера
Содержание массовой доли влаги в аналитической пробе

Сущность метода заключается в высушивании навески аналитической пробы в сушильном шкафу при 105 °С-110 °С до постоянной массы.

Порядок проведения анализа.

Перед проведением испытаний аналитическую пробу раскладывают тонким слоем и оставляют на воздухе при комнатной температуре на минимальное время (не менее 2 часов), необходимое для достижения воздушно-сухого состояния, которое характеризуется установлением равновесия между влажностью пробы и влажностью окружающей атмосферы. До начала определения аналитическую пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин механическим способом. Затем взвешивают сухой, пустой, чистый бюкс с крышкой, помещают в него $(1 \pm 0,1)$ г пробы и распределяют ровным слоем по дну бюкса. Взвешивают бюкс с крышкой и пробой. Затем открытый бюкс с пробой и отдельно крышку от него помещают в предварительно нагретый до 105 °С-110 °С сушильный шкаф. Пробу сушат в течение 60 мин. После окончания сушки бюксы закрывают крышками (внутри сушильной камеры), вынимают их из сушильного шкафа, охлаждают на металлической пластине 3-5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Контрольные высушивания пробы проводят в течение 30 мин. Сушку считают оконченной, а массу пробы постоянной, если потеря массы пробы между двумя контрольными высушиваниями не превышает 0,001 г. Массовую долю влаги в аналитической пробе рассчитывают по потере массы навески топлива.

Содержание органического углерода

Для определения органического углерода (C^d), в отходах было проведено их «мягкое» озоление при температуре 500 °С. Использование инструментального метода для определения содержания углерода в таких отходах может приводить к искажению результатов, из-за наличия в составе отходов карбонатов, которые при испытаниях разлагаются при температуре выше 800 °С и могут приводить к увеличению содержания углерода в отходах. Ранее было установлено, что при температурах близких к 500 °С разложение

карбонатов практически не происходит. Таким образом, результаты «мягкого» озоления позволяют получать более достоверную информацию о содержании в минеральных отходах органического углерода.

Порядок проведения анализа.

Проба для испытания представляет собой аналитическую пробу. Проба должна находиться в воздушно-сухом состоянии, для чего ее раскладывают тонким слоем и выдерживают на воздухе при комнатной температуре в течение минимального времени, необходимого для достижения равновесия между влажностью топлива и атмосферы лаборатории.

Перед взятием навески пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин, предпочтительно механическим способом. Одновременно со взятием навески для анализа отбирают навески для определения содержания аналитической влаги. Масса пробы, которая необходима для одного определения, составляет не менее 1,0-2,0 г. Исходя из этого, рассчитывают массу пробы, достаточную для двух-трех определений, и количество тиглей для озоления.

Навески проб отходов взвешивают в прокаленных и взвешенных тиглях с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,1$ мг. Тигли с навесками помещают в холодную муфельную печь (допускается помещать тигли с навесками в нагретый не более чем до 200 °С шкаф) и в течение 1 ч нагревают до (500 ± 10) °С, выдерживают при этой температуре не менее 5-6 ч. После окончания сжигания и прокаливания зольных остатков, тигли вынимают из муфельной печи и помещают для охлаждения сначала на керамическую плиту на 10 мин, а затем в эксикатор без осушителя. После охлаждения до комнатной температуры тигли взвешивают.

Проводят контрольные прокаливания при температуре (500 ± 10) °С продолжительностью 30-40 минут каждое. Контрольные прокаливания прекращают, когда разность между результатами двух последовательных взвешиваний станет менее 0,001 г. Общее время озоления не должно превышать 18 ч.

По формуле рассчитывают значение зольности при температуре 500 °С, выраженную в %:

$$A_{500}^a = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 100, \quad (3)$$

где m_1 – масса пустого тигля, г;

m_2 – масса тигля с навеской пробы, г

m_3 – масса тигля с золой, г;

Затем, по ГОСТ 27313 «Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа на различные состояния топлива», пересчитывают полученное значение зольности на сухое состояние (A_{500}^d). Содержание органического углерода C^d (%) рассчитывают по формуле:

$$C^d = 100 - A_{500}^d, \quad (4)$$

Общее (валовое) содержание мышьяка (As), селена (Se), ртути (Hg) и серы (S) в отходах добычи и сжигания углей

Для определения таких элементов как мышьяк, селен, ртуть и сера, применяли способы пробоподготовки, при которых не происходит потеря определяемых элементов:

- сплавление аналитической пробы вскрышной породы, шлака или золы уноса со смесью Эшка с последующим переводом расплава в раствор, в котором определяют содержание мышьяка (As) и селена (Se) методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе МГА-1000 по ГОСТ Р 54242-2020 «Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего мышьяка и селена»;

- определение массовой доли ртути (Hg) в аналитической пробе отходов добычи и сжигания углей методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием анализатора ртути РА-915М с пиролитической приставкой по

ГОСТ Р 59176-2020 «Топливо твердое минеральное. Определение содержания ртути на основе прямого сжигания»;

- определение массовой доли общей серы (S) в аналитической пробе отходов добычи и сжигания углей инструментальным методом на высокотемпературном приборе SC-144DR по ГОСТ 32465-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектрометрии».

Общее (валовое) содержание фтора (F) в твердых отходах добычи и сжигания углей

Сущность метода определения содержания массовой доли фтора заключается в сплавлении аналитической пробы вскрышной породы, шлака или золы уноса с гидроксидом калия в стеклоуглеродных тиглях при температуре 650 °С. Расплав переводят в раствор, смывая содержимое тигля горячей дистиллированной водой. Далее раствор переносят в мерную колбу и разбавляют водой до метки. После отстаивания зольного осадка в течение 17-24 часов отбирают аликвоту осветленной жидкости и после соответствующей обработки в полученном растворе в присутствии цитратного буферного раствора с помощью фторид-селективного электрода определяют содержание фторид-ионов по предварительно построенному градуировочному графику.

Порядок проведения анализа.

При определении массовой доли фтора (F) в отходах добычи и сжигания углей выполняют следующие основные операции:

1) Перед проведением испытаний пробу тщательно перемешивают в течение не менее 1 минуты. Одновременно со взятием навески для определения фтора отбирают навески для определения содержания аналитической влаги.

2) На дно чистого, сухого и прокаленного стеклоуглеродного тигля помещают 0,2000 г пробы и взвешивают. Записывают массу навески с точностью до 0,1 мг.

3) На навеску анализируемой пробы помещают 2 г дробленого гидроксида калия. Содержимое тигля тщательно перемешивают осторожным вращением тигля под небольшим углом к поверхности стола в течение минимального времени, необходимого для получения однородной смеси. Не рекомендуется перемешивать содержимое тигля шпателями во избежание налипания на них гигроскопичного вещества гидроксида калия с захватыванием частиц навески топлива

4) Для приготовления холостого опыта в один тигель навеску не помещают.

5) Тигли ставят в предварительно разогретую до 200 °С муфельную печь с включенной вентиляцией. В течение двух часов печь разогревают до 650 °С и выдерживают тигли при этой температуре еще 15 минут. Затем тигли достают из муфельной печи и охлаждают до комнатной температуры. Для каждой пробы проводят два параллельных определения, сплавляя по две смеси навески пробы с гидроксидом калия. В муфельный шкаф одновременно следует помещать не более 3-х тиглей.

6) Затем тигли достают из муфельной печи, охлаждают их на кварцевой пластине в течение 5 минут и помещают в эксикатор.

7) После сплавления навески пробы с гидроксидом калия содержимое тиглей смывают несколькими порциями горячей деионизированной воды в химические термостойкие стаканы вместимостью 150 см³ приблизительно до объема 65-70 см³.

8) Стаканы с растворами нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 минут, затем охлаждают до комнатной температуры.

9) Содержимое стаканов количественно переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доводят до метки деионизированной водой и оставляют в темном месте на 17-24 часа.

10) По истечении указанного времени содержимое колб интенсивно перемешивают и отстаивают еще не менее часа, пока раствор над осадком не станет прозрачным.

- 11) В градуированные химические термостойкие стаканы наливают:
- 10-15 см³ деионизированной воды;
 - аликвоту (20 см³) рабочего раствора, отобранного из колбы над осадком;
 - 2 капли индикатора бромкрезолового зеленого, цвет раствора синий;
 - медленно и осторожно, при перемешивании 23–30 капель 5N раствора H₂SO₄ до перехода цвета раствора в светло-синий;
 - по каплям 0,5 раствора H₂SO₄ до перехода цвета раствора в желтый.

12) Затем стаканы с растворами нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 минут и охлаждают до комнатной температуры.

Примечание — Если за 10 минут выделение пузырьков газов не прекратилось, нагревание следует продолжить на минимальное время, необходимое для полного удаления пузырьков газа.

- 13) Далее в каждый стакан с раствором приливают:
- 10 см³ цитратного буферного раствора;
 - затем некоторой количество 2 или 3 см³ стандартного раствора с концентрацией фторид-иона 0,005 мг/см³ (5 мкг/см³).

Примечание — Количество стандартного раствора зависит от ожидаемого содержания общего фтора в пробе. При содержании до 500 ppm F в пробе рекомендуется в качестве добавки - 2 см³ стандартного раствора с концентрацией фторид-иона 0,05 мг/см³ (50 мкг/см³), более 500 ppm - 3 см³.

- деионизированной водой доводят полученный раствор в стаканчиках до объема 100 см³;
- помещают в стаканы с растворами якоря магнитных мешалок.

14) Одновременно готовят холостой опыт, для чего в химическом стакане на 150 см³ растворяют 2 г дробленого гидроксида калия примерно в 65 см³ деионизированной воды. Затем повторяют процедуры пунктов 9-13. Количество добавки стандартного раствора фторида в холостой опыт должно быть равным добавке стандартного раствора в анализируемый раствор.

Примечание — Если ожидаемое содержание общего фтора в пробе более 7500 ppm аликвоту анализируемого раствора можно уменьшить, соответственно уменьшив аликвоту раствора гидроксида калия, взятого для холостого опыта.

15) Перед промывкой электродов их опускают в дистиллированную воду. На мешалку ставят стакан с рабочим раствором и перемешивают его содержимое в течение 2-3 минут до удаления оставшихся пузырьков газа.

16) Электроды промывают последовательно в дистиллированной и деионизированной воде, осушают и опускают их в стакан с рабочим раствором.

17) Измеряют потенциалы фторид-селективного электрода в анализируемых растворах. Значение потенциала записывают каждые 2-3 минуты до стабилизации аналитического сигнала.

18) Аналогичным образом измеряют потенциал фторид-селективного электрода в растворе холостого опыта

19) Для увеличения точности определения готовят один из градуировочных растворов (дрейф), примерно соответствующий концентрации фтора, ожидаемого в 100 см³ рабочего раствора. Замеряют потенциал фторид-селективного электрода данного раствора до начала всех измерений и в конце.

Обработка результатов.

Используя градуировочный график, определяют содержание фторид-иона (в микрограммах) в анализируемых растворах и в растворе холостого опыта. Полученные значения пересчитывают с учетом дрейфа измерительного сигнала по формулам:

$$D_S = D_u \frac{2D_m}{D_1 + D_2}, \quad (5)$$

$$D_B = D_z \frac{2D_m}{D_1 + D_2}, \quad (6)$$

где D_S — содержание фторид-ионов в анализируемом растворе с учетом дрейфа измерительного сигнала, мкг;

D_u — содержание фторид-ионов в анализируемом растворе, определяемое по градуировочному графику, мкг;

D_m — истинное содержание фторид-ионов в выбранном градуировочном растворе, мкг;

D_1 и D_2 — содержания фторид-ионов в выбранном градуировочном растворе (дрейф), определяемые с использованием градуировочного графика по результатам измерения потенциала электрода соответственно в начале и в конце серии измерений четырех анализируемых растворов, характеризующие дрейф измерительного сигнала, мкг;

D_B — содержание фторид-ионов в растворе холостого опыта с учетом дрейфа измерительного сигнала, мкг;

D_z — содержание фторид-ионов в растворе холостого опыта, определяемое по градуировочному графику, мкг.

Содержание фтора в аналитической пробе топлива F^a , г/т (мкг/г, ррт, млн⁻¹), вычисляют по формуле:

$$F^a = \frac{(D_S - D_B) * V_1}{m * V_2}, \quad (7)$$

где m — масса навески топлива, г;

V_1 — объем мерной колбы (100 см³);

V_2 — объем аликвоты раствора (20 см³), помещенного в раствор для потенциометрирования.

Содержание фтора определяют параллельно в двух навесках и рассчитывают с точностью до 0,1 г/т (мкг/г, ррт, млн⁻¹).

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений при условии, что расхождение между этими результатами не превышает значений предела повторяемости.

Общее (валовое) содержание макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей

Определение таких макро- и микроэлементов как: В, Ве, Са, Со, Сd, Сr, Fe, Mg, Mn, Мо, Ni, P, Pb, Sr, V и Zn в отходах добычи и сжигания углей проводили путем их предварительного озоления при температуре 500 °С, переводе золы в раствор и определении содержания элементов в полученном растворе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES).

Перед определением элементов основным показателем для дальнейшей подготовки проб к исследованиям является содержание в пробе органического углерода. Если содержание органического углерода составляет менее 1 %, перевод пробы в раствор проводят без предварительного «мягкого» озоления. При содержании углерода более 1 % пробу подвергают предварительному озолению при температуре (500±10) °С. Такая низкая температура озоления необходима для предотвращения потерь элементов.

Пробы растворяли в смеси минеральных кислот при температуре 110 °С в закрытых полипропиленовых пробирках с использованием оборудования HotBlock. В полученных растворах определяли содержание элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES).

2.3 Состав и характеристика твердых отходов добычи и сжигания углей

Вскрышные породы месторождений КАБ (таблица 8) характеризуются содержанием влаги (W^a), в диапазоне от 0,7 до 5,8 %. При сопоставлении вскрышных пород разных месторождений КАБ отмечено, что существенные

различия по содержанию в них влаги отсутствуют. Наибольшей влажностью отличаются пробы суглинков, а наименьшей пробы песчаника. Также, в отходах добычи углей, были проведены исследования по определению органического углерода (C^d). Показано, что органический углерод в данных отходах отсутствует.

Таблица 8 – Характеристика отходов добычи углей различных месторождений КАБ

№ пробы	Характеристика отхода	W ^t , %	W ^a , %
Месторождение №1			
1	Уступ 1. Порода вскрыши	15,1	5,8
2	Уступ 2. Порода вскрыши	13,9	3,8
3	Уступ 3. Порода вскрыши	14,7	3,1
4	Уступ 4. Порода вскрыши	9,8	4,1
5	Уступ 5. Порода вскрыши	14,4	4,8
6	Алевролит	11,2	4,2
Месторождение №2			
7	Песчаник надугольный	14,4	4,3
8	Аргиллит кровли	12,1	4,0
9	Песчаник надугольный	5,9	2,4
10	Суглинок	23,1	5,4
11	Песчаник подугольный	13,8	2,2
12	Песчаник подугольный	15,1	2,2
Месторождение №3			
13	Глиежи (горельник)	14,1	4,9
14	Суглинок	14,8	4,4
15	Суглинок	18,1	3,5
16	Суглинок, песчанник	6,2	2,9
17	Суглинок, песчанник	11,0	3,9
18	Суглинок	12,5	4,2
19	Суглинок	14,7	4,6
20	Суглинок, песчанник	15,5	4,6
21	Алевролит, песчанник	3,4	2,2

Продолжение таблицы 8

№ пробы	Характеристика отхода	W ^t , %	W ^a , %
Месторождение №3			
22	Суглинок, песчанник, алевролит, уголь	4,1	2,9
23	Песчанник, алевролит	4,2	2,7
24	Песчанник, алевролит	3,7	2,0
25	Песчанник, алевролит	6,2	1,9
26	Песчанник, алевролит	4,8	1,8
27	Песчанник, междупластье	0,8	0,7
28	Алевролит, песчанник, междупластье	3,1	1,4
29	Песчанник, междупластье	6,3	0,9
30	Глиежи (горельник)	10,0	4,7
31	Песчанник	2,5	1,0
32	Алевролит, песчанник	3,0	1,5
33	Алевролит, песчанник	2,5	1,6
34	Суглинок	11,9	2,8
35	Суглинок, алевролит	6,9	3,1
36	Алевролит	16,7	1,7
37	Алевролит	17,7	2,0
38	Песчанник	6,3	2,8
39	Алевролит	6,2	1,9
40	Алевролит	3,6	2,4
41	Песчанник	2,9	1,9
42	Алевролит	2,5	1,9

В отходах сжигания углей (таблица 9) содержание влаги (W^a) составляет от 0,02 % до 2,4 %. Содержание органического углерода (C^d), в отходах сжигания углей варьируется в диапазоне от 0,1 до 59,5 %. Наименьшим содержанием органического углерода (в диапазоне от 0,1 до 0,3 %) отмечены отходы №1, №2, №7, №12 и №13. Максимальное содержание органического углерода зафиксировано в золе уноса сжигания углей № 14 (59,5 %).

Таблица 9 – Характеристика отходов сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса

№ пробы	W ^t , %	W ^a , %	C ^d , %
Золошлаковые отходы			
1	2,1	0,02	0,3
2	2,1	0,1	0,2
3	1,1	1,6	51,8
4	1,0	0,8	21,5
5	24,0	1,1	34,7
6	5,1	0,9	31,9
Шлаки			
7	0,3	0,3	0,1
8	21,7	1,2	35,2
9	9,4	1,7	41,3
10	23,1	1,3	25,9
11	1,4	0,8	24,8
Золы уноса			
12	0,1	0,1	0,1
13	0,2	0,06	0,1
14	3,1	1,4	59,5
15	0,6	0,9	29,8
16	0,7	0,8	35,6
17	1,0	0,9	52,3
18	15,1	2,4	48,1

Общее (валовое) содержание макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей

Результаты определения общего (валового) содержания макро- и микроэлементов в отходах добычи и сжигания углей различных месторождений представлены в таблицах 10-11.

Отходы добычи бурых углей месторождений Канско-Ачинского угольного бассейна (таблица 10) характеризуются различным валовым содержанием потенциально опасных макро- и микроэлементов. Во вскрышных породах месторождения №1, отобранных на разных уступах, содержание микроэлементов составляет: бора - от 24,8 до 36,8 г/т, кобальта – от 10,2 до 167,2 г/т, хрома – от 42,6 до 90,6 г/т, свинца – от 31,6 до 67,0 г/т, цинка – от 27,4 до 149,3 г/т и ванадия – от 69,0 до 138,6 г/т. Отмечено, что максимальное содержание кобальта, никеля и фосфора находится в породах

вскрыши четвертого и пятого уступов, марганца - во вскрышных породах первого (788,9 г/т), второго (812,5 г/т) и третьего (703,9 г/т) уступа, а стронция - в отходах добычи первого (234,5 г/т) и пятого (221,1 г/т) уступов. В породах вскрыши месторождения №1 содержание фтора составляет от 354 до 868 г/т.

Во вскрышных породах месторождения №2 наибольшие содержания бора обнаружены в пробах песчаника (19,3 г/т и 28,4 г/т). Концентрация бериллия в породах находится в диапазоне 1,4-2,6 г/т, кобальта - 16,6-37,5 г/т, хрома - 45,1-84,1 г/т, марганца - 291,0-1979,0 г/т, никеля - 18,5-104,1, свинца - 39,6-56,0 г/т, стронция - 114,0-218,0 г/т, ванадия - 71,8-126,0 г/т, цинка - 69,7-145,8 г/т. Содержание фтора во вскрышных породах месторождения №2 находится в диапазоне 256,0-685,0 г/т. Максимальная концентрация фтора на этом месторождении зафиксирована в аргиллите (685,0 г/т) и суглинке (591,0 г/т).

В отходах добычи углей месторождения №3 содержание кальция находится в диапазоне от 2650,9 до 53769,3 г/т; железа – от 3250,0 до 65868,0 г/т; магния – от 875,7 до 17093,8 г/т; фосфора – от 516,0 до 880,0 г/т. Содержание микроэлементов составляет: марганца – от 81,8 до 1268,3 г/т; кобальта – от 15,8 до 39,5 г/т; хрома – от 61,1 до 122,4 г/т; никеля – от 20,0 до 105,1 г/т; ванадия – от 84,4 до 161,4 г/т; цинка – от 63,0 до 218,1 г/т. Содержание стронция во вскрышных породах находится в интервале от 86,0 до 311,0 г/т. В отходах добычи углей месторождения №3 не обнаружен бор, кадмий и селен, а молибден обнаружен в концентрации 2,0-3,2 г/т. Значительное концентрирование бериллия и стронция отмечено в породе горельника. Отходы добычи углей месторождения №3 в целом характеризуются высокими содержаниями фтора, в диапазоне от 418,0 г/т до 1405,0 г/т. Самое высокое содержание выявлено в пробе глиежа (1405,0 г/т). Вскрышные породы месторождения №3 характеризуются содержанием ртути от 0,014 до 0,135 г/т. Отмечено более высокое содержание ртути в пробе суглинка-алевролита 0,106 г/т и в пробе алевролита-песчаника 0,135 г/т.

Таблица 10 - Результаты определения валового содержания макро- и микроэлементов в отходах добычи углей различных месторождений КАБ

№ пробы	Содержание элементов в пробах отходов на сухое состояние, г/т (ppm)																		
	As	B	Be	Ca	Co	Cr	F	Fe	Hg	Mg	Mn	Mo	Ni	P	Pb	S	Sr	V	Zn
Месторождение №1																			
1	9,5	н.п.о.	1,8	22491,8	25,6	90,6	533,0	41577,8	0,019	896,5	788,9	н.п.о.	40,5	703,6	51,2	100,0	234,5	138,6	149,3
2	9,9	35,4	1,7	4581,7	28,1	85,4	444,0	40312,5	0,017	633,1	812,5	н.п.о.	40,6	770,8	44,8	н.п.о.	114,6	114,6	77,1
3	6,6	24,8	1,9	7016,55	20,7	64,2	430,0	38405,8	0,010	753,7	703,9	н.п.о.	26,9	735,0	44,5	1800,0	155,3	90,1	124,2
4	10,1	27,2	2,2	7080,74	167,2	76,3	550,0	33751,3	0,022	684,8	303,0	н.п.о.	188,1	961,3	47,0	5900,0	156,7	114,9	101,4
5	12,6	36,8	1,6	10173,0	45,3	76,8	868,0	36736,8	0,033	533,3	357,9	н.п.о.	96,8	3157,9	31,6	12900,0	221,1	105,3	80,0
6	4,6	29,4	1,0	1185,41	10,2	42,6	354,0	5786,8	0,062	196,2	76,1	н.п.о.	н.п.о.	132,0	67,0	300,0	80,2	69,0	27,4
Месторождение №2																			
7	6,8	н.п.о.	2,6	6386,0	37,5	57,2	383,0	20187,3	0,018	463,4	239,3	н.п.о.	104,1	530,7	52,0	100,0	218,5	93,7	69,7
8	5,2	н.п.о.	2,0	5939,92	33,3	67,7	685,0	45312,5	0,035	882,5	1979,2	н.п.о.	62,5	1020,8	39,6	700,0	114,6	104,2	145,8
9	4,3	н.п.о.	1,4	4178,89	16,4	45,1	378,0	20102,6	0,013	558,0	441,0	н.п.о.	18,5	769,2	42,1	400,0	133,3	71,8	73,8
10	14,8	28,4	1,9	27717,01	22,1	84,1	591,0	36067,3	0,010	853,2	778,1	н.п.о.	42,1	525,8	45,2	200,0	199,8	126,2	96,7
11	3,0	19,3	1,4	6252,71	18,3	50,9	256,0	18329,9	0,009	418,1	315,7	н.п.о.	25,5	753,6	46,8	н.п.о.	173,1	76,4	н.п.о.
12	2,0	21,4	2,2	6279,45	21,4	49,8	333,0	21363,2	0,023	482,3	366,2	н.п.о.	25,4	783,3	56,0	н.п.о.	152,6	81,4	н.п.о.
Месторождение №3																			
13	5,2	н.п.о.	1,8	22033,3	28,0	97,4	1405,0	39679,0	0,023	6515,5	829,0	н.п.о.	53,7	542,2	н.п.о.	100,0	198,4	121,3	117,7
14	3,0	н.п.о.	1,8	10261,4	26,7	96,3	790,0	45395,0	0,066	9140,7	547,3	2,4	65,7	683,2	н.п.о.	н.п.о.	147,9	145,7	153,3
15	5,3	н.п.о.	2,0	19043,6	20,0	81,1	546,0	44199,0	0,014	9247,6	855,9	н.п.о.	50,6	743,0	н.п.о.	100,0	171,1	111,6	81,2
16	7,1	н.п.о.	1,5	6423,5	15,8	83,4	505,0	28188,0	0,031	6350,5	375,2	н.п.о.	36,6	526,7	н.п.о.	100,0	146,9	106,1	76,4
17	7,3	н.п.о.	1,6	22057,2	20,4	80,7	538,0	40248,0	0,016	9282,7	730,8	н.п.о.	46,1	601,8	н.п.о.	300,0	192,6	115,4	74,7
18	3,6	н.п.о.	1,7	12928,9	17,5	82,1	461,0	33292,0	0,028	5286,1	489,1	н.п.о.	40,7	521,3	н.п.о.	200,0	139,1	120,9	80,7
19	10,6	н.п.о.	1,9	29092,2	22,4	89,1	579,0	44761,0	0,016	7267,5	507,1	н.п.о.	53,7	886,7	н.п.о.	100,0	153,0	133,5	77,5
20	9,4	н.п.о.	1,5	53769,3	18,6	74,9	494,0	51624,0	0,023	9606,0	627,6	н.п.о.	43,7	676,8	н.п.о.	400,0	311,3	106,0	68,4

Продолжение таблицы 10

№ пробы	Содержание элементов в пробах отходов на сухое состояние, г/т (ppm)																		
	As	B	Be	Ca	Co	Cr	F	Fe	Hg	Mg	Mn	Mo	Ni	P	Pb	S	Sr	V	Zn
Месторождение №3																			
21	9,4	н.п.о.	1,3	32674,9	19,5	82,3	521,0	65868,0	0,025	6610,6	1268,3	н.п.о.	45,4	636,0	н.п.о.	700,0	102,8	112,2	87,1
22	5,3	н.п.о.	1,0	10593,4	15,9	83,1	545,0	31899,0	0,023	5499,4	630,3	н.п.о.	35,1	605,9	н.п.о.	400,0	123,8	106,4	81,6
23	5,5	н.п.о.	1,2	3529,0	20,2	99,8	704,0	35860,0	0,030	7227,9	651,5	н.п.о.	42,7	609,9	н.п.о.	300,0	111,1	134,8	113,3
24	3,2	н.п.о.	1,0	25985,6	39,5	109,9	585,0	31406,0	н.п.о.	8223,1	437,3	2,0	105,1	646,3	н.п.о.	500,0	102,6	146,6	163,1
25	2,8	н.п.о.	1,0	2215,7	23,1	119,1	708,0	43597,0	0,078	8320,2	889,1	н.п.о.	50,9	847,4	н.п.о.	600,0	86,0	154,0	131,2
26	3,3	н.п.о.	1,0	5547,7	30,3	118,7	744,0	40947,0	0,076	9568,7	787,9	2,3	67,1	810,1	н.п.о.	600,0	87,7	155,7	140,3
27	3,1	н.п.о.	0,5	1635,2	26,2	61,1	423,0	3250,0	0,079	875,7	81,8	2,5	52,1	618,1	н.п.о.	400,0	100,2	84,4	115,1
28	2,7	н.п.о.	1,0	20974,6	37,8	112,1	631,0	6873,0	0,135	2933,3	102,5	3,2	90,5	749,5	н.п.о.	800,0	105,2	161,4	218,1
29	2,9	н.п.о.	0,9	2650,9	22,0	111,3	470,0	27001,0	0,036	4251,8	499,7	н.п.о.	40,3	637,2	н.п.о.	500,0	115,3	134,5	109,9
30	3,2	н.п.о.	3,1	4616,0	22,7	86,7	711,0	23727,0	0,016	5292,1	539,2	н.п.о.	22,3	757,2	н.п.о.	н.п.о.	291,0	108,2	119,5
31	6,6	н.п.о.	1,2	6358,1	19,5	77,4	506,0	35746,0	0,049	6934,8	745,1	н.п.о.	34,5	760,4	н.п.о.	400,0	118,0	103,0	100,8
32	7,1	н.п.о.	1,5	3978,5	17,4	99,1	666,0	36028,0	0,056	7271,8	855,2	н.п.о.	28,3	773,4	н.п.о.	500,0	143,6	137,6	125,5
33	7,9	н.п.о.	1,8	5809,8	23,4	119,5	640,0	45215,0	0,048	17093,8	912,4	н.п.о.	41,0	701,5	н.п.о.	600,0	157,9	147,6	130,5
34	5,1	н.п.о.	1,5	15167,8	18,6	66,8	418,0	31102,0	0,014	5273,8	886,7	н.п.о.	31,9	656,4	н.п.о.	100,0	193,7	90,5	63,2
35	2,9	н.п.о.	2,2	5674,6	18,7	89,8	642,0	31344,0	0,106	7562,1	384,3	н.п.о.	34,7	516,1	н.п.о.	700,0	184,3	136,8	107,7
36	2,3	н.п.о.	1,3	5343,1	21,5	102,9	602,0	45239,0	0,068	8771,4	946,6	н.п.о.	30,4	797,9	н.п.о.	500,0	138,9	135,5	140,4
37	3,7	н.п.о.	1,2	5776,1	24,9	114,2	703,0	39399,0	0,051	8318,4	698,8	н.п.о.	43,4	730,1	н.п.о.	500,0	144,9	151,4	143,6
38	3,2	н.п.о.	1,0	7569,4	18,3	87,8	707,0	45992,0	0,037	8260,3	853,3	н.п.о.	20,0	593,7	н.п.о.	500,0	138,3	116,5	92,2
39	3,7	н.п.о.	1,0	6259,5	30,6	122,4	756,0	43672,0	0,046	10514,0	787,9	н.п.о.	64,5	800,4	н.п.о.	500,0	102,1	161,4	129,4
40	3,4	н.п.о.	1,1	8894,7	20,5	90,7	693,0	42375,0	0,023	9022,2	806,9	н.п.о.	28,6	554,9	н.п.о.	300,0	143,5	124,6	105,4
41	2,2	н.п.о.	1,0	20310,6	21,3	87,0	659,0	46899,0	0,016	7174,3	890,4	н.п.о.	30,6	726,4	н.п.о.	300,0	118,1	116,8	108,1
42	2,7	н.п.о.	1,1	7476,0	27,3	105,9	686,0	43718,0	0,075	10630,2	929,1	н.п.о.	44,7	690,9	н.п.о.	600,0	102,9	141,5	139,7

Примечание: н.п.о. – ниже предела определения

Таблица 11 - Результаты определения валового содержания макро- и микроэлементов в отходах сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса

№ пробы	Содержание элементов в пробах отходов на сухое состояние, г/т (ppm)																	
	As	B	Be	Ca	Co	Cr	F	Fe	Hg	Mg	Mn	Mo	Ni	P	S	Sr	V	Zn
Золошлаковые отходы																		
1	3,9	219,6	4,5	182900,9	43,9	54,9	н.п.о.	124750,2	0,003	17442,9	2295,4	н.п.о.	58,9	50,9	1700,0	1596,8	79,8	н.п.о.
2	2,3	270,1	4,3	249739,0	38,0	47,0	н.п.о.	93022,3	0,001	2184,1	3900,9	н.п.о.	65,0	80,0	2000,0	2200,5	75,0	н.п.о.
3	н.п.о.	32,5	0,4	31708,28	3,6	10,6	23,0	96200,0	н.п.о.	10686,15	1935,8	н.п.о.	8,6	14,0	2800,0	2828,3	11,5	11,3
4	н.п.о.	101,0	0,4	57076,10	5,9	14,8	50,0	82682,0	н.п.о.	20186,65	1537,0	н.п.о.	16,9	15,1	9500,0	4747,3	16,9	10,1
5	2,3	н.п.о.	2,1	18215,7	14,9	47,7	382,0	27820,1	0,026	6729,9	269,2	3,6	32,5	791,8	2500,0	488,6	79,2	53,6
6	1,3	н.п.о.	2,0	17225,3	17,4	40,0	261,0	18564,7	н.п.о.	3697,0	153,8	1,8	25,3	783,5	1100,0	585,4	73,8	19,4
Шлаки																		
7	8,22	20,9	1,0	15185,4	54,8	33,9	н.п.о.	50620,1	0,016	4037,6	99,6	н.п.о.	8,7	65,8	11400,0	936,7	32,9	н.п.о.
8	2	155,1	3,1	29605,9	25,7	50,0	101,0	30841,4	0,015	10182,2	278,8	7,1	48,5	1139,1	2100,0	566,6	95,2	38,5
9	3,8	82,9	2,1	7906,0	12,4	48,3	255,0	20761,5	0,043	3203,9	140,0	4,1	25,1	743,0	3000,0	326,2	60,8	37,9
10	4,4	н.п.о.	2,7	12382,3	20,5	46,3	381,0	36240,8	н.п.о.	3219,4	373,6	4,3	42,2	907,6	3400,0	353,7	95,9	58,8
11	0,9	н.п.о.	2,8	10616,9	14,9	44,3	273,0	35860,8	н.п.о.	2242,0	368,3	3,0	29,7	2389,6	1100,0	529,3	56,7	33,6
Золы уноса																		
12	4,8	420,3	1,3	240616,0	27,0	27,0	н.п.о.	91466,7	0,006	19601,11	3002,2	н.п.о.	82,1	42,0	13500,0	1601,2	41,0	75,1
13	12,9	410,0	3,0	228480,0	30,0	39,0	н.п.о.	93009,4	0,004	22591,1	3700,4	н.п.о.	64,0	45,0	15200,0	2200,2	60,0	н.п.о.
14	28,2	184,5	1,8	20111,0	15,6	35,5	231,0	26598,7	0,104	5822,2	187,4	7,0	31,5	674,9	4000,0	367,4	61,2	36,6
15	9,9	260,7	3,4	32674,1	22,3	48,2	325,0	31218,1	0,026	11232,4	162,3	7,3	45,7	1255,1	3700,0	761,0	87,9	56,1
16	6,2	259,9	2,8	17642,2	23,0	50,9	147,0	51842,3	н.п.о.	6226,0	463,6	5,4	57,5	715,1	1900,0	637,2	78,9	43,0
17	9,7	136,6	2,3	12087,9	14,6	38,1	312,0	30953,9	0,293	4962,0	287,2	6,6	31,8	405,9	4600,0	299,8	84,3	56,7
18	8	425,1	2,7	16239,0	30,5	35,1	967,0	22722,0	0,051	5094,0	104,4	5,7	45,8	1292,1	3700,0	939,8	61,8	46,2
Примечание: н.п.о. – ниже предела определения																		

Содержание мышьяка во вскрышных породах месторождения №3 находится на уровне 2,2-10,6 г/т, а в пробах месторождений №1 и №2 - в диапазоне 4,3-14,8 г/т. Исключение составляют пробы песчаников месторождения №2, где содержание мышьяка составляет 2,0-3,0 г/т. Содержание общей серы в отходах добычи месторождений №2 и №3 находится в диапазоне от 100,0 г/т до 800 г/т. Отмечено, что вскрышные породы месторождения №1 характеризуются более высоким содержанием общей серы (1800,0-12900,0 г/т) по сравнению с месторождениями №2 и №3. В отходах добычи углей различных месторождений КАБ содержание селена и кадмия не превышает соответствующих пределов их определения используемыми методами.

Полученные данные показывают, что существуют значительные различия в содержании ПОЭ в отходах добычи разных месторождений КАБ. Наибольшие различия отмечены для таких элементов как бор, кальций, фтор, железо, ртуть, магний, сера и цинк. Валовое содержание таких элементов как кальций, хром, фтор, железо, ртуть, магний и цинк в отходах добычи углей месторождения №3 в несколько раз выше, чем в отходах добычи углей месторождений №1 и №2. Вскрышные и вмещающие породы месторождения №1 характеризуются более высокими содержаниями бора, кобальта, никеля, фосфора и серы, по сравнению с отходами добычи углей месторождений №2 и №3.

Результаты исследований отходов сжигания углей различных месторождений (таблица 11) показали, что макро- и микроэлементы перераспределяются неравномерно между золой и шлаком. Так, в золах уноса сжигания углей содержание бора достигает до 425,1 г/т, никеля - до 82,1 г/т, стронция – до 2200,2 г/т, марганца – до 3700,0 г/т, кальция – до 240616,0 г/т и железа – до 93009,4 г/т. Содержание этих элементов в шлаках сжигания углей значительно ниже. В то же время в шлаках, по сравнению с золами уноса, отмечено высокое содержание кобальта (54,8 г/т), фосфора (2389,6 г/т) и ванадия (95,9 г/т). В золошлаковых отходах сжигания углей содержится: бор –

от 32,5 до 270,1 г/т; кобальт- от 3,6 до 43,9 г/т; хром - от 10,6 до 54,9 г/т; никель - от 8,6 до 65,0 г/т; ванадий - от 11,5 до 79,8 г/т и цинк - от 10,1 до 53,6 г/т. Содержание железа в золошлаковых отходах находится в диапазоне - от 18564,7 до 124750,2 г/т, кальция – от 17225,3 до 249739,0 г/т, магния – от 2184,1 до 20186,7 г/т, марганца - от 153,8 до 3900,9 г/т и стронция – от 488,6 до 4747,3 г/т. В отходах сжигания углей не обнаружено содержание кадмия, свинца и селена.

Содержание фтора в исследуемых отходах сжигания углей находится в диапазоне от 23,0 до 967,0 г/т. Максимальное содержание фтора зафиксировано в золе уноса №18. Мышьяк в золошлаковых отходах сжигания углей присутствует в незначительных количествах (от 1,3 до 3,9 г/т), либо его содержание не превышает предел определения. Отмечено различие в содержании мышьяка в золах уноса сжигания углей. Самое высокое содержание выявлено в пробе золы уноса №14 (28,2 г/т). Максимальное содержание ртути зафиксировано в пробах зол уноса №14 и №17 (0,104 г/т и 0,293 г/т соответственно). Отходы сжигания углей характеризуются различным содержанием общей серы (1100,0-15200,0 г/т). Высокие содержания серы отмечены в золах уноса сжигания углей №12 и №13 (13500,0 г/т и 15200,0 г/т соответственно). Такие различия связаны как с условиями сжигания и работы ТЭЦ, ГРЭС, котельных или ВНУ, так и с различным составом углей, поступающих на сжигание.

Полученные результаты показали, что отходы сжигания углей характеризуются более высоким валовым содержанием ПОЭ по сравнению с отходами добычи углей. Анализ данных состава отходов сжигания углей ТЭЦ, ГРЭС, котельных и ВНУ показал, что содержание таких элементов как мышьяк, бор, фтор, ртуть, никель, сера и цинк в целом больше в золах уноса по сравнению с шлаками и золошлаковыми отходами сжигания углей. В то же время в шлаках отмечено высокое содержание кобальта, фосфора и ванадия, а в золошлаковых отходах сжигания углей отмечено высокое содержание бериллия, железа и стронция по сравнению с золами уноса сжигания углей.

Содержание таких элементов как кальций, магний и марганец в исследованных золах уноса и золошлаковых отходах сжигания углей сопоставимы. В отходах сжигания углей не были обнаружены кадмий, свинец и селен.

Выводы:

1. При исследовании вскрышных и вмещающих пород месторождений КАБ отмечено, что наибольшей влажностью отличаются пробы суглинков, а наименьшей пробы песчаника. В отходах сжигания углей содержание влаги составляет от 0,02 % до 2,4 %. Содержание органического углерода в отходах сжигания углей варьируется в диапазоне от 0,1 до 59,5 %. Максимальное содержание углерода зафиксировано в золе уноса сжигания углей местных котельных. Органический углерод в отходах добычи углей не обнаружен.

2. Установлено, что валовое содержание макро- и микроэлементов существенно отличается для отходов добычи бурых углей разных месторождений Канско-Ачинского бассейна. Наибольшие различия отмечены для таких элементов как бор, кальций, фтор, железо, ртуть, магний, сера и цинк. Валовое содержание таких элементов как кальций, хром, фтор, железо, ртуть, магний и цинк в отходах добычи углей месторождения №3 в несколько раз выше, чем в отходах добычи углей месторождений №1 и №2. Вскрышные и вмещающие породы месторождения №1 характеризуются более высокими содержаниями бора, кобальта, никеля, фосфора и серы по сравнению с отходами добычи углей месторождений №2 и №3. В отходах добычи углей различных месторождений КАБ содержание селена и кадмия не превышает соответствующих пределов их определения используемыми методами.

3. Показано, что отходы сжигания углей (золошлаковые отходы, золы уноса и шлаки, полученные при сжигании углей на ТЭЦ, ГРЭС, котельных и ВНУ), характеризуются более высоким валовым содержанием ПОЭ (мышьяк, бор, кальций, железо, магний, марганец, молибден, фосфор, сера и стронций), по сравнению с отходами добычи углей. Анализ данных по составу отходов

сжигания углей ТЭЦ, ГРЭС, котельных и ВНУ показал, что содержание таких элементов как мышьяк, бор, фтор, ртуть, никель, сера и цинк больше в золах уноса, по сравнению со шлаками и золошлаковыми отходами сжигания углей. В то же время в шлаках ТЭЦ, ГРЭС, котельных и ВНУ отмечено высокое содержание кобальта, фосфора и ванадия, а в золошлаковых отходах - бериллия, железа и стронция по сравнению с золами уноса сжигания углей. Содержание таких элементов как кальций, магний и марганец в золах уноса и золошлаковых отходах сжигания углей сопоставимы. В отходах сжигания углей не были обнаружены кадмий, свинец и селен.

Глава 3 Разработка методики определения водорастворимых форм потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи и сжигания углей.

Как было отмечено ранее (глава 1), для оценки водно-миграционной опасности отходов используют ориентировочный водно-миграционный показатель (ОВМП_Е), который определяют по результатам комплексного химического анализа водных экстрактов, отражающих содержание (концентрации) водорастворимых форм элементов в отходе. Отмечено, что в настоящее время в Российской Федерации отсутствует методическое обеспечение в части условий экстрагирования отходов и определения состава и концентрации потенциально опасных элементов в водных экстрактах из отходов добычи и сжигания углей. Существующие нормативные документы распространяются, как правило, на различные виды отходов (илы, донные отложения, почвы, грунты, жидкие и твердые отходы производства и потребления) и не учитывают особенности состава и свойств, а также форм нахождения макро- и микроэлементов в отходах добычи и сжигания углей. Результаты обзора зарубежных методов оценки «вымываемости» потенциально опасных элементов из отходов показали хорошую информативность методик, основанных на экстрагировании отходов в статических и динамических условиях [85]. При этом в разных странах при реализации статических тестов используют различное соотношение твердой и жидкой фазы (от 1:5 до 1:100) и кислотность экстрагирующей жидкости (дистиллированная вода, буферные растворы, разбавленные кислоты, шахтные воды и т.п.) [86-87].

В настоящей главе представлены основные этапы разработки методики определения выхода и состава водорастворимых веществ из отходов добычи и сжигания углей. В ходе исследований определяли влияние на выход водорастворимых веществ: соотношения твердой и жидкой фазы (Т:Ж) – 1:5 и 1:50, % масс.; температуры, а также времени экстракции и интенсивности перемешивания реакционной смеси. Соотношения твердой и жидкой фазы

были выбраны на основании существующих зарубежных и отечественных методик (глава 1).

3.1 Влияние условий экстракции на выход водорастворимых веществ из твердых отходов добычи и сжигания углей

Опыт №1. Для эксперимента были взяты две пробы золошлаковых отходов разных ТЭЦ, сжигающих бурые угли Канско-Ачинского бассейна (№1 и №2). По $10 \pm 0,1$ г пробы помещали в стаканы вместимостью 150 см^3 и заливали деионизированной водой в объеме 50 см^3 . Затем смеси выдерживали 3 ч на водяной бане при температуре $30 \text{ }^\circ\text{C}$, помешивая стеклянной палочкой через каждые 30 мин. Далее стакан с содержимым остужали и измеряли показатель кислотности (рН) раствора. Раствор сливали декантацией на фильтр «синяя лента» и фильтровали через воронку; полученный раствор выпаривали в чашке на водяной бане. Остаток в стакане заливали вновь 50 см^3 деионизированной воды и оставляли на 17–18 ч.

По истечении этого времени залитую пробу вновь ставили на водяную баню при $30 \text{ }^\circ\text{C}$, увеличив время до 5 ч, также помешивали палочкой через каждые 30 мин. Далее аналогичным образом смесь остужали, измеряли рН раствора и фильтровали через ту же самую воронку и фильтр «синяя лента». Полученный раствор выпаривали на водяной бане в той же чашке, где находился остаток после первой обработки пробы. Эксперимент повторяли в течение 5 дней по вышеописанной схеме. После каждого выпаривания фильтрата определяли выход водорастворимых веществ (прирост массы остатка в чашке после выпаривания экстракта). Результаты всего эксперимента (после 6 циклов последовательной экстракции) показаны в таблице 12 и на рисунке 4.

Таблица 12 – Результаты эксперимента по определению выхода водорастворимых веществ после шести циклов последовательной экстракции проб при T=30 °С, с периодическим перемешиванием (Т:Ж=1:5)

№ пробы	№ цикла	pH водной вытяжки	Общее время контакта пробы с водой нарастающим итогом, ч	Выход водорастворимых веществ после каждого цикла экстракции, %	Суммарный выход водорастворимых веществ, %
№1	1	8-9	-	0,84	5,20
	2		18	1,28	
	3		37	1,27	
	4		56	1,03	
	5		74	0,42	
	6		165	0,36	
№2	1	10-11	-	0,23	1,49
	2		18	0,36	
	3		37	0,30	
	4		56	0,26	
	5		74	0,18	
	6		165	0,16	

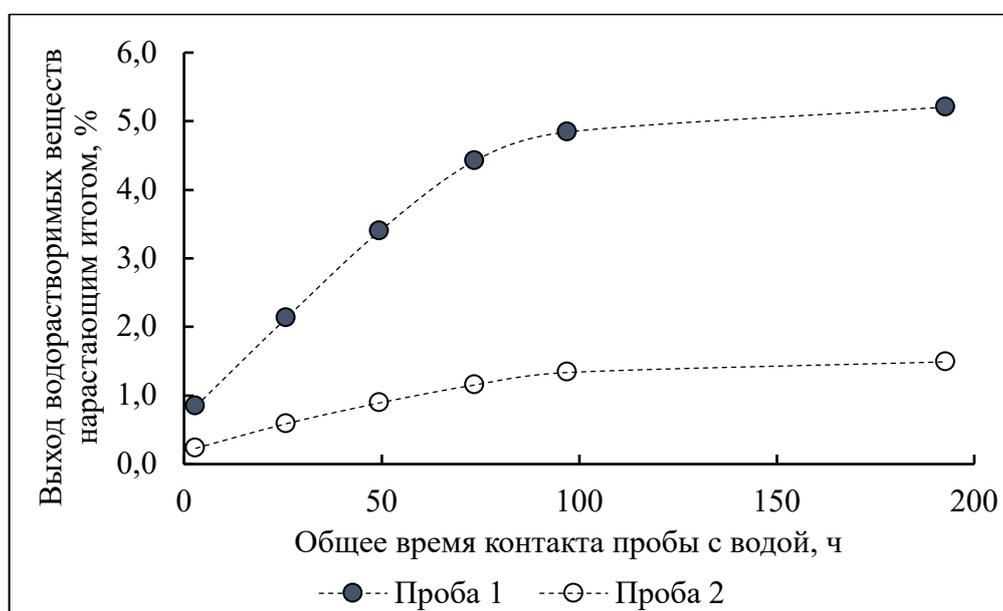


Рисунок 4 – Изменение выхода водорастворимых веществ нарастающим итогом от общего времени контакта проб с водой

На графике (рисунок 4) хорошо прослеживается характер затухания прироста выхода водорастворимых веществ в зависимости от увеличения общего времени контакта пробы с водой. Приведенные на рисунке 4 результаты показывают, что при увеличении количества циклов последовательной экстракции суммарный выход водорастворимых веществ из отходов увеличивается вплоть до четвертого цикла. После дальнейшего увеличения числа циклов прирост выхода водорастворимых веществ

снижается и после пятого и шестого цикла не изменяется или изменяется весьма незначительно.

По результатам опыта №1 показано, что предложенный порядок работы с длительными периодами воздействия воды на пробы влияет на результат растворимости, но увеличивает продолжительность эксперимента. Следовательно, на следующем этапе отработки методики было решено повысить температуру нагрева проб до 70 °С, но уменьшить время динамического воздействия на пробу.

Опыт №2. Для эксперимента были использованы те же самые аналитические пробы — №1 и №2. По 10±0,1 г каждой пробы помещали в стаканы вместимостью 150 см³ и заливали 50 см³ деионизированной воды. Смеси выдерживали 1 ч на водяной бане при температуре 70 °С, помешивая стеклянной палочкой через каждые 20 мин. Стаканы с содержимым остужали, измеряли рН раствора.

Раствор пробы №2 сливали декантацией на фильтр «синяя лента» и фильтровали через воронку, а полученный фильтрат выпаривали в чашке на водяной бане. Проба №1 во время нагревания изменила агрегатное состояние и превратилась в сплошную густую массу, и дальнейшее фильтрование раствора было невозможно. Поэтому было решено дать раствору с пробой отстояться некоторое время. Из-за длительного отстаивания пробы №1 не удалось получить значение выхода сухого остатка после первого цикла. Поэтому было принято решение сделать фильтрацию раствора данной пробы на установке для фильтрования под вакуумом через плотный фильтр. При фильтровании осадок из стакана промывали примерно 5 см³ горячей (Т=70 °С) деионизированной воды. Затем фильтр вместе с пробой помещали обратно в стакан. Твердый остаток переносили в емкость и вновь заливали 50 см³ деионизированной воды и оставляли на 20–23 ч. По истечении этого времени смесь вновь ставили на водяную баню при 70 °С на 1 ч, также помешивая палочкой через каждые 20 мин. Далее аналогичным образом смесь остужали, измеряли рН раствора и фильтровали:

- пробу №1 на установке для фильтрования под вакуумом через плотный фильтр, повторяя все те же ранее проведенные процедуры;

- пробу №2 через ту же самую воронку и фильтр «синяя лента».

Полученный раствор выпаривали на водяной бане в той же чашке, где находился остаток после первой обработки пробы. Эксперимент проходил в течение 4 дней. После каждого выпаривания фильтрата определяли выход водорастворимых веществ (прирост массы остатка в чашке после выпаривания экстракта). Результаты всего эксперимента (после четырех циклов последовательной экстракции) показаны в таблице 13 и на рисунке 5.

Таблица 13 – Результаты эксперимента по определению выхода водорастворимых веществ после четырех циклов последовательной экстракции проб при $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, с периодическим перемешиванием ($T:Ж=1:5$)

№ пробы	№ цикла	pH водной вытяжки	Общее время контакта пробы с водой нарастающим итогом, ч	Выход водорастворимых веществ после каждого цикла экстракции, %	Суммарный выход водорастворимых веществ, %
№1	1	8-9	1	-	7,20
	2		25	1,98	
	3		48	3,04	
	4		144	2,17	
№2	1	10-11	1	0,35	1,40
	2		25	0,46	
	3		48	0,34	
	4		144	0,24	

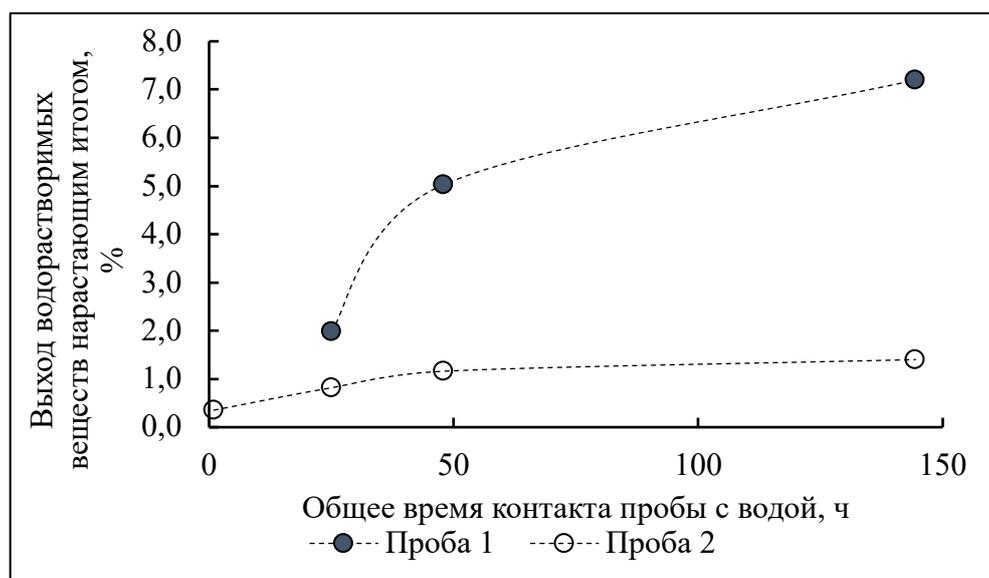


Рисунок 5 – Изменение выхода водорастворимых веществ нарастающим итогом от общего времени контакта проб с водой

Данный порядок получения водных вытяжек при температуре 70 °С и взаимодействии пробы с водой в течение часа с периодическим временем перемешивания был признан неудачным. При повышении температуры от 30 °С до 70 °С проба №1 изменила агрегатное состояние и превратилась в сплошную густую массу, что существенно препятствовало процедурам фильтрования и выпаривания, а также заметно влияло на результаты выхода водорастворимых веществ.

Приведенные на рисунке 5 результаты показывают, что прирост массы выхода водорастворимых веществ из проб отходов незначительно увеличивается до третьего цикла экстракции, а после дальнейшего увеличения циклов практически не изменяется. Исходя из полученных результатов опыта №1 и опыта №2, было решено отказаться от процедуры температурного воздействия на пробы и изменить условия эксперимента. Следующий эксперимент заключался в обработке исследуемой пробы деионизированной водой при комнатной температуре, постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение определенного времени.

Опыт №3. Этот эксперимент состоял из следующих операций. В химическом стакане объемом 150 см³ взвешивали 10±0,1 г пробы. Затем добавляли 50 см³ деионизированной воды, стакан ставили на магнитную мешалку и перемешивали в течение 30 мин при постоянной фиксированной скорости. Полученную взвесь над твердой фазой сливали декантацией через воронку на фильтр «синяя лента» и фильтровали в выпарительную чашку. Полученный фильтрат выпаривали на водяной бане. Чашку с выпаренным остатком помещали в сушильный шкаф при 105 °С и высушивали до получения постоянной массы, достигнутое значение массы сухого остатка записывали. Твердую фазу в стаканах заливали вновь 50 см³ деионизированной воды и ставили на магнитную мешалку на 30 минут. После второго цикла перемешивания пробу вновь фильтровали в ту же самую выпарительную чашку, где находился остаток после первого цикла обработки пробы. Далее производили последовательно те же операции выпаривания,

сушки и взвешивания остатка, а твердый остаток в стакане заливали опять 50 см³ деионизированной воды. Всего было проведено 10 циклов обработки твердой фазы 50 см³ воды, перемешивания по 30 мин, фильтрования, выпаривания и сушки остатка в чашке. Эксперимент проходил в течение 4 дней. При этом в каждом последующем цикле твердый остаток пробы не заливали водой, пока содержимое в чашке не выпарится досуха, чтобы избежать дополнительного (более 30 мин) статического воздействия воды на пробу во время ожидания ее выпаривания. Подобно ранее проведенным экспериментам, после каждого выпаривания фильтрата определяли выход водорастворимых веществ (прирост массы остатка в чашке после выпаривания экстракта). Результаты эксперимента в течение 10 циклов последовательной экстракции показаны в таблице 14 и на рисунке 6.

Таблица 14 – Результаты эксперимента по определению выхода водорастворимых веществ после десяти циклов последовательной экстракции проб при комнатной температуре и постоянном перемешивании (Т:Ж=1:5)

№ экстракции	Общее время контакта пробы с водой нарастающим итогом, ч	Проба №1	Проба №2
		Выход водорастворимых веществ после каждого цикла экстракции, %	
1	0,5	1,50	0,86
2	1,0	1,39	0,49
3	1,5	1,06	0,38
4	2,0	1,19	0,33
5	2,5	0,71	0,31
6	3,0	0,78	0,19
7	3,5	1,05	0,19
8	4,0	0,24	0,16
9	4,5	0,41	0,21
10	5,0	0,22	0,14
Суммарный выход водорастворимых веществ, %		8,56	3,27

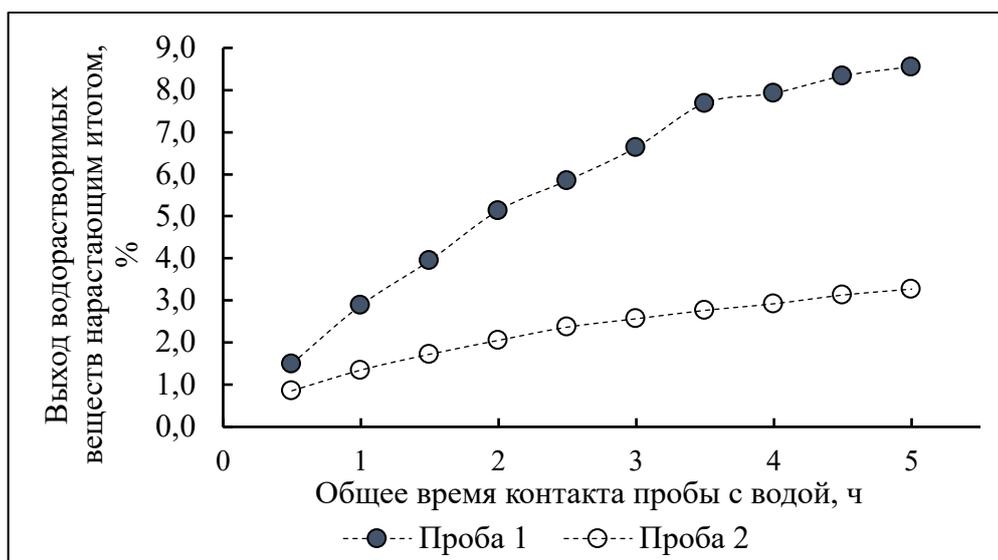


Рисунок 6 – Изменение выхода водорастворимых веществ нарастающим итогом от общего времени контакта пробы с водой

Из представленного графика (рисунок 6) хорошо прослеживается зависимость результата суммарного выхода водорастворимых веществ от общего времени контакта пробы с водой. В заданном соотношении Т:Ж, в условиях комнатной температуры и при постоянном перемешивания проб в воде, прирост выхода водорастворимых веществ значительно увеличивается и стремится к стабильному значению. Отмечено, что как на каждом отдельном цикле, так и после десяти циклов последовательной экстракции применение постоянного перемешивания приводит к увеличению выхода водорастворимых веществ, по сравнению с результатами опыта №1.

Учитывая результаты опыта №3, был поставлен еще один опыт. В нем решался вопрос об изменении соотношения Т:Ж в сторону увеличения жидкой фазы, а также об уточнении времени перемешивания пробы на магнитной мешалке. Если проанализировать таблицу 14 и рисунок 6, можно сделать вывод, что прирост выхода водорастворимых веществ примерно после 3 ч последовательной экстракции практически не изменяется и дальнейшее растворение происходит слабее или вообще не происходит. В подобных методиках по определению выхода водорастворимых веществ из твердых природных материалов (глава 1), приведенных в большом количестве

стандартов и методических указаний, время взаимодействия твердой и жидкой фазы варьируется в широких пределах.

Опыт №4. Для следующего эксперимента при использовании тех же проб, что и в предыдущих опытах, были выбраны следующие условия испытаний. Навеску пробы массой $10 \pm 0,1$ г заливали 500 см^3 деионизированной воды в химическом стакане объемом 800 см^3 . Стакан устанавливали на магнитную мешалку и перемешивали в течение 3 ч при постоянной скорости. Затем смесь фильтровали на установке для фильтрования под вакуумом через плотный фильтр. Весь полученный раствор выпаривали в чашках, затем чашки после выпаривания ставили в сушильный шкаф при $105 \text{ }^\circ\text{C}$, сушили до постоянной массы, записывали массу полученного сухого остатка. После этого фильтр с твердым остатком переносили в стакан, заливали вновь 500 см^3 деионизированной воды, стакан устанавливали на магнитную мешалку и перемешивали в течение 3 ч при постоянной фиксированной скорости. По истечении 3 ч смесь вновь фильтровали на установке для фильтрования под вакуумом через плотный фильтр, а полученный раствор в колбе выпаривали в новых чистых чашках. Далее чашки после выпаривания ставили в сушильный шкаф при $105 \text{ }^\circ\text{C}$, сушили до постоянной массы, записывали массу сухого остатка. Было проведено 3 таких цикла перемешивания по 3 ч, выпаривания и сушки. Сам эксперимент проводился в течение 6 дней. Как и ранее, после каждого цикла последовательной экстракции определяли выход водорастворимых веществ (прирост массы остатка в чашке после выпаривания экстракта). Результаты эксперимента представлены в таблице 15 и на рисунке 7.

Таблица 15 – Результаты эксперимента по определению выхода водорастворимых веществ после трех циклов последовательной экстракции проб при комнатной температуре и постоянном перемешивании (Т:Ж=1:50)

№ цикла	Общее время контакта пробы с водой нарастающим итогом, ч	Проба №1	Проба №2
		Выход водорастворимых веществ после каждого цикла экстракции, %	
1	3	8,91	2,77
2	6	3,38	1,99
3	9	2,98	0,87

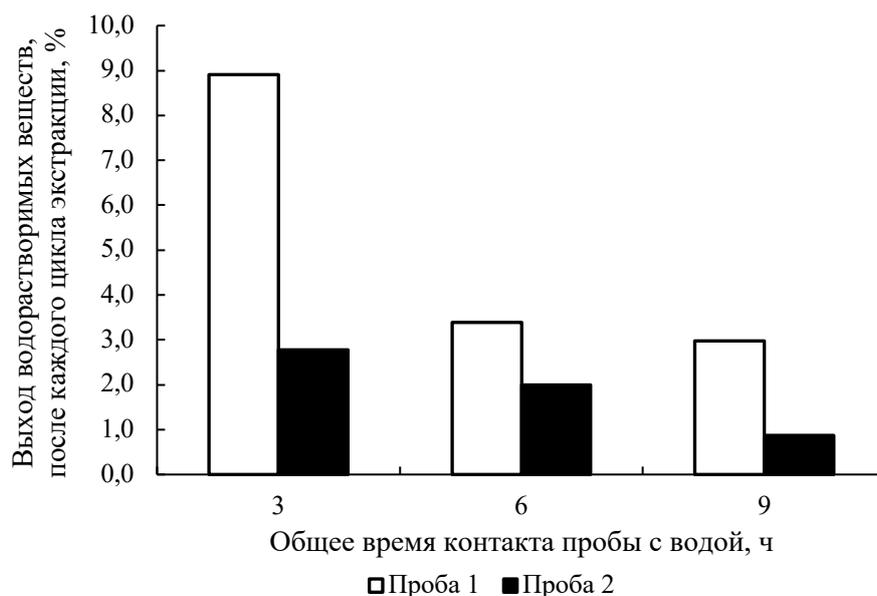


Рисунок 7 – Изменение выхода водорастворимых веществ после каждого цикла экстракции от общего времени контакта пробы с водой

Приведенные на рисунке 7 результаты показывают, что после первой экстракции выход водорастворимых веществ из обеих проб был максимальный. Затем с последующими перемешиваниями прирост выхода водорастворимых веществ стал постепенно снижаться. Дальнейшее экстрагирование одного и того же остатка (после третьего цикла) не производилось ввиду того, что дальнейшее экстрагирование проб, очевидно, будет приводить к незначительному приросту выхода водорастворимых веществ. Предполагается, что максимальное возможное растворение происходит после первого цикла водной экстракции.

Сравнивая два последних эксперимента (опыт №3, опыт №4), а именно при соотношении Т:Ж, равном 1:5 и 1:50, отмечено, что увеличение отношения Т:Ж приводит к увеличению выхода водорастворимых веществ. По

результатам опыта №4 показано, что после одного цикла экстракции (соотношение Т:Ж=1:50) выход водорастворимых веществ (таблица 15) практически равен суммарному выходу после десяти циклов последовательных экстракций, при соотношении Т:Ж, равном 1:5 (таблица 14). Результаты определения выхода водорастворимых веществ во всех проведенных экспериментах приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Суммарный выход водорастворимых веществ из отходов всех проведенных экспериментов

№ пробы	Суммарный выход водорастворимых веществ (%)			
	Опыт №1 1:5	Опыт №2 1:5	Опыт №3 1:5	Опыт №4 1:50
№1	5,2	7,2	8,6	8,9
№2	1,5	1,4	3,3	2,8

Примечание: Опыт №1 – шесть циклов последовательной экстракции одной пробы, при Т = 30 °С, с периодическим перемешиванием и соотношением Т:Ж = 1:5.

Опыт №2 – четыре цикла последовательной экстракции одной пробы, при Т= 70 °С, с периодическим перемешиванием и соотношением Т:Ж = 1:5.

Опыт №3 – десять циклов последовательной экстракции одной пробы при комнатной температуре и постоянном перемешивании и соотношением Т:Ж = 1:5.

Опыт №4 – один цикл экстракции одной пробы при комнатной температуре и постоянном перемешивании и соотношением Т:Ж = 1:5.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования (таблица 16) показывают, что условиями экстрагирования, которые обеспечивают полноту извлечения водорастворимых веществ из отходов добычи и сжигания углей являются:

- соотношение твердой и жидкой фазы 1:50;
- использование в качестве жидкой фазы деионизированной воды или воды для лабораторного анализа 2-ой степени чистоты для предотвращения попадания в раствор посторонних примесей;
- однократная водная экстракция в течение 3-х часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании.

3.2 Влияние условий экстракции на степень извлечения водорастворимых форм потенциально опасных элементов из твердых отходов добычи и сжигания углей

Исходя из результатов проведенных экспериментов по установлению влияния условий экстракции на выход водорастворимых веществ из твердых отходов добычи и сжигания углей (глава 3.1), следующий этап заключался в определении содержания водорастворимых форм потенциально опасных элементов в экстрактах, полученных из отходов при однократном экстрагировании, при соотношении твердой пробы к жидкости (Т:Ж) 1:5 и 1:50. Для этих экспериментов были использованы отходы добычи и сжигания бурых углей месторождения Дальнего Востока.

Результаты определения выхода водорастворимых веществ из исследуемых отходов, в зависимости от соотношения Т:Ж, представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Выход водорастворимых веществ из твердых отходов добычи и сжигания углей в зависимости от соотношения Т:Ж

Проба	Соотношение твердой пробы к жидкости (Т:Ж)	Выход водорастворимых веществ, %
Вскрышная порода	1:5	0,08
	1:50	0,12
Золошлаковый отход (ЗШО)	1:5	0,35
	1:50	0,61
Зола уноса (ЗУ)	1:5	3,39
	1:50	8,31

Результаты показали (таблица 17), что при соотношении Т:Ж=1:50, выход водорастворимых веществ из твердых отходов закономерно выше, чем при соотношении 1:5. При этом выход водорастворимых веществ из отходов сжигания углей значительно выше, чем из отходов добычи углей.

В таблице 18 и на рисунке 8 представлены результаты определения содержания водорастворимых форм элементов (%) от их общего (валового) содержания в отходах добычи и сжигания, полученных при однократном экстрагировании двумя методами (соотношение Т:Ж 1:5 и 1:50). Содержание

водорастворимой формы элемента (мг) рассчитывают по полученному значению концентрации элемента в водном экстракте и представляют его в процентах от общего (валового) содержания элемента в отходе.

Таблица 18 – Содержание водорастворимых форм элементов от их общего (валового) содержания в отходах добычи и сжигания углей после экстрагирования двумя методами

Элементы	Соотношение твердой пробы к жидкости	Название пробы		
		Вскрышная порода	ЗШО	ЗУ
		Содержание водорастворимой формы элемента, (%) от его общего (валового) содержания		
As	1:5	18,0	2,9	5,9
	1:50	89,1	45,0	9,6
F	1:5	2,4	9,2	1,2
	1:50	5,8	26,3	7,5
Fe	1:5	0,03	0,0004	0,006
	1:50	0,03	0,0070	0,015
Mg	1:5	0,2	2,3	15,8
	1:50	0,4	3,6	24,2
Mo	1:5	н.п.о.	27,5	14,4
	1:50	н.п.о.	33,7	22,4
Mn	1:5	0,03	0,02	1,2
	1:50	0,6	0,04	2,8
S	1:5	9,8	34,7	18,3
	1:50	10,7	42,9	65,6
Sr	1:5	0,2	3,1	7,4
	1:50	0,7	7,1	24,9
Zn	1:5	0,2	0,15	0,37
	1:50	0,3	0,19	0,37
Примечание: н.п.о. – ниже предела определения				

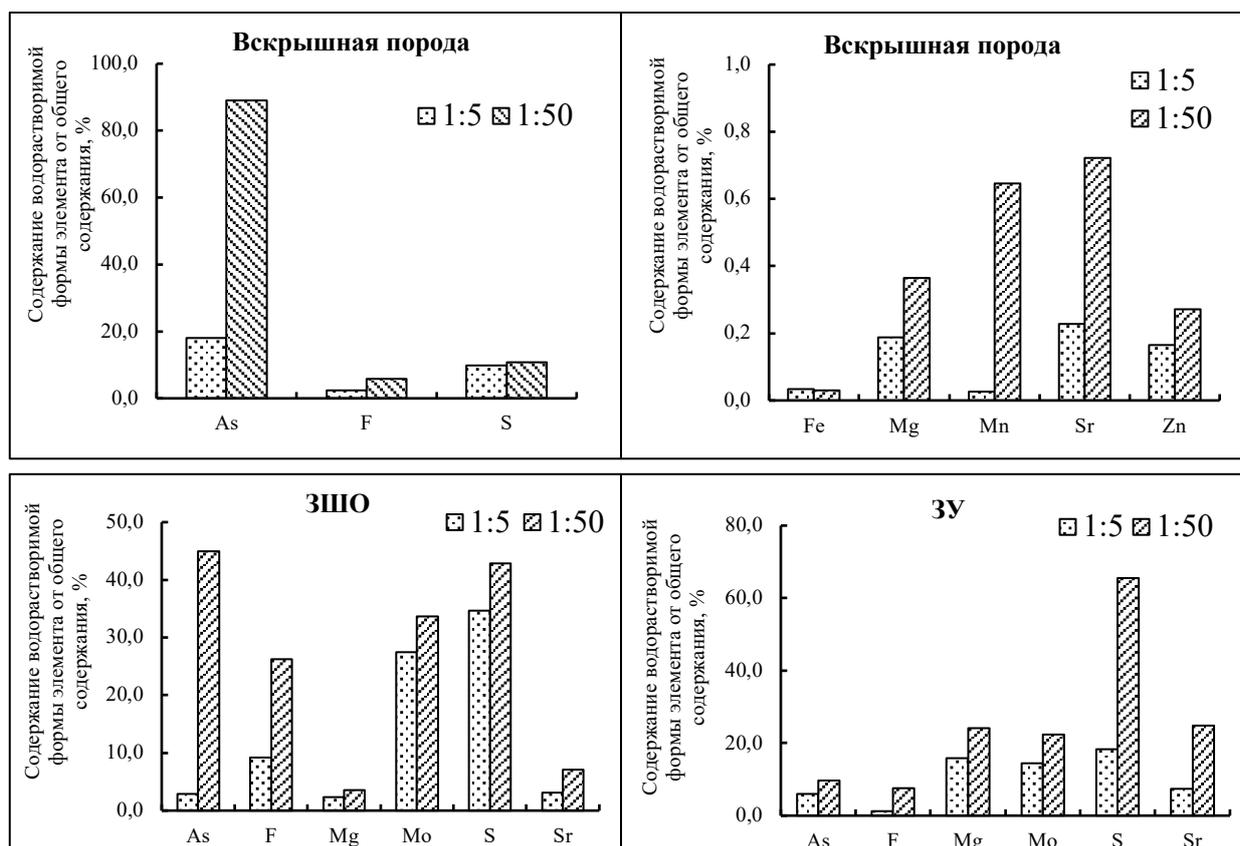


Рисунок 8 – Содержание водорастворимых форм элементов в отходах добычи и сжигания углей при различных соотношениях Т:Ж (1:5 и 1:50)

Приведенные на рисунке 8 результаты показывают, что экстрагирование вскрышной породы при соотношении Т:Ж=1:50 по сравнению с соотношением Т:Ж=1:5 приводит к увеличению содержания растворимых форм таких элементов как мышьяк, фтор, магний, марганец, стронций и другие. Извлечение водорастворимых форм элементов из отходов сжигания углей (ЗШО, ЗУ), также как и из отходов добычи, проходит в большей степени при соотношении Т:Ж=1:50, чем при соотношении Т:Ж=1:5. Из золошлаковых отходов при соотношении Т:Ж=1:50 в водорастворимую форму переходит около 45 % мышьяка и серы, а также примерно 30 % водорастворимого молибдена и фтора. В золе уноса водорастворимая форма серы достигает до 70 %, стронция, молибдена и магния до 25 %, мышьяка до 10 %.

Исследования, проведенные на большом массиве проб из различных твердых отходов, показали, что водная экстракция при соотношении Т:Ж=1:50 (по сравнению с Т:Ж=1:5) приводит не только к увеличению общего выхода

водорастворимых веществ из твердых отходов, но и к более полному извлечению водорастворимых форм таких потенциально опасных элементов как фтор, мышьяк, сера, стронций и другие.

3.3 Методика определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей

На основании проведенных исследований (главы 3.1-3.2) была разработана методика определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей [88]. Методика основана на обработке исследуемой пробы отхода аналитической крупности (менее 200 мкм) деионизированной водой в течение трех часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании, с последующим отделением полученного раствора фильтрацией, определением общего выхода водорастворимых веществ и концентрации в них макро- и микроэлементов. На основании полученных результатов рассчитывают содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов от их общего (валового) содержания в отходах.

Методика состоит из нескольких этапов.

В стакане объемом 150 см³ взвешивают 10±0,1 г пробы. Переносят в стакан объемом 800 см³. После чего добавляют 500 см³ деионизированной воды, стакан устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают в течение 3-х часов при постоянной фиксированной скорости. Затем смесь фильтруют под вакуумом через воронку Бюхнера с двойным фильтром «синяя лента» в колбу Бунзена, промывая стаканчик примерно 10 см³ деионизированной воды. Промывные воды также помещают на фильтр. После окончания фильтрования, осадок вместе с фильтром отбрасывают.

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

Из полученного фильтрата пипеткой отбирают в полиэтиленовые стаканы:

1) аликвоту 100 см³ для определения выхода водорастворимых веществ и химических макро- и микроэлементов (В, Ве, Сd, Со, Сr, Fe, Hg, Mn, Мо, Ni, Р, Рb, S, Se, Sr, V, Zn.);

2) 50 см³ для определения водорастворимой формы фтора (F) в фильтрате;

3) 50 см³ для определения водорастворимой формы хлора (Cl) в фильтрате;

4) 50 см³ для определения водорастворимой формы мышьяка (As) в фильтрате.

Для определения выхода водорастворимых веществ отобранные 100 см³ фильтрата 1 количественно переносят в предварительно взвешенную фарфоровую чашку. После чего чашку ставят в гнезда крышки разогретой до 100 °С водяной бани и выпаривают паром содержимое чашек досуха. Чашку с остатком переносят в сушильный шкаф, нагретый до 100-105 °С, и выдерживают в течение 10 минут. После окончания сушки чашку вынимают из сушильного шкафа, охлаждают на воздухе 3–5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают с точностью до 0,1 мг.

Результат определения выхода водорастворимых веществ (С, %) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) * V}{m_n * V_1} * 100\%, \quad (8)$$

где m_1 – масса пустой чашки, г;

m_2 – масса чашки с остатком после выпаривания, г;

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

V – общий объем раствора, см³;

V_1 – объем аликвоты, взятой для выпаривания, см³.

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

Оставшийся после определения выхода водорастворимых веществ сухой остаток в чашке используют для определения макро- и микроэлементов. Элементы, содержащиеся в фильтрате, определяют в растворе, полученном обработкой сухого остатка, разбавленной 5 % азотной кислотой. Для этого сухой остаток в чашке после его взвешивания обрабатывают следующим образом: в цилиндр наливают 25 см³ раствора 5 % азотной кислоты и небольшими порциями (приблизительно по 5 см³) обмывают внутреннюю поверхность чашки, счищая со стенок осадок стеклянной палочкой и сливая каждую порцию раствора в полипропиленовую емкость вместимостью 50 см³. Полученный раствор тщательно перемешивают и используют для определения содержания макро- и микроэлементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ISP-AES). В случае использования метода атомно-абсорбционной спектроскопии, не укомплектованных ртуть-гидридными приставками или высокочувствительными лампами, готовят дополнительные фильтраты для определения концентрации водорастворимой формы ртути.

В полученных фильтратах 2, 3 и 4 определяют:

- концентрацию водорастворимых форм фтора (F) потенциометрическим методом с фтор-селективным электродом по ГОСТ 59014 в части обработки растворов по п. 9.3.

- концентрацию водорастворимых форм хлора (Cl) методом обратного титрования по методу Фольгарда (ГОСТ 59013 в части обработки растворов по п. 9.3.);

- концентрацию водорастворимых форм мышьяка (As) методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе МГА-1000 по ГОСТ 54242 в части обработки растворов по п. 5.5.3.

В дальнейшем, для определения концентрации ПОЭ в водных растворах могут быть использованы стандартные методы, разработанные для анализа природных, сточных и очищенных сточных вод. Полученные результаты концентрации ПОЭ в водных растворах используют для расчета ориентировочного водно-миграционного показателя (глава 4.3).

Выводы:

1. На основании экспериментальных исследований установлено влияние соотношения твердой и жидкой фазы (Т:Ж) – 1:5 и 1:50, температуры, а также времени и интенсивности перемешивания реакционной смеси на выход и состав водорастворимых веществ из твердых отходов добычи и сжигания углей. Показано, что условиями экстрагирования, обеспечивающими полноту извлечения водорастворимых веществ из отходов, являются: однократная водная экстракция при соотношении твердой и жидкой фазы 1:50, в течение 3 часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании.

2. Показано, что при соотношении Т:Ж=1:50, выход водорастворимых веществ из отходов добычи и сжигания углей существенно выше, чем при соотношении 1:5. При этом отмечено, что выход водорастворимых веществ из отходов сжигания углей значительно выше, чем из отходов добычи углей.

3. Отмечено, что водная экстракция отходов при соотношении Т:Ж=1:50 (по сравнению с Т:Ж=1:5) приводит не только к увеличению суммарного выхода водорастворимых веществ, но и к более полному извлечению водорастворимых форм таких потенциально опасных элементов как фтор, мышьяк, сера, стронций и другие.

Глава 4 Апробация методики определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей

4.1 Водорастворимые формы потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи углей различных месторождений КАБ

В таблице 19 представлены результаты определения выхода и состава водорастворимых веществ в отходах добычи углей различных месторождений КАБ, полученные с использованием разработанной методики (глава 3.3). Результаты показали, что показатель рН водной вытяжки из вскрышных пород месторождений Канско-Ачинского угольного бассейна находится в интервале от 6,7 до 8,9 ед. рН, что в первом приближении может указывать на отсутствие риска образования кислых дренажных вод при контакте этих отходов с водой.

При исследовании отходов добычи углей КАБ показано, что максимальный выход водорастворимых веществ из вскрышных пород месторождения №1 составляет 1,2 и 1,3 % соответственно. Самый низкий выход водорастворимых веществ отмечен для пробы алевролита – 0,1 %. Выход водорастворимых веществ из вскрышных пород месторождений №2 и №3 составляет от 0,1 % до 0,5 %.

Таблица 19 – Результаты определения выхода и состава водорастворимых веществ в отходах добычи углей различных месторождений КАБ

Номер отобранной пробы	рН водной вытяжки	Выход водорастворимых веществ, %	Концентрация элемента в водных экстрактах, мг/дм ³																	
			As	B	Ba	Ca	Cl	Co	Cr	F	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	P	S	Sr	V	Zn
Месторождение №1																				
1	8,9	0,2	0,001	0,03	0,008	7,5	0,35	н.п.о.	н.п.о.	0,79	0,04	1,1	0,002	н.п.о.	н.п.о.	0,08	0,2	0,05	0,005	н.п.о.
2	7,4	0,6	0,001	0,06	0,02	2,2	1,22	н.п.о.	н.п.о.	0,41	0,85	0,6	0,04	н.п.о.	н.п.о.	0,20	0,2	0,02	0,003	н.п.о.
3	8,1	0,4	н.п.о.	0,1	0,025	9,6	0,35	н.п.о.	н.п.о.	0,2	0,20	2,6	0,02	н.п.о.	н.п.о.	0,03	2,5	0,16	0,001	0,03
4	8,4	1,2	н.п.о.	0,1	0,018	16,7	0,35	н.п.о.	0,003	0,36	1,04	3,8	0,05	н.п.о.	0,007	0,23	10,6	0,24	0,004	0,03
5	6,4	1,3	н.п.о.	0,06	0,03	26,0	0,35	0,0100	н.п.о.	0,39	0,84	5,3	0,28	н.п.о.	0,030	0,41	35,8	0,52	0,002	0,02
6	6,9	0,1	н.п.о.	0,01	0,16	1,9	0,35	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,11	0,4	0,01	н.п.о.	н.п.о.	0,01	1,9	0,08	0,009	0,01
Месторождение №2																				
7	7,8	0,4	0,0017	0,04	0,016	2,8	1,04	н.п.о.	0,003	0,17	0,77	0,7	0,02	н.п.о.	0,009	0,10	0,3	0,04	0,025	0,03
8	8,1	0,4	н.п.о.	0,06	0,022	5,1	0,35	н.п.о.	н.п.о.	0,17	1,90	1,5	0,18	н.п.о.	0,006	0,06	0,5	0,08	0,004	0,03
9	7,8	0,4	0,0028	0,05	0,038	5,2	0,35	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,70	1,2	0,03	н.п.о.	0,003	0,07	1,0	0,06	0,002	0,02
10	8,4	0,3	н.п.о.	0,02	0,015	11,0	1,04	н.п.о.	н.п.о.	0,42	0,40	0,8	0,01	н.п.о.	0,003	0,02	0,2	0,04	0,004	0,03
11	7,4	0,3	н.п.о.	0,05	0,013	2,2	0,35	н.п.о.	н.п.о.	0,13	0,88	0,7	0,01	н.п.о.	н.п.о.	0,06	0,1	0,02	0,004	н.п.о.
12	7,5	0,5	0,0013	0,12	0,033	6,5	0,35	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,85	1,6	0,09	н.п.о.	н.п.о.	0,06	0,2	0,04	0,006	н.п.о.
Месторождение №3																				
13	7,1	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,026	4,8	0,35	0,0003	0,003	1,01	1,45	1,1	0,02	н.п.о.	0,003	0,05	0,3	0,07	0,006	0,08
14	7,2	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,008	6,2	0,69	0,0006	0,004	0,45	1,40	1,4	0,01	0,001	0,002	0,07	0,1	0,05	0,008	0,03
15	7,1	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,014	8,6	н.п.о.	н.п.о.	0,001	0,29	0,90	1,0	0,02	н.п.о.	0,002	0,15	0,4	0,04	0,008	0,02
16	7,1	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,014	6,6	н.п.о.	н.п.о.	0,007	0,36	2,32	2,7	0,02	н.п.о.	0,004	0,02	0,4	0,06	0,008	0,03
17	7,6	0,4	н.п.о.	н.п.о.	0,018	12,0	н.п.о.	н.п.о.	0,003	0,60	2,21	2,6	0,04	н.п.о.	0,002	0,07	2,7	0,07	0,009	0,04
18	7,4	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,016	9,7	0,35	н.п.о.	0,003	0,42	1,73	1,8	0,01	н.п.о.	0,002	0,07	0,4	0,06	0,010	0,03
19	7,2	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,019	7,9	0,35	н.п.о.	0,002	0,42	1,80	1,4	0,01	н.п.о.	0,002	0,21	0,4	0,07	0,009	0,02

Примечание: н.п.о. – ниже предела обнаружения

Продолжение таблицы 19

Номер	рН водной вытяжки	Выход водорастворимых веществ, %	Концентрация элемента в водных экстрактах, мг/дм ³																	
			As	B	Ba	Ca	Cl	Co	Cr	F	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	P	S	Sr	V	Zn
20	7,3	0,4	н.п.о.	н.п.о.	0,025	14,8	0,69	н.п.о.	0,003	0,46	1,69	1,5	0,03	н.п.о.	0,002	0,10	1,0	0,18	0,008	0,07
21	7,3	0,4	н.п.о.	н.п.о.	0,053	9,5	0,69	н.п.о.	0,003	0,20	0,40	2,9	0,01	н.п.о.	0,002	0,01	2,1	0,07	0,004	0,03
22	7,2	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,006	4,1	0,35	н.п.о.	0,002	0,14	0,66	1,0	0,03	н.п.о.	0,001	0,01	0,8	0,03	0,003	0,04
23	7,2	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,034	3,4	0,35	0,0035	0,015	0,21	4,16	2,3	0,08	н.п.о.	0,005	0,03	0,6	0,04	0,022	0,03
24	7,1	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,019	9,5	н.п.о.	0,0026	0,007	0,10	1,76	4,4	0,05	0,005	0,012	0,01	4,2	0,06	0,012	0,04
25	7,0	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,032	4,3	0,35	0,0043	0,016	0,23	2,79	2,4	0,10	н.п.о.	0,005	0,04	1,4	0,04	0,020	0,04
26	6,9	0,4	н.п.о.	н.п.о.	0,018	3,5	0,35	0,0028	0,013	0,22	1,18	2,4	0,04	н.п.о.	0,007	0,01	1,5	0,04	0,006	0,07
27	6,7	0,1	н.п.о.	н.п.о.	0,022	3,7	н.п.о.	0,0121	0,008	0,06	0,36	0,9	0,01	0,005	0,013	0,01	2,1	0,08	0,005	0,04
28	6,7	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,012	2,0	0,35	0,0087	0,012	0,15	0,42	1,1	0,003	0,013	0,022	0,02	2,1	0,09	0,090	0,05
29	7,1	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,014	1,8	0,35	0,0018	0,011	н.п.о.	0,44	1,6	0,01	н.п.о.	0,003	0,004	1,8	0,10	0,002	0,04
30	6,8	0,4	н.п.о.	н.п.о.	0,284	4,7	0,35	0,0012	0,010	0,57	1,77	0,9	0,03	н.п.о.	0,005	0,01	0,6	0,11	0,008	0,06
31	6,8	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,016	7,2	0,35	0,0014	0,008	0,16	0,65	2,6	0,01	0,004	0,003	0,01	1,2	0,12	0,004	0,03
32	6,8	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,011	3,1	0,35	0,0015	0,007	0,06	0,75	1,2	0,02	0,003	0,003	0,01	0,9	0,08	0,008	0,01
33	6,8	0,1	н.п.о.	н.п.о.	0,009	4,7	н.п.о.	0,0012	0,006	0,30	0,40	1,6	0,01	0,004	0,002	0,01	0,9	0,11	0,007	0,16
34	6,9	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,018	9,9	0,35	0,0003	0,003	0,49	1,07	1,7	0,02	0,001	0,002	0,13	0,2	0,10	0,009	0,02
35	6,9	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,020	5,3	0,71	0,0009	0,004	0,27	1,59	1,3	0,02	0,001	0,003	0,03	0,4	0,13	0,030	0,04
36	6,8	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,012	4,8	0,71	0,0015	0,005	0,32	0,81	2,5	0,02	0,002	0,007	0,01	0,9	0,15	0,007	0,03
37	7,1	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,014	3,6	н.п.о.	0,0015	0,005	0,18	0,85	1,3	0,02	0,001	0,003	0,01	1,4	0,08	0,006	0,01
38	6,7	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,045	6,1	н.п.о.	0,0013	0,003	0,18	0,56	1,5	0,02	0,002	0,006	0,005	1,9	0,08	0,005	0,01
39	6,8	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,017	3,9	0,35	0,0020	0,007	0,18	0,88	1,6	0,03	0,003	0,006	0,01	1,4	0,05	0,007	0,01
40	6,9	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,055	9,4	н.п.о.	0,0005	0,003	0,18	0,49	1,9	0,01	0,003	0,004	0,005	1,4	0,10	0,007	0,01
41	7,1	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,084	9,3	0,35	0,0007	0,003	0,11	0,30	2,3	0,01	0,002	0,005	0,01	1,3	0,07	0,008	0,01
42	6,9	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,034	6,9	0,71	0,0024	0,005	0,19	0,94	3,1	0,04	0,007	0,005	0,01	1,1	0,07	0,008	0,03

Примечание: н.п.о. – ниже предела обнаружения

Анализ экстрактов, полученных из вскрышных и вмещающих пород месторождения №1, показал, что мышьяк зафиксирован только в водных вытяжках из вскрышных пород первого и второго уступов (0,001 мг/дм³). Отмечено, что максимальная концентрация хлора (1,22 мг/дм³) в экстрактах наблюдается для пород вскрыши второго уступа. Концентрация фтора в водных вытяжках из вскрышных пород месторождения №1 находится в диапазоне от 0,2 до 0,79 мг/дм³; железа - от 0,11 до 0,85 мг/дм³; серы - от 0,2 до 35,8 мг/дм³; магния - от 0,4 до 5,3 мг/дм³ и стронция - от 0,02 до 0,52 мг/дм³. Концентрация в растворах, полученных из отходов добычи углей месторождения №1, таких элементов как кадмий, молибден, ртуть, селен и свинец не превышает нижний предел их обнаружения.

В составе экстрактов, полученных из отходов добычи углей месторождения №2, максимальная концентрация хлора отмечена для пробы песчаника (1,04 мг/дм³). Концентрация фтора в растворах из вскрышных пород этого месторождения находится в диапазоне от 0,13 до 0,42 мг/дм³. Максимальная концентрация фтора зафиксирована в растворе из пробы суглинка. Концентрация мышьяка в экстрактах, полученных из отходов добычи углей месторождения №2 находится в диапазоне от 0,001 до 0,003 мг/дм³; железа - от 0,4 до 1,9 мг/дм³; серы - от 0,1 до 1,0 мг/дм³; магния - от 0,80 до 1,6 мг/дм³ и стронция - от 0,02 до 0,08 мг/дм³. Концентрация кадмия, кобальта, ртути, молибдена, свинца и селена в водных экстрактах, выделенных из отходов добычи углей месторождения №2, не превышает нижний предел их обнаружения.

Основными составляющими водных вытяжек из отходов добычи углей месторождения №3 являются соединения железа (0,3-4,3 мг/дм³), кальция (1,8-14,8 мг/дм³), магния (0,9-4,4 мг/дм³), стронция (0,03-0,18 мг/дм³) и цинка (0,01-0,16 мг/дм³). Отмечено, что концентрация хлора в водных растворах из пород вскрыши месторождения №3 находится в диапазоне от 0,35 до 0,71 мг/дм³; фтора - от 0,06 до 1,01 мг/дм³ и серы - от 0,1 до 4,2 мг/дм³. В составе водных

вытяжек из отходов добычи углей данного месторождения не обнаружены мышьяк, ртуть, свинец, кадмий и селен.

На основе полученных данных по валовому содержанию макро- и микроэлементов в отходах добычи углей (глава 2) и результатов определения концентраций элементов в водных экстрактах рассчитано содержание водорастворимых форм элементов (% масс.) от их общего (валового) содержания в составе отходов добычи углей разных месторождений КАБ (таблица 20).

Анализ данных показал, что в отходах добычи углей месторождения №1 содержание водорастворимых форм таких элементов как бериллий, кобальт, хром, никель, фосфор, ванадий и цинк не превышает 3,0 % от их общего (валового) содержания. Следует отметить, что, несмотря на высокое валовое содержание в отходах добычи углей данного месторождения мышьяка и железа, содержание их водорастворимых форм составляет всего 0,6-0,7 % и 0,01-0,2 % соответственно. Наряду с этим, во вскрышных и вмещающих породах месторождения №1 доля водорастворимой формы фтора составляет до 8 %, кальция и стронция до 13 %, бора до 20 %, серы до 33 %, магния до 53 %.

Во вскрышных породах месторождения №2 в водорастворимой форме содержится: мышьяка от 1,3 до 3,5 %, бора - от 4,2 до 28,5 %, кальция от 1,8 до 6,5 %, фтора – от 1,3 до 2,7 %, магния от 4,7 до 17,3 %, серы от 3,7 до 14, 8 %, стронция - от 0,5 до 3,7 % и цинка – от 0,9 до 2,4 %, от их общего (валового) содержания. Содержание водорастворимых форм других элементов (бериллий, кобальт, хром, марганец, железо, фосфор, никель и ванадий) либо близко нулю, либо составляет менее 1 %.

Таблица 20 – Содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов (% масс.) от их общего (валового) содержания в отходах добычи углей различных месторождений КАБ

№ пробы	Содержание водорастворимой формы элемента, %																
	As	B	Be	Ca	Co	Cr	F	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	P	S	Sr	V	Zn
Месторождение №1																	
1	0,7	н.п.о.	н.п.о.	1,8	н.п.о.	н.п.о.	8,1	0,01	6,8	0,01	н.п.о.	н.п.о.	0,6	13,0	1,2	0,2	н.п.о.
2	0,6	8,5	н.п.о.	2,5	н.п.о.	н.п.о.	5,0	0,1	4,7	0,3	н.п.о.	н.п.о.	1,1	н.п.о.	1,0	0,1	н.п.о.
3	н.п.о.	21,8	н.п.о.	7,2	н.п.о.	н.п.о.	2,6	0,03	18,1	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,2	7,3	5,3	0,1	1,1
4	н.п.о.	19,5	0,5	12,5	н.п.о.	0,1	3,5	0,2	29,1	0,8	н.п.о.	0,2	1,3	9,6	8,0	0,2	1,6
5	н.п.о.	8,7	н.п.о.	13,7	1,1	н.п.о.	2,4	0,1	53,2	4,1	н.п.о.	1,8	0,7	14,8	12,5	0,1	1,1
6	н.п.о.	2,4	н.п.о.	8,4	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,1	11,7	0,4	н.п.о.	н.п.о.	0,5	33,0	5,5	0,7	2,9
Месторождение №2																	
7	1,3	н.п.о.	0,4	2,3	н.п.о.	0,2	н.п.о.	0,2	7,4	0,3	н.п.о.	0,4	1,0	14,8	0,9	1,4	2,4
8	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	4,6	н.п.о.	н.п.о.	1,3	0,2	9,3	0,5	н.п.о.	0,5	0,3	3,7	3,7	0,2	0,9
9	3,5	н.п.о.	н.п.о.	6,5	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,2	11,3	0,3	н.п.о.	0,5	0,5	12,5	2,5	0,1	1,5
10	н.п.о.	4,2	н.п.о.	2,1	н.п.о.	н.п.о.	3,7	0,1	4,7	0,1	н.п.о.	0,5	0,2	5,7	1,1	0,2	1,3
11	н.п.о.	13,0	н.п.о.	1,8	н.п.о.	н.п.о.	2,7	0,2	8,2	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,4	н.п.о.	0,5	0,3	н.п.о.
12	3,5	28,5	н.п.о.	5,4	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,2	17,3	1,2	н.п.о.	н.п.о.	0,4	н.п.о.	1,4	0,4	н.п.о.
Месторождение №3																	
13	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1,1	0,1	0,2	3,8	0,2	0,8	0,1	н.п.о.	0,3	0,4	15,1	1,8	0,2	3,3
14	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	3,0	0,1	0,2	3,0	0,2	0,8	0,1	2,6	0,2	0,5	н.п.о.	1,7	0,3	1,1
15	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2,3	н.п.о.	0,04	2,9	0,1	0,5	0,1	н.п.о.	0,2	1,0	18,4	1,3	0,4	1,3
16	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	5,2	н.п.о.	0,4	3,8	0,4	2,1	0,2	н.п.о.	0,5	0,2	21,8	2,0	0,4	1,9
17	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2,7	н.п.о.	0,2	5,9	0,3	1,4	0,3	н.п.о.	0,2	0,6	44,5	1,8	0,4	2,5
18	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	3,8	н.п.о.	0,2	4,8	0,3	1,7	0,1	н.п.о.	0,2	0,6	10,0	2,1	0,4	2,1
19	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1,4	н.п.о.	0,1	3,8	0,2	1,0	0,1	н.п.о.	0,2	1,2	20,0	2,4	0,3	1,4
20	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1,4	н.п.о.	0,2	5,1	0,2	0,8	0,2	н.п.о.	0,3	0,7	13,0	2,9	0,4	5,1

Продолжение таблицы 20

№ пробы	Содержание водорастворимой формы элемента, %																
	As	B	Be	Ca	Co	Cr	F	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	P	S	Sr	V	Zn
Месторождение №3																	
21	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1,5	н.п.о.	0,2	1,9	0,03	2,2	0,05	н.п.о.	0,2	0,1	15,1	3,6	0,2	1,5
22	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1,9	н.п.о.	0,1	1,3	0,1	0,9	0,2	н.п.о.	0,1	0,04	9,6	1,1	0,1	2,7
23	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	4,8	0,9	0,7	1,6	0,6	1,6	0,6	н.п.о.	0,6	0,3	10,6	1,7	0,8	1,4
24	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1,8	0,3	0,3	0,9	0,3	2,7	0,5	12,3	0,6	0,1	41,7	2,8	0,4	1,3
25	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	9,7	0,9	0,7	1,7	0,3	1,5	0,6	н.п.о.	0,5	0,2	11,4	2,3	0,7	1,5
26	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	3,1	0,5	0,5	1,5	0,1	1,3	0,2	н.п.о.	0,5	0,1	12,5	2,2	0,2	2,6
27	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	11,2	2,3	0,6	0,7	0,6	4,9	0,4	9,8	1,3	0,1	26,1	3,9	0,3	1,8
28	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,5	1,1	0,5	1,3	0,3	1,8	0,1	20,9	1,2	0,1	13,1	4,2	2,8	1,2
29	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	3,3	0,4	0,5	н.п.о.	0,1	1,9	0,1	н.п.о.	0,4	0,03	18,1	4,2	0,1	2,0
30	н.п.о.	н.п.о.	0,3	5,0	0,3	0,6	4,2	0,4	0,8	0,3	н.п.о.	1,1	0,1	н.п.о.	1,8	0,4	2,6
31	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	5,6	0,3	0,5	1,6	0,1	1,9	0,1	н.п.о.	0,5	0,05	15,0	5,0	0,2	1,3
32	н.п.о.	н.п.о.	0,6	3,9	0,4	0,3	0,5	0,1	0,8	0,1	н.п.о.	0,5	0,1	8,8	2,8	0,3	0,5
33	н.п.о.	н.п.о.	0,3	4,1	0,3	0,2	2,3	0,04	0,5	0,1	н.п.о.	0,3	0,1	7,9	3,5	0,2	6,2
34	н.п.о.	н.п.о.	0,7	3,3	0,1	0,2	6,0	0,2	1,6	0,1	н.п.о.	0,4	1,0	9,3	2,5	0,5	1,2
35	н.п.о.	н.п.о.	0,8	4,7	0,2	0,2	2,2	0,3	0,9	0,3	н.п.о.	0,4	0,3	3,0	3,4	1,1	1,7
36	н.п.о.	н.п.о.	0,4	4,5	0,3	0,3	2,7	0,1	1,4	0,1	н.п.о.	1,1	0,1	9,0	5,5	0,2	1,0
37	н.п.о.	н.п.о.	0,9	3,1	0,3	0,2	1,3	0,1	0,8	0,1	н.п.о.	0,4	0,04	14,1	2,8	0,2	0,3
38	н.п.о.	н.п.о.	0,6	4,0	0,4	0,2	1,3	0,1	0,9	0,1	н.п.о.	1,4	0,04	19,1	2,8	0,2	0,6
39	н.п.о.	н.п.о.	0,5	3,1	0,3	0,3	1,2	0,1	0,8	0,2	н.п.о.	0,5	0,05	14,4	2,3	0,2	0,5
40	н.п.о.	н.п.о.	0,5	5,3	0,1	0,2	1,3	0,1	1,1	0,1	н.п.о.	0,7	0,04	22,8	3,5	0,3	0,4
41	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2,3	0,2	0,2	0,8	0,03	1,6	0,1	н.п.о.	0,7	0,04	22,1	3,1	0,3	0,7
42	н.п.о.	н.п.о.	0,5	4,6	0,4	0,2	1,5	0,1	1,5	0,2	н.п.о.	0,5	0,1	9,2	3,3	0,3	0,9

Примечание: н.п.о. – ниже предела определения

Во вскрышных породах месторождения №3 содержание водорастворимых форм элементов, от их общего содержания, составляет: кальция – от 0,5 до 11,2 %, кобальта от 0,1 до 2,3 %; фтора от 0,5 до 6,0 %; магния – от 0,5 до 4,9 %, молибдена – от 2,6 до 20,9 %, ванадия – от 0,1 до 2,8 % и цинка от 0,3 до 3,3 %. Доля водорастворимой формы серы в отходах добычи углей данного месторождения составляет от 10 до 44 %. Следует особо отметить, что, несмотря на высокое валовое содержание в отходах добычи углей данного месторождения железа и стронция, содержание их водорастворимых форм составляет 0,1-0,6 % для железа и 1,1-5,5 % для стронция. Содержание остальных водорастворимых форм элементов (мышьяк, бор, бериллий, хром, марганец, никель, фосфор) составляет не более 1 %, от их общего (валового) содержания.

Полученные данные показывают, что для разных месторождений КАБ содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов от их общего (валового) содержания во вскрышных и вмещающих породах отличается. Содержание водорастворимых форм таких элементов как фтор, магний, марганец и стронций в отходах добычи углей месторождения №1 существенно выше, чем в отходах месторождений №2 и №3. Наряду с этим, во вскрышных и вмещающих породах месторождения №3 содержание водорастворимых форм бериллия, кобальта, хрома, молибдена, железа, ванадия и цинка от их валового содержания выше для месторождений №1 №2. Содержание водорастворимых форм серы и кальция в отходах добычи углей месторождения №2 существенно ниже, чем во вскрышных породах месторождений №1 и №3. Стоит отметить, что, несмотря на высокие валовые содержания в исследованных отходах добычи углей различных месторождений КАБ таких элементов как фтор, железо, марганец и цинк, незначительный переход их в водорастворимые формы обуславливает их низкое содержание в стоках при контакте этих отходов с водой.

4.2 Водорастворимые формы потенциально опасных элементов в твердых отходах сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса

В таблице 21 представлены результаты определения выхода и состава водорастворимых веществ, полученных из отходов сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса.

Золы уноса характеризуются достаточно высоким выходом водорастворимых веществ (0,8-12,3 %), а также высоким показателем рН водных экстрактов (9,5-12,0 ед. рН). Выход водорастворимых веществ из шлаков и золошлаковых отходов ТЭЦ, ГРЭС, муниципальных котельных и ВНУ различных месторождений находится в диапазоне от 0,1 до 5,0 %, а показатель рН составляет от 7,1 до 12,0 ед. рН.

Анализ состава растворов, полученных из золошлаковых отходов сжигания углей различных месторождений, показал, что основными составляющими водных вытяжек являются соединения таких элементов как кальций (10,5-322,3 мг/дм³), железо (0,01-3,0 мг/дм³); магний (0,25-1,29 мг/дм³), сера (0,60-47,2 мг/дм³) и стронций (0,08-20,67 мг/дм³).

В составе водных растворов, полученных из зол уноса, концентрация потенциально опасных макро- и микроэлементов составляет: бария – от 0,06 до 1,70 мг/дм³, кальция – от 31,1 до 1010,0 мг/дм³, хлора – от 0,71 до 1,77 мг/дм³; фтора – от 0,28 до 2,75 мг/дм³; магния – от 0,07 до 5,04 мг/дм³; серы – от 5,1 до 56,3 мг/дм³ и стронция – от 0,33 до 4,85 мг/дм³. Концентрация остальных элементов (мышьяк, бор, бериллий, кадмий, кобальт, ртуть, молибден, никель, фосфор, свинец, селен, ванадий и цинк) в этих растворах незначительна или находится на уровне предела обнаружения этих элементов. Отмечен разброс концентрации железа (0,03-1,60 мг/дм³) в водных экстрактах, полученных из зол уноса.

Таблица 21 – Результаты определения выхода и состава водорастворимых веществ из отходов сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса

Номер	рН водной вытяжки	Выход водорастворимых веществ, %	Концентрация элемента в водных экстрактах, мг/дм ³															
			As	B	Ba	Ca	Cl	Cr	F	Fe	Mg	Mn	Mo	P	S	Sr	V	Zn
Золошлаковые отходы																		
1	8,5	0,1	н.п.о.	0,05	0,04	10,5	н.п.о.	0,003	н.п.о.	1,15	1,09	0,030	н.п.о.	н.п.о.	0,7	0,08	0,004	0,01
2	9,9	0,3	н.п.о.	0,03	0,07	14,8	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	3,00	1,29	0,120	н.п.о.	н.п.о.	0,6	0,17	0,006	0,01
3	11,1	1,0	н.п.о.	н.п.о.	0,57	50,9	1,06	0,002	н.п.о.	0,01	0,32	н.п.о.	0,003	0,004	13,2	4,81	0,004	0,03
4	12,0	5,0	н.п.о.	н.п.о.	0,63	322,3	3,19	0,004	0,33	0,02	0,33	0,001	0,005	0,001	47,2	20,67	0,001	0,03
5	9,3	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,02	12,3	н.п.о.	н.п.о.	0,09	0,12	1,21	н.п.о.	н.п.о.	0,125	5,5	0,13	0,007	0,07
6	9,3	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,27	46,7	0,71	н.п.о.	н.п.о.	0,03	0,25	н.п.о.	н.п.о.	0,005	4,3	0,67	0,007	0,02
Шлаки																		
7	11,0	2,4	н.п.о.	0,19	0,59	100,0	2,30	0,015	0,15	0,02	0,19	0,001	н.п.о.	н.п.о.	42,0	5,35	0,010	0,01
8	7,1	0,2	н.п.о.	н.п.о.	0,06	18,2	н.п.о.	н.п.о.	0,10	0,04	2,02	н.п.о.	н.п.о.	0,070	3,6	0,18	0,01	0,03
9	7,5	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,03	20,0	н.п.о.	н.п.о.	0,24	0,04	2,33	0,002	н.п.о.	0,180	4,6	0,38	0,019	0,05
10	9,5	0,4	н.п.о.	н.п.о.	0,03	17,6	1,06	н.п.о.	0,10	0,05	1,24	н.п.о.	н.п.о.	0,091	9,3	0,14	0,007	0,02
11	10,7	0,6	н.п.о.	н.п.о.	0,07	43,0	н.п.о.	н.п.о.	0,12	0,04	0,37	н.п.о.	н.п.о.	0,040	2,4	0,33	0,025	0,04
Золы уноса																		
12	12,0	12,3	н.п.о.	0,45	1,70	1010,0	н.п.о.	0,006	0,48	0,70	0,30	0,040	0,006	н.п.о.	56,3	3,80	0,001	0,02
13	12,0	11,2	н.п.о.	0,50	1,50	582,5	н.п.о.	0,006	0,28	1,60	0,52	0,105	0,025	н.п.о.	46,5	4,85	0,002	н.п.о.
14	11,4	1,2	0,03	н.п.о.	0,36	55,6	0,71	н.п.о.	1,39	н.п.о.	0,07	н.п.о.	0,022	н.п.о.	10,3	0,65	0,020	0,07
15	10,5	1,1	0,03	н.п.о.	0,06	38,1	1,77	н.п.о.	0,71	н.п.о.	0,27	0,002	0,032	0,020	19,2	1,35	0,070	0,11
16	11,4	1,0	н.п.о.	н.п.о.	0,22	52,8	н.п.о.	н.п.о.	0,47	н.п.о.	0,07	н.п.о.	0,020	н.п.о.	5,1	1,57	0,025	0,06
17	10,8	0,8	0,03	н.п.о.	0,10	31,1	1,06	н.п.о.	1,43	0,03	0,24	н.п.о.	0,026	0,009	10,3	0,33	0,061	0,03
18	9,5	1,0	н.п.о.	н.п.о.	0,20	48,3	1,42	н.п.о.	2,75	0,06	5,04	н.п.о.	н.п.о.	0,092	21,7	0,93	0,009	0,02
Примечание: н.п.о. – ниже предела обнаружения																		

Концентрация фтора в растворах водных вытяжек из шлаков составляет от 0,10 до 0,24 мг/дм³; железа – от 0,02 до 0,05 мг/дм³; магния – от 0,19 до 2,33 мг/дм³; фосфора – от 0,04 до 0,18 мг/дм³; ванадия – от 0,007 до 0,025 мг/дм³ и цинка – от 0,01 до 0,05 мг/дм³. Отмечена высокая концентрация в этих растворах кальция (18,2-100,0 мг/дм³), серы (2,4-42,0 мг/дм³) и стронция (0,14-5,35 мг/дм³). Концентрация в водных экстрактах, полученных из шлаков, таких элементов как мышьяк, бор, бериллий, хлор, кадмий, кобальт, хром, ртуть, молибден, никель, свинец и селен находится на уровне предела обнаружения этих элементов.

Отмечено, что максимальная концентрация кальция, фтора, магния, серы и цинка обнаружена в растворах, полученных из зол уноса, а железа и стронция - в экстрактах, полученных из золошлаковых отходов. Напротив, водная экстракция из шлаков характеризуется более высокой концентрацией фосфора.

Результаты определения содержания водорастворимых форм элементов от их общего (валового) содержания в отходах сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса приведены в таблице 22.

Анализ данных показал, что в золошлаковых отходах доля водорастворимой формы цинка составляет до 16 %, стронция до 20 %, кальция и серы до 28 %; фтора до 30 % от их валового содержания. Содержание водорастворимых форм таких элементов как мышьяк, бор, хром, железо, магний, марганец, никель, фосфор, молибден и ванадий незначительно.

Таблица 22 – Содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов (%) от их общего (валового) содержания в отходах сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса

№ пробы	Содержание водорастворимой формы элемента, %													
	As	B	Ca	Cr	F	Fe	Mg	Mn	Mo	P	S	Sr	V	Zn
Золошлаковые отходы														
1	н.п.о.	1,1	0,3	0,3	н.п.о.	0,05	0,3	0,1	н.п.о.	н.п.о.	2,0	0,2	0,3	н.п.о.
2	н.п.о.	0,6	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,2	3,0	0,2	н.п.о.	н.п.о.	1,4	0,4	0,4	н.п.о.
3	н.п.о.	н.п.о.	8,0	0,7	н.п.о.	0,0003	0,1	н.п.о.	н.п.о.	1,5	23,6	8,5	1,6	15,3
4	н.п.о.	н.п.о.	28,2	1,4	32,0	0,001	0,1	0,003	н.п.о.	0,4	24,8	21,8	0,2	16,5
5	н.п.о.	н.п.о.	3,4	н.п.о.	1,3	0,02	0,9	н.п.о.	н.п.о.	0,8	10,9	1,4	0,4	6,5
6	н.п.о.	н.п.о.	13,6	н.п.о.	н.п.о.	0,01	0,3	н.п.о.	н.п.о.	0,03	19,4	5,7	0,5	5,3
Шлаки														
7	н.п.о.	46,4	33,7	2,2	н.п.о.	0,002	0,2	0,03	н.п.о.	н.п.о.	18,8	29,3	1,5	н.п.о.
8	н.п.о.	н.п.о.	3,1	н.п.о.	5,0	0,007	1,0	н.п.о.	н.п.о.	0,3	8,6	1,6	0,6	3,9
9	н.п.о.	н.п.о.	12,6	н.п.о.	4,7	0,01	3,6	0,1	н.п.о.	1,2	7,7	5,9	1,6	6,5
10	н.п.о.	н.п.о.	7,1	н.п.о.	1,3	0,007	1,9	н.п.о.	н.п.о.	0,5	13,7	2,0	0,4	1,3
11	н.п.о.	н.п.о.	20,3	н.п.о.	2,2	0,006	0,8	н.п.о.	н.п.о.	0,1	10,9	3,1	2,2	6,6
Зола уноса														
12	н.п.о.	5,4	21,4	1,1	н.п.о.	0,04	0,1	0,1	н.п.о.	н.п.о.	21,3	12,2	0,1	1,2
13	н.п.о.	6,2	13,0	0,8	н.п.о.	0,09	0,1	0,1	н.п.о.	н.п.о.	15,6	11,2	0,2	н.п.о.
14	5,2	н.п.о.	13,8	н.п.о.	30,3	н.п.о.	0,1	н.п.о.	15,8	н.п.о.	12,8	8,8	1,7	9,8
15	13,3	н.п.о.	5,8	н.п.о.	11,1	н.п.о.	0,1	0,1	22,0	0,1	25,9	8,8	4,0	9,4
16	н.п.о.	н.п.о.	15,0	н.п.о.	16,3	н.п.о.	0,1	н.п.о.	18,6	н.п.о.	13,4	12,3	1,6	6,7
17	12,9	н.п.о.	12,8	н.п.о.	23,1	0,005	0,2	н.п.о.	19,8	0,1	11,2	5,5	3,6	2,3
18	н.п.о.	н.п.о.	14,9	н.п.о.	14,6	0,01	4,9	н.п.о.	н.п.о.	0,4	29,3	4,9	0,7	2,5
Примечание: н.п.о. – ниже предела определения														

В шлаках сжигания углей в водорастворимой форме содержится: до 6 % фтора и цинка; до 18 % серы и до 30 % - кальция и стронция, от их общего (валового) содержания. Следует отметить, что валовое содержание бора в шлаках сжигания углей незначительно, при этом в водорастворимой форме находится до 46 % бора. Наряду с этим, содержание водорастворимых форм железа и магния в этих отходах, составляет доли процентов. Содержание водорастворимых форм таких элементов как мышьяк, бериллий, кобальт, хром, марганец, никель, фосфор и ванадий незначительно.

В золах уноса содержание водорастворимых форм элементов от их общего содержания составляет: бора – от 5,4 до 6,2 %; магния – от 0,1 до 4,9 %; ванадия – от 0,1 до 4,0 %. Отмечено низкое содержание водорастворимых форм железа – до 0,09 % и марганца – до 0,1 %. Доля водорастворимой формы цинка составляет до 10 %; мышьяка и стронция - до 13 %; молибдена и кальция - до 22 %; фтора и серы - до 30 %.

Содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов (от их общего (валового) содержания) в золошлаковых отходах, шлаках и золах уноса значительно различается. Полученные данные показывают, что, несмотря на высокие валовые содержания в исследованных отходах сжигания углей таких элементов как железо, магний и марганец, содержание их водорастворимых форм обуславливает незначительный переход в водную среду. В золах уноса ТЭЦ, ГРЭС, котельных и ВНУ отмечаются высокие содержания водорастворимых форм мышьяка, бора, молибдена, ванадия и серы, а в шлаках - кальция, фосфора и стронция. В золошлаковых отходах степень перехода в водную среду таких элементов как магний, фосфор и ванадий в несколько раз ниже, чем в золах уноса и шлаках. Степень перехода в водную среду таких элементов как кальций, фтор, сера для исследованных золошлаковых отходов и зол уноса практически не различаются. Содержание водорастворимых форм этих элементов в шлаках ниже.

4.3 Оценка водно-миграционной опасности твердых отходов добычи и сжигания углей

Как было отмечено ранее (глава 1), для оценки водно-миграционной опасности твердых отходов добычи и сжигания углей необходимо рассчитывать ориентировочный водно-миграционный показатель (ОВМП_Е). В соответствии с Санитарными правилами СП 2.1.7.1386-03, этот показатель рассчитывают по сумме отношения концентрации ПОЭ в водных экстрактах из исследуемых отходов к предельно допустимой концентрации этих элементов для вод различного назначения (формула 2 – глава 1.2). По полученному значению ОВМП_Е устанавливают класс водно-миграционной опасности (таблица 6 – глава 1.2): при ОВМП_Е > 3-10 ед. отходы относятся к малоопасным (IV класс опасности); при ОВМП_Е > 10-50 ед. – умеренно-опасные (III класс опасности); при ОВМП_Е > 50-100 ед. – высоко-опасные (II класс опасности); при ОВМП_Е > 100 ед. – чрезвычайно-опасные (I класс опасности).

В настоящей главе для расчета величины ориентировочного водно-миграционного показателя использованы результаты определения концентраций потенциально опасных элементов в водных экстрактах из исследуемых твердых отходов добычи и сжигания углей (таблицы 19, 21), а также предельно допустимые концентрации этих элементов для вод рыбохозяйственного назначения (пресные водоемы) – таблица 23.

Таблица 23 – Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в водах различного назначения

Элемент		ПДК для вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования мг/дм ³ [89]	ПДК для вод (рыбохозяйственное значение), мг/дм ³ [90]	
Наименование	Символ		Пресные водоемы	Морская вода
Бор	B	0,5	0,5	-
Барий	Ba	0,7	0,74	2,0
Бериллий	Be	0,0002	0,0003	-
Ванадий	V	0,1	0,001	-
Кальций	Ca	-	180,0	610,0
Железо (все формы)	Fe	0,3	0,1	0,05
Кадмий	Cd	0,001	0,005	0,01
Кремний	Si	10,0	-	-
Кобальт	Co	0,1	0,01	0,005
Магний	Mg	50,0	40,0	940,0
Марганец	Mn	0,1	0,01	0,05
Молибден	Mo	0,07	0,001	
Мышьяк	As	0,01	0,05	0,01
Никель	Ni	0,02	0,01	0,01
Ртуть	Hg	0,0005	0,00001	0,0001
Свинец	Pb	0,01	0,06	0,01
Сера	S	-	10,0	
Селен	Se	0,01	0,002	
Стронций	Sr	7,0	0,4	4,14
Фтор	F	0,7-1,5 (в зависимости от климатического района)	0,75 суммарно	-
Фосфор	P в PCl ₃	-	0,015-0,022	-
	P в PCl ₅	-	0,01-0,015	-
	P элементарный	0,0001	0,00001	-
Хлор	Cl	350,0 (хлориды)	0,00001 (свободный)	-
Хром	Cr ⁺³	-	0,07	-
	Cr ⁺⁶	-	0,02	-
	Cr ⁺ все формы	0,05	-	-
Цинк	Zn	5,0	0,01	0,05

В таблицах 24-25 представлены результаты расчетов водно-миграционного показателя для твердых отходов добычи и сжигания углей различных месторождений, в соответствии с Санитарными правилами СП 2.1.7.1386-03. Для месторождений №1 и №2 показатель ориентировочного водно-миграционного показателя отходов находится в диапазоне от 0,6 до 3,9

ед., а для месторождения №3 – от 1,1 до 8,4 ед. Показатель ОВМП_Е для исследованных отходов добычи углей месторождений КАБ (таблица 8) не превышает значения 10 ед. (таблица 24), что указывает на то, что эти отходы могут быть отнесены к IV классу опасности (малопасные).

Показатель ОВМП_Е для золошлаковых отходов и шлаков составляет – от 1,0 до 5,3 ед., что определяет их принадлежность к IV классу опасности (малопасные). Золонос также относится к IV классу опасности по показателю ОВМП_Е. Однако, значение ОВМП_Е для пробы золоноса №15 равно 10,9 ед., что незначительно превышает установленный порог для IV класса опасности. В соответствии с СП 2.1.7.1386-03, отходы с показателем ОВМП_Е более 10 относятся к III классу опасности (умеренно опасные).

Помимо показателя ОВМП_Е, в соответствии с СП 2.1.7.1386-03, рассчитаны водно-миграционные показатели отдельных элементов. Показано, что такая информация позволяет выделить приоритетные элементы-загрязнители для каждого вида отходов. Для наглядности, результаты таблиц 24-25 проиллюстрированы рисунками 9-10. Показано, что приоритетными элементами для вскрышных и вмещающих пород различных месторождений КАБ (таблица 24, рисунок 9) являются железо (Fe), ванадий (V), точечно марганец (Mn), цинк (Zn) и молибден (Mo). Аналогичные расчеты для отходов сжигания углей (таблица 25, рисунок 10) показали, что приоритетными элементами для таких отходов являются ванадий (V), молибден (Mo), стронций (Sr), точечно железо (Fe), марганец (Mn), цинк (Zn) и кальций (Ca).

Таблица 24 – Водно-миграционные показатели и ОВМП_Е для отходов добычи углей различных месторождений КАБ

Номер пробы	Водно-миграционный показатель для каждого элемента																	ОВМП _Е
	As	B	Ba	Be	Ca	Co	Cr	F	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	S	Sr	V	Zn	
Месторождение №1																		
1	0,02	0,1	0,01	-	0,04	-	-	1,1	0,4	0,03	0,2	-	-	0,02	0,13	5,0	-	0,6
2	0,02	0,1	0,03	-	0,01	-	-	0,5	8,5	0,01	4,0	-	-	0,02	0,05	3,0	-	1,5
3	-	0,2	0,03	-	0,05	-	-	0,3	2,0	0,07	2,0	-	-	0,25	0,40	1,0	3,0	0,8
4	-	0,2	0,02	0,7	0,09	-	0,1	0,5	10,4	0,09	5,0	-	0,7	1,06	0,60	4,0	3,0	1,9
5	-	0,1	0,04	-	0,14	1,0	-	0,5	8,4	0,13	28,0	-	3,0	3,58	1,30	2,0	2,0	3,9
6	-	0,02	0,22	-	0,01	-	-	-	1,1	0,01	0,5	-	-	0,19	0,20	9,0	1,0	1,2
Месторождение №2																		
7	0,03	0,1	0,02	1,0	0,02	-	0,1	0,2	7,7	0,02	2,0	-	0,9	0,03	0,10	25,0	3,3	2,7
8	-	0,1	0,03	-	0,03	-	-	0,2	19,0	0,04	18,0	-	0,6	0,05	0,20	4,0	2,5	3,7
9	0,06	0,1	0,05	-	0,03	-	-	-	7,0	0,03	3,0	-	0,3	0,10	0,15	2,0	2,0	1,2
10	-	0,04	0,02	-	0,06	-	-	0,6	4,0	0,02	1,0	-	0,3	0,02	0,10	4,0	3,0	1,1
11	-	0,1	0,02	-	0,01	-	-	0,2	8,8	0,02	1,0	-	-	0,01	0,05	4,0	-	1,4
12	0,03	0,2	0,04	-	0,04	-	-	-	8,5	0,04	9,0	-	-	0,02	0,10	6,0	-	2,4
Месторождение №3																		
13	-	-	0,04	-	0,03	0,03	0,2	1,3	14,5	0,03	2,0	-	0,3	0,03	0,18	6,0	7,8	2,5
14	-	-	0,01	-	0,03	0,1	0,2	0,6	14,0	0,04	1,4	1,2	0,2	0,01	0,12	7,7	3,4	2,1
15	-	-	0,02	-	0,05	-	0,0	0,4	9,0	0,03	1,5	-	0,2	0,04	0,11	8,2	2,2	1,8
16	-	-	0,02	-	0,04	-	0,3	0,5	23,2	0,07	1,8	-	0,4	0,04	0,15	8,1	2,9	3,1
17	-	-	0,02	-	0,07	-	0,2	0,8	22,1	0,06	4,2	-	0,2	0,27	0,17	8,7	3,7	3,4
18	-	-	0,02	-	0,05	-	0,2	0,6	17,3	0,04	1,3	-	0,2	0,04	0,15	10,4	3,5	2,8
19	-	-	0,03	-	0,04	-	0,1	0,6	18,0	0,04	1,3	-	0,2	0,04	0,18	9,2	2,1	2,7
20	-	-	0,03	-	0,08	-	0,2	0,6	16,9	0,04	2,9	-	0,2	0,10	0,45	7,8	7,0	3,0
Примечание:																		
- концентрация элемента в водном экстракте из отхода ниже чувствительности метода определения																		

Продолжение таблицы 24

Номер пробы	Водно-миграционный показатель для каждого элемента																	ОВМП _Е
	As	B	Ba	Be	Ca	Co	Cr	F	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	S	Sr	V	Zn	
Месторождение №3																		
21	-	-	0,07	-	0,05	-	0,2	0,3	4,0	0,07	1,2	-	0,2	0,21	0,18	3,8	2,6	1,1
22	-	-	0,01	-	0,02	-	0,1	0,2	6,6	0,03	2,6	-	0,1	0,08	0,07	3,1	4,3	1,4
23	-	-	0,05	-	0,02	0,3	0,7	0,3	41,6	0,06	8,1	-	0,5	0,06	0,09	21,5	3,2	5,9
24	-	-	0,03	-	0,05	0,3	0,4	0,1	17,6	0,11	4,6	4,9	1,2	0,42	0,15	12,2	4,3	3,3
25	-	-	0,04	-	0,02	0,4	0,8	0,3	27,9	0,06	10,0	-	0,5	0,14	0,10	20,4	3,9	5,0
26	-	-	0,02	-	0,02	0,3	0,6	0,3	11,8	0,06	3,9	-	0,7	0,15	0,10	5,6	7,2	2,4
27	-	-	0,03	-	0,02	1,2	0,4	0,1	3,6	0,02	0,7	5,0	1,3	0,21	0,20	5,3	4,2	1,6
28	-	-	0,02	-	0,01	0,9	0,6	0,2	4,2	0,03	0,3	13,2	2,2	0,21	0,22	89,8	5,4	8,4
29	-	-	0,02	-	0,01	0,2	0,5	-	4,4	0,04	1,1	-	0,3	0,18	0,24	2,3	4,5	1,2
30	-	-	0,38	0,7	0,03	0,1	0,5	0,8	17,7	0,02	3,2	-	0,5	0,06	0,26	8,4	6,3	2,8
31	-	-	0,02	-	0,04	0,1	0,4	0,2	6,5	0,07	1,0	3,6	0,3	0,12	0,30	3,9	2,7	1,4
32	-	-	0,01	0,6	0,02	0,1	0,3	0,1	7,5	0,03	1,7	2,6	0,3	0,09	0,20	8,3	1,2	1,5
33	-	-	0,01	0,4	0,03	0,1	0,3	0,4	4,0	0,04	0,9	3,8	0,2	0,09	0,28	6,6	16,3	2,2
34	-	-	0,02	0,7	0,06	0,0	0,1	0,7	10,7	0,04	2,1	0,7	0,2	0,02	0,25	9,1	1,6	1,8
35	-	-	0,03	1,1	0,03	0,1	0,2	0,4	15,9	0,03	2,0	0,5	0,3	0,04	0,31	30,2	3,6	3,7
36	-	-	0,02	0,4	0,03	0,1	0,3	0,4	8,1	0,06	1,7	1,7	0,7	0,09	0,38	6,6	2,8	1,6
37	-	-	0,02	0,7	0,02	0,1	0,3	0,2	8,5	0,03	1,9	1,3	0,3	0,14	0,20	6,1	0,9	1,4
38	-	-	0,06	0,4	0,03	0,1	0,2	0,2	5,6	0,04	1,7	1,9	0,6	0,19	0,19	4,8	1,1	1,1
39	-	-	0,02	0,4	0,02	0,2	0,4	0,2	8,8	0,04	3,4	2,6	0,6	0,14	0,12	6,9	1,2	1,7
40	-	-	0,07	0,4	0,05	0,0	0,2	0,2	4,9	0,05	1,3	2,8	0,4	0,14	0,25	7,0	0,9	1,3
41	-	-	0,11	-	0,05	0,1	0,2	0,1	3,0	0,06	1,3	1,7	0,5	0,13	0,18	7,6	1,5	1,2
42	-	-	0,05	0,4	0,04	0,2	0,3	0,3	9,4	0,08	4,0	6,5	0,5	0,11	0,17	8,4	2,6	2,2
Примечание:																		
- концентрация элемента в водном экстракте из отхода ниже чувствительности метода определения																		

Таблица 25 – Водно-миграционные показатели и ОВМП_Е для отходов сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса

Номер пробы	Водно-миграционный показатель для каждого элемента														ОВМП _Е
	As	B	Ba	Ca	Cr	F	Fe	Mg	Mn	Mo	S	Sr	V	Zn	
Золошлаковые отходы															
1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	11,5	0,03	3,0	-	0,1	0,2	4,0	0,8	1,8
2	-	0,1	0,1	0,1		-	30,0	0,03	12,0	-	0,1	0,4	5,5	0,5	4,9
3	-		0,8	0,3	0,1	-	0,1	0,01	-	2,6	1,3	12,0	3,7	3,4	2,4
4	-	-	0,9	1,8	0,2	0,4	0,2	0,01	0,1	4,9	4,7	51,7	0,8	3,3	5,3
5	-	-	0,02	0,1	-	0,1	1,2	0,03	-	-	0,5	0,3	6,8	6,9	1,8
6	-	-	0,4	0,3	-	-	0,3	0,01	-	-	0,4	1,7	7,0	2,0	1,5
Шлаки															
7	-	0,4	0,8	0,6	0,8	0,2	0,2	0,005	0,1		4,2	13,4	9,5	1,4	2,4
8	-	-	0,1	0,1	-	0,1	0,4	0,05	-		0,4	0,5	11,5	3,0	1,8
9	-	-	0,04	0,1	-	0,3	0,4	0,06	0,2		0,5	1,0	19,4	4,9	2,7
10	-	-	0,04	0,1	-	0,1	0,5	0,03	-		0,9	0,3	7,3	1,5	1,2
11	-	-	0,1	0,2	-	0,2	0,4	0,01	-		0,2	0,8	25,5	4,4	3,2
Золы уноса															
12	-	0,9	2,3	5,6	0,3	0,6	7,0	0,01	4,0	6,0	5,6	9,5	0,9	2,0	3,0
13	-	1,0	2,0	3,2	0,3	0,4	16,0	0,01	10,5	25,0	4,7	12,1	2,0	-	6,4
14	0,6	-	0,5	0,3	-	1,9	-	0,002		22,2	1,0	1,6	20,4	7,2	5,6
15	0,5	-	0,1	0,2	-	0,9	-	0,01	0,2	32,0	1,9	3,4	69,6	10,5	10,9
16	-	-	0,3	0,3	-	0,6	-	0,002	-	20,2	0,5	3,9	24,9	5,7	6,3
17	0,5	-	0,1	0,2	-	1,9	0,3	0,01	-	26,2	1,0	0,8	61,5	2,6	8,7
18	-	-	0,3	0,3	-	3,7	0,6	0,13	-	-	2,2	2,3	8,9	2,3	2,3
Примечание:															
- концентрация элемента в водном экстракте из отхода ниже чувствительности метода определения															

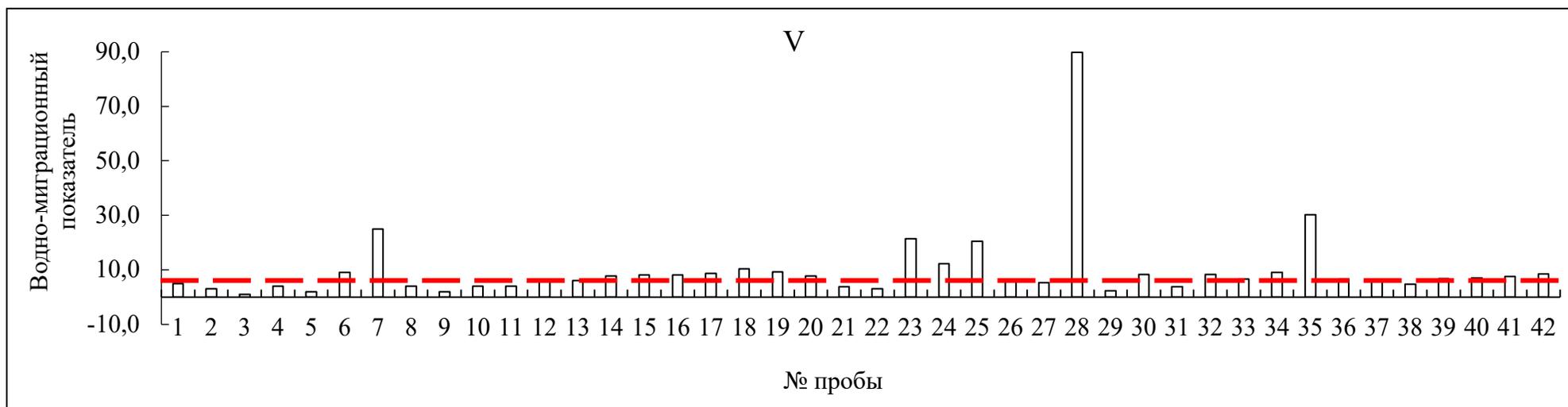
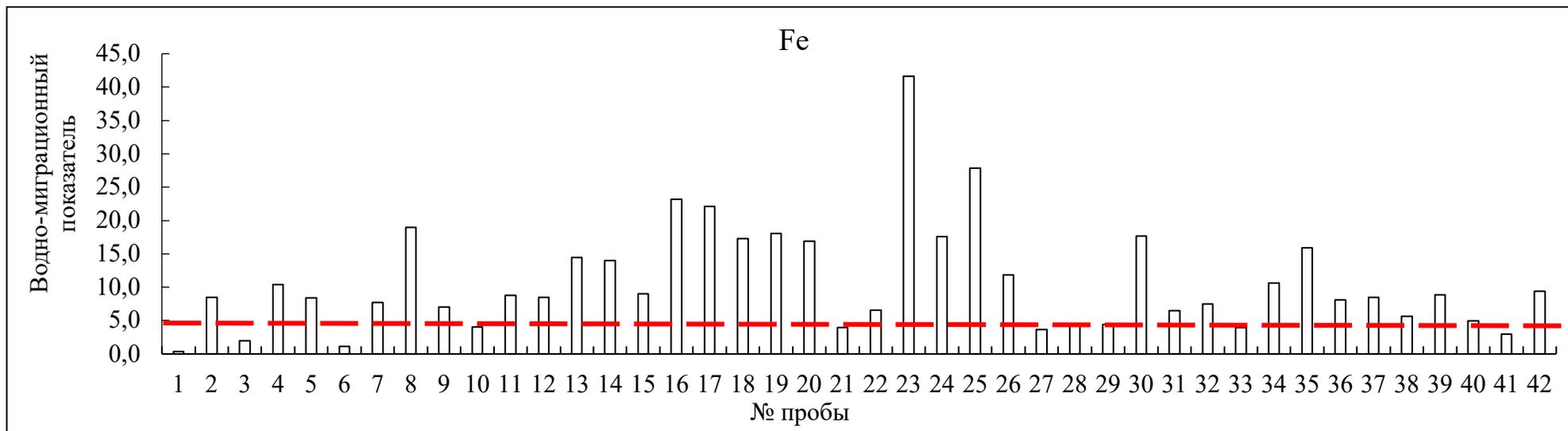


Рисунок 9 - Приоритетные загрязнители для твердых отходов добычи углей различных месторождений Канско-Ачинского бассейна (пунктирная линия соответствует пределу водно-миграционного показателя для IV класса опасности отходов)

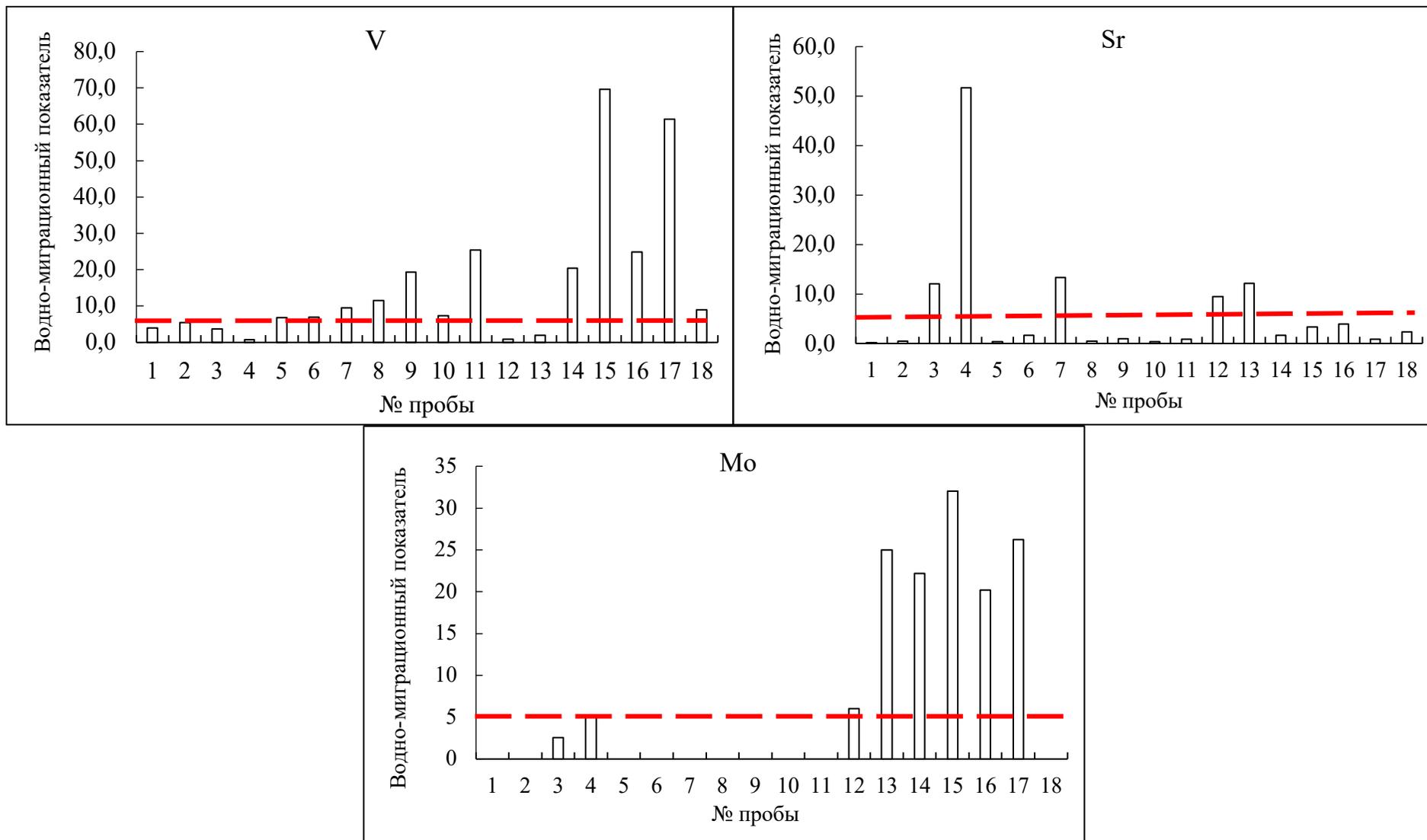


Рисунок 10 - Приоритетные загрязнители для твердых отходов сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса (пунктирная линия соответствует пределу водно-миграционного показателя для IV класса опасности отходов)

Выводы:

1. Проведена апробация методики определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов в отходах добычи и сжигания углей разных месторождений. При исследовании отходов добычи углей различных месторождений КАБ показано, что максимальный выход водорастворимых веществ отмечен для вскрышных пород месторождения №1 (1,2 и 1,3%). Выход водорастворимых веществ из шлаков и золошлаковых отходов ТЭЦ, муниципальных котельных и ВНУ находится в диапазоне от 0,1 до 5,0 %, а из зол уноса от 0,8 до 12,3 %.

2. Установлено, что показатель рН водной вытяжки из вскрышных пород месторождений Канско-Ачинского угольного бассейна находится в интервале от 6,7 до 8,9 ед. рН, что в первом приближении может указывать на отсутствие риска образования кислых дренажных вод при контакте этих отходов с водой. Золоуносы, шлаки и золошлаковые отходы сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса характеризуются достаточно высоким показателем рН водных экстрактов (7,1-12,0 ед. рН).

3. Содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов во вскрышных и вмещающих породах месторождений КАБ отличается. Показано, что содержание водорастворимых форм таких элементов как фтор, магний, марганец и стронций в отходах добычи углей месторождения №1 существенно выше, чем во вскрышных отходах месторождений №2 и №3. Наряду с этим, во вскрышных и вмещающих породах месторождения №3 отмечено большее содержание водорастворимых форм бериллия, кобальта, хрома, молибдена, железа, ванадия и цинка. Содержание водорастворимой формы серы и кальция в отходах добычи углей месторождения №2 существенно ниже, чем во вскрышных породах месторождений №1 и №3. Стоит отметить, что, несмотря на высокие валовые содержания в исследованных отходах добычи углей различных месторождений КАБ таких элементов как фтор, железо, марганец и цинк, незначительный переход их в

водорастворимые формы обуславливает их низкое содержание в стоках при контакте этих отходов с водой.

4. Содержание водорастворимых форм ПОЭ в золошлаковых отходах, шлаках и золах уноса значительно различаются. В золах уноса ТЭЦ, ГРЭС, котельных и ВНУ отмечаются высокие содержания водорастворимых форм мышьяка, бора, молибдена, ванадия и серы, а в шлаках от сжигания углей - кальция, фосфора и стронция. В золошлаковых отходах от сжигания углей различных месторождений степень перехода в водную среду таких элементов как магний, фосфор и ванадий в несколько раз ниже, чем в золах уноса и шлаках котельных, ТЭЦ и ВНУ. Несмотря на высокое валовое содержание железа в отходах сжигания углей (1,86-12,48 %), содержание его водорастворимой формы в отходах составляет от 0,001 до 0,16 %, от его общего содержания. Степень перехода в водную среду таких элементов как кальций, фтор, сера для исследованных золошлаковых отходов и зол уноса практически не различаются. Содержание же водорастворимых форм этих элементов в шлаках от сжигания углей значительно ниже.

6. Расчеты показателей водно-миграционной опасности отходов в соответствии с СП 2.1.7.1386-03 (ОВМП_Е и водно-миграционный критерий) показали, что все исследованные отходы добычи и сжигания углей характеризуются показателем ОВМП_Е ниже предельного значения (10 ед.), что позволяет отнести такие отходы к IV классу (малоопасные). Исключение составляет одна проба золы уноса, для которой значение ОВМП_Е равно 10,9 ед., что незначительно превышает установленный порог для отходов IV класса опасности. Оценка водно-миграционного показателя отдельных элементов позволяет выделить приоритетные элементы-загрязнители в отходах. Показано, что основными элементами-загрязнителями в исследованных отходах добычи углей являются водорастворимые формы железа, ванадия, и в меньшей степени марганца, цинка молибдена. Приоритетными элементами-загрязнителями в исследованных отходах сжигания углей являются

водорастворимые формы ванадия, стронция, молибдена, и в меньшей степени кальция, железа, марганца, серы и цинка.

Глава 5 Разработка методики определения риска образования кислых дренажных вод из отходов добычи и сжигания углей

В главе 1 было показано, что зарубежный опыт оценки отходов добычи и сжигания углей включает в себя определение мобильных форм макро- и микроэлементов («вымываемость») и, в обязательном порядке, оценку рисков образования отходами кислых дренажных вод.

Кислые дренажные воды негативно влияют на состояние водных объектов, почв и технологического оборудования. Помимо этого, риск образования отходами кислых вод, может приводить к повышению «вымываемости» потенциально опасных элементов. В нормативных и методических документах зарубежных стран оценку «вымываемости» ПОЭ проводят с обязательным учетом показателей, отражающих риски образования кислых дренажных вод [91-93].

Однако в настоящее время для оценки влияния отходов добычи и сжигания углей на окружающую среду в Российской Федерации отсутствует практика и соответствующие методы определения риска образования кислых дренажных вод. В связи с этим в настоящей главе приведены результаты разработки методики определения риска образования кислых дренажных вод и ее апробация на отходах добычи и сжигания углей [94-95].

В качестве основы разрабатываемой методики определения риска дренажа кислых вод из отходов использован принцип определения потенциала нейтрализации отходов (так называемый метод статического теста A. Sobek (ABA) [44]. В соответствии с ним в результате испытаний определяют потенциал нейтрализации отхода (Net NP) по разности между его общим (NP) и кислотным (AP) потенциалом нейтрализации. Общий потенциал нейтрализации (NP) устанавливают методом объемного титрования раствора, полученного после обработки пробы отхода соляной кислотой. Кислотный потенциал (AP) рассчитывают на основании данных о содержании серы в отходе. По полученному значению потенциала нейтрализации (Net NP), оценивают риск дренажа кислоты из отходов.

Анализ зарубежного опыта определения потенциала нейтрализации по методу А. Sobek, показал ряд недостатков, снижающих точность и селективность определения потенциала нейтрализации для отходов разного состава и происхождения. Одним из существенных недостатков этого метода А. Sobek является то, что он распространяется только на вскрышные и вмещающие отходы. В настоящей работе в качестве объектов дополнительно были исследованы различные по составу отходы сжигания углей. Для этих объектов в метод [44] были введены дополнительные условия проведения экспериментов, позволяющих уточнять концентрацию и объем выбора кислоты для обработки отходов, изменен порядок подготовки проб отходов, и использование высокоточного метода автоматического титрования и т.д. Основные этапы разработки методики приведены в следующем разделе.

5.1. Этапы разработки методики определения потенциала нейтрализации твердых отходов добычи и сжигания углей

Для исследований в качестве объектов были использованы вскрышные и вмещающие породы добычи бурых углей КАБ, а также золы уноса, шлаки и золошлаковые отходы ТЭЦ, ГРЭС, ВНУ и местных котельных КАБ и Кузбасса.

Общий потенциал нейтрализации отходов добычи и сжигания углей определяют в несколько этапов.

Этап №1. Определение «рН пасты»

При определении общего потенциала нейтрализации, согласно методу А. Sobek, в качестве дополнительной и немаловажной характеристики для каждого отхода является «рН пасты». Под пастой понимают однородную кашицеобразную массу (плотную суспензию), полученную при смешивании навески пробы с водой и приготовленную определенным образом.

В настоящей методике для повышения достоверности определения рН пасты в метод [44] были введены дополнительные рекомендации. Если окраска на индикаторной полоске четко не видна, берут новую универсальную

индикаторную полоску, наносят на нее небольшое количество пасты с помощью стеклянной палочки. После высыхания пасты (в течение, как правило, 5-10 секунд) счищают палочкой подсохшую массу с полоски. После этой операции цвет индикаторной полоски хорошо виден. Значение «рН пасты» фиксируют и далее используют как одну из характеристик кислотности испытуемого отхода.

Этап №2. Проведение теста «на шипение»

Перед определением общего потенциала нейтрализации проводят предварительное тестирование отхода на «шипение», чтобы определить концентрацию и объем соляной кислоты (HCl), необходимых и достаточных для проведения испытания. По результатам этого тестирования для отходов добычи углей в соответствии с методом [44] выбирают концентрацию и объем соляной кислоты, необходимые для обработки пробы исследуемого отхода (таблица 26).

Таблица 26 – Объем и нормальность соляной кислоты (HCl), используемой для дальнейшей обработки отходов добычи углей

Оценка шипения	Объем и нормальность соляной кислоты (HCl)	
	см ³	Нормальность, N
Шипение отсутствует	20	0,1
Незначительное шипение	40	0,1
Умеренное шипение	40	0,5
Сильное шипение	80	0,5

Многие зарубежные авторы [96-97] отмечают, что при осуществлении метода A. Sobek может быть допущена большая ошибка в выборе объема и нормальности кислоты для обработки отхода из-за неправильного проведения тестирования отхода на «шипение» или слишком большого объема кислоты при определении умеренного и сильного шипения. В ходе настоящих исследований доказано, что условия выбора количества кислоты по [44] по степени «шипения» является адекватным критерием только для отходов добычи углей. Для отходов сжигания углей установлено, что при выборе объема и концентрации кислоты для дальнейшей обработки пробы

ориентироваться только на тест «шипение» недостаточно, так как некоторые отходы имеют сильнощелочную среду и достаточно высокое содержание в своем составе как кислых, так и щелочных элементов. При выборе объема и нормальности кислоты для отходов сжигания углей необходимо учитывать «рН пасты», определяемую по указанному выше алгоритму (этап №1). При отработке данного этапа эксперимента для отходов сжигания углей были введены дополнительные критерии при выборе объема и концентрации соляной кислоты (таблица 27).

Таблица 27 – Объем и нормальность соляной кислоты (HCl), используемой для дальнейшей обработки отходов сжигания углей

Оценка шипения	рН пасты	Объем соляной кислоты, см ³	Нормальность соляной кислоты, N
Шипение отсутствует	4-8	20	0,1
	9-12	20	0,5
Незначительное шипение	4-8	20	0,5
	9-12	40	0,5
Умеренное шипение	-	60	0,5
Сильное шипение	-	80	0,5

Кроме того, в некоторых случаях объема кислоты, установленного по таблице 27, может быть недостаточно. Установлено, что если «рН пасты» отхода больше 8,0 ед.рН и содержание общей серы в нем составляет более 1%, то следует увеличивать объем кислоты еще примерно на 10-20 см³.

Этап №3. Подготовка пробы для определения общего потенциала нейтрализации.

На данном этапе порядок испытаний был значительно изменен относительно классического метода [44]. Этот этап подготовки проб является общим, как для отходов добычи углей, так и для отходов сжигания углей.

Для определения общего потенциала нейтрализации 2 г пробы отхода помещают в химический стакан, вместимостью 150 см³, осторожно заливают раствором соляной кислоты, объем и концентрация (N) которой были выбраны на этапе №.2. Установлено, что пробу с раствором необходимо оставить на 2-3 минуты при комнатной температуре, в то время как процедура выдержки

пробы с раствором в течение 2-3 минут по методу A. Sobek не проводится. В ходе экспериментов было установлено, что эта процедура перед первоначальным нагреванием необходима, т.к. влияет на полноту протекания реакции.

После отстаивания перемешивают смесь в стакане вращательными движениями, затем стакан с содержимым помещают в водяную баню и нагревают, не доводя до кипения, периодически перемешивая содержимое. После прекращения выделения пузырьков газа и оседания твердых частиц на дно стакана ровным слоем, нагревание прекращают и реакцию считают завершенной. После окончания нагревания содержимое стакана охлаждают до температуры 40-50 °С, а затем добавляют деионизированную воду до объема 90 см³. Содержимое в стакане вновь нагревают на водяной бане до полного удаления пузырьков газа. После каждого нагревания наблюдают за тем, чтобы проба не образовывала густую вязкую массу коллоидного типа. Если происходит образование такой массы, то смесь дополнительно перемешивают стеклянной палочкой. После второго нагревания стакан с содержимым охлаждают до комнатной температуры, доводят деионизированной водой объем смеси в стакане до 100 см³, помещают в стакан якорь для перемешивания растворов на магнитной мешалке для дальнейшего титрования. Если на разных этапах для перемешивания пробы используют стеклянную палочку, то ее вынимают, а оставшиеся частицы пробы на ней смывают в стакан с пробой небольшим количеством деионизированной воды.

Этап №4. Определение общего потенциала нейтрализации.

При дальнейшем определении потенциала нейтрализации также были внесены ряд дополнений и уточнений в классический метод [44].

Согласно методу A. Sobek, суспензию перед титрованием не фильтруют во избежание ее потери, титрование суспензии производят в присутствии индикатора с использованием бюретки (метод объемного титрования). При этом окраска суспензии, как правило, имеет темный цвет. Эти особенности классического метода [44] делают невозможным достоверное определение

точки эквивалентности при титровании, т.к. изменение цвета индикатора трудно или невозможно определить точно. Кроме того, при титровании с помощью бюретки объем раствора, пошедшего на титрование, определяют с недостаточной точностью. Учитывая эти обстоятельства, для титрования суспензии, полученной на этапе №3, предложено использование метода потенциометрического титрования.

В качестве титранта используют раствор NaOH, концентрацию которого выбирают в соответствии с концентрацией HCl, применяемой на этапе №3. Титрование избытка соляной кислоты проводят на комплекте автоматического объемного потенциометрического кислотно-основного титрования, укомплектованного программным обеспечением, позволяющим в автоматическом режиме осуществлять титрование и точно устанавливать точку эквивалентности (рисунок 11).

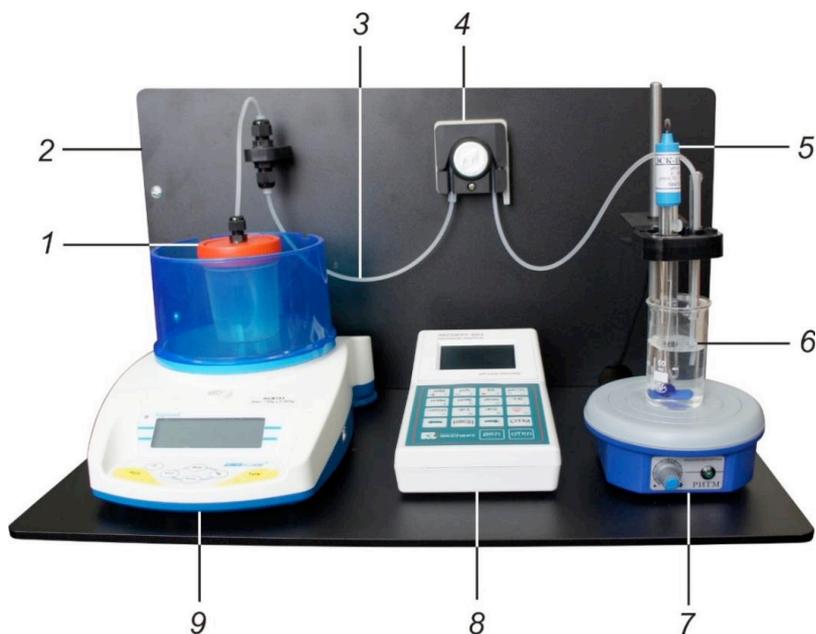


Рисунок 11 – Внешний вид прибора Титрион Эксперт-001 в сборе:
1 – стакан с раствором титранта; 2 – корпус; 3 – трубка насоса; 4 – перистальтический насос; 5 – электродная система; 6 – стакан с анализируемым раствором; 7 – магнитная мешалка; 8 – анализатор «Эксперт-001»; 9 – весы

Для проведения титрования на установке Титрион Эксперт-001 стакан с раствором анализируемой пробы, полученным на этапе №3, помещают на столик магнитной мешалки, включают ее и тщательно перемешивают

содержимое стакана в течение 1-2 мин. Затем опускают рН-электрод в стакан со взвесью и фиксируют рН смеси до титрования. Если рН смеси составляет более 4,0 ед. рН, делают вывод, что выбранного объема и концентрации соляной кислоты на этапе №2 было недостаточно для испытуемого отхода. В этом случае титрование не проводят и повторяют подготовку пробы (этап №2) с другим количеством и концентрацией соляной кислоты.

При проведении титрования суспензии важно правильно выбрать скорость перемешивания пробы. Скорость перемешивания выбирают таким образом, чтобы можно было избежать расслоения жидкой и твердой фазы анализируемой смеси. Выбранная скорость перемешивания в течение всего процесса титрования должна быть постоянной. Для параллельных испытаний следует соблюдать одинаковые условия: концентрацию титранта, скорость перемешивания, скорость титрования, объем капли титранта и т.п.

При проведении титрования автоматически фиксируют объем раствора NaOH, пошедший на титрование по достижении точки эквивалентности (7,0 ед. рН). Если объем раствора NaOH, пошедший на титрование, меньше 3 см³, результаты титрования бракуют, так как экспериментально было установлено (этап №2), что для нейтрализации кислоты при выбранных условиях определения, объем щелочи должен быть более 3 см³. В этом случае повторяют подготовку пробы (этап №3) с другим количеством и концентрацией соляной кислоты.

Этап №5. Расчет потенциалов нейтрализации

Рассчитывают общий потенциал нейтрализации, кислотный потенциал и потенциал нейтрализации в соответствии с предложенными формулами в методе [44].

Общий потенциал нейтрализации (NP) отхода, в тоннах эквивалента CaCO₃ на 1000 тонн отхода, вычисляют по формуле:

$$NP = \frac{50 \times N_{HCl} \times \left[V_{HCl} - \left(\frac{N_{NaOH}}{N_{HCl}} \right) V_{NaOH} \right]}{m}, \quad (9)$$

где: 50 - эквивалент CaCO_3 в уравнении реакции;

N_{HCl} – точная нормальность раствора HCl , взятого для обработки пробы в данном испытании;

N_{NaOH} – точная нормальность раствора NaOH , взятого для титрования данной пробы;

m – масса навески пробы, г;

V_{HCl} – объем раствора HCl , взятого для обработки пробы, см^3 ;

V_{NaOH} – объем раствора NaOH , пошедшего на титрование анализируемой суспензии данной пробы до $\text{pH} = 7,0$, см^3

Кислотный потенциал (AP) пробы, в тоннах эквивалента CaCO_3 на 1000 тонн отхода, вычисляют по формуле:

$$AP = 31,25 * S, \quad (10)$$

где: 31,25 - эквивалент CaCO_3 в уравнении реакции;

S – общее содержание серы в отходе, пересчитанное на сухое состояние, %.

Потенциал нейтрализации (Net NP), в тоннах эквивалента CaCO_3 на 1000 тонн отхода, вычисляют по формуле:

$$Net\ NP = NP - AP, \quad (11)$$

5.2 Анализ и интерпретация результатов определения потенциала нейтрализации отходов добычи и сжигания углей

В зарубежной практике [98] потенциал нейтрализации в отходах оценивают по следующим критериям. Если величина потенциала нейтрализации (Net NP) менее (-20), то существует вероятность того, что отходы при контакте с водой могут образовывать кислые стоки. Такое значение Net NP свидетельствует о нехватке в той или иной степени щелочных

веществ в отходах для нейтрализации кислотообразующих элементов и значительном риске образования кислых стоков из отходов при их контакте с водой. Если значение Net NP более (+20), это указывает на то, что образующаяся кислота полностью нейтрализуется щелочными компонентами и вероятность образования кислых стоков, может быть либо незначительной, либо полностью отсутствовать.

Если значение Net NP составляет от (-20) до (+20), прогнозирование рисков образования кислых стоков является наиболее сложным. В этом случае рекомендуют [99] использовать дополнительный критерий - отношение общего потенциала нейтрализации к кислотному (NP/AP). Как показывает опыт многочисленных исследований [100], существуют следующие зависимости:

- если отношение (NP/AP) превышает 3:1 – существует небольшой риск образования дренажа кислых стоков;

- если отношение (NP/AP) составляет от 1:1 до 3:1 – вероятность образования кислых стоков находится в зоне неопределенности. В этом случае обычно рекомендуют проведение дополнительных кинетических тестов;

- если отношение (NP/AP) менее 1:1 – имеется наибольший риск образования дренажа кислых стоков.

В работах [96-98] обсуждаются вопросы, связанные с сопоставлением результатов определения потенциала нейтрализации в отходах. Авторы показывают, что результаты статических тестов определения потенциала нейтрализации отходов (метод A. Sobek (ABA) [44] или его модификации [99]), в большинстве случаев согласуются с результатами кинетических тестов и данными по реальной кислотности промышленных стоков.

Результаты экспериментальных исследований по определению потенциала нейтрализации для отходов добычи углей различных месторождений КАБ, сведены в таблицу 28, а для отходов сжигания углей (золы уноса, шлаки и золошлаковые отходы) ТЭЦ, ГРЭС, местных котельных и ВНУ Красноярского края и Кузбасса - внесены в таблицу 29. В таблицах

приведены значения потенциалов нейтрализации (NP, AP и Net NP), а также рассчитано отношение общего потенциала нейтрализации и кислотного (NP/AP) для отходов, в которых Net NP находится в диапазоне значений от (-20) до (+20).

Сопоставление отношения (NP/AP) с показателем потенциала нейтрализации (Net NP) показало, что для большинства отходов со значением Net NP, находящемся диапазоне значений от (-20) до (+20), существует риск дренажа кислых стоков. Следует отметить, что для отходов, содержание серы в которых ниже предела определения (н.п.о.), т.е. практически равно нулю или незначительно, отношение общего и кислотного потенциала нейтрализации отхода (NP/AP), по известным причинам, не определяют. В таких случаях рекомендуют проводить оценку только по величине потенциала нейтрализации (Net NP). При попадании значения потенциала нейтрализации (Net NP) в диапазон от (-20) до (+20), вероятность образования кислых стоков для таких отходов отсутствует.

Таблица 28 – Результаты определения потенциала нейтрализации отходов добычи углей месторождений КАБ

№ пробы	Содержание серы (S) в пробе на сухое состояние, %	рН пасты	Общий потенциал нейтрализации (NP)		Кислотный потенциал нейтрализации (AP)		Потенциал нейтрализации (Net NP)		Оценка		
			в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	Отношение NP:AP	Оценка величины отношения NP/AP	Заключение о риске образования кислотных дренажных вод
Месторождение №1											
1	0,01	7,0	74,8	29,9	0,3	0,1	74,5	29,8	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
2	н.п.о.	7,0	2,7	1,1	-	-	2,7	1,1	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
3	0,18	6,0	10,2	4,1	5,6	2,3	4,6	1,8	1,8	от 1 до 3	Зона неопределенности
4	0,59	7,0	7,4	3,0	18,4	7,4	-11,0	-4,4	0,4	<1	Риск дренажа кислых вод
5	1,29	7,0	5,8	2,3	40,3	16,1	-34,6	-13,8	-	-	Значительный риск дренажа кислых вод
6	0,03	6,0	0,3	0,1	0,9	0,4	-0,6	-0,2	0,3	<1	Риск дренажа кислых вод
Месторождение №2											
7	0,01	6,0	8,7	3,5	0,3	0,1	8,4	3,4	27,9	>3	Незначительный риск дренажа кислых вод
8	0,07	7,0	5,4	2,2	2,2	0,9	3,2	1,3	2,5	от 1 до 3	Зона неопределенности
9	0,04	7,0	3,4	1,4	1,3	0,5	2,2	0,9	2,7	от 1 до 3	Зона неопределенности
10	0,02	7,0	104,7	41,9	0,6	0,3	104,1	41,6	-	-	Риск дренажа щелочных вод
11	н.п.о.	6,0	10,8	4,3	-	-	10,8	4,3	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
12	н.п.о.	7,0	6,0	2,4	-	-	6,0	2,4	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
Примечание: н.п.о. – ниже предела определения											

Продолжение таблицы 28

№ пробы	Содержание серы (S) в пробе на сухое состояние, %	рН пасты	Общий потенциал нейтрализации (NP)		Кислотный потенциал нейтрализации (AP)		Потенциал нейтрализации (Net NP)		Оценка		
			в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	Отношение NP:AP	Оценка величины отношения NP/AP	Заключение о риске образования кислотных дренажных вод
Месторождение №3											
13	0,01	7,0	7,2	2,9	0,3	0,1	6,9	2,8	23,0	>3	Незначительный риск дренажа кислотных вод
14	н.п.о.	6,0	9,3	3,7	-	-	9,3	3,7	-	-	Отсутствие риска дренажа кислотных вод
15	0,01	7,0	14,1	5,6	0,3	0,1	13,8	5,5	45,1	>3	Незначительный риск дренажа кислотных вод
16	0,01	7,0	9,6	3,9	0,3	0,1	9,3	3,7	30,8	>3	Незначительный риск дренажа кислотных вод
17	0,03	7,0	60,8	24,3	0,9	0,4	59,9	24,0	-	-	Отсутствие риска дренажа кислотных вод
18	0,02	7,0	33,9	13,5	0,6	0,3	33,2	13,3	-	-	Отсутствие риска дренажа кислотных вод
19	0,01	6,0	10,3	4,1	0,3	0,1	9,9	4,0	33,1	>3	Незначительный риск дренажа кислотных вод
20	0,04	7,0	67,7	27,1	1,3	0,5	66,4	26,6	-	-	Отсутствие риска дренажа кислотных вод
21	0,07	7,0	156,1	62,4	2,2	0,9	153,9	61,5	-	-	Риск дренажа щелочных вод
22	0,04	6,0	9,3	3,7	1,3	0,5	8,1	3,2	7,4	>3	Незначительный риск дренажа кислотных вод
23	0,03	7,0	16,4	6,6	0,9	0,4	15,5	6,2	17,5	>3	Незначительный риск дренажа кислотных вод в
24	0,05	7,0	8,7	3,5	1,6	0,6	7,2	2,9	5,6	>3	Незначительный риск дренажа кислотных вод
25	0,06	7,0	31,8	12,7	1,9	0,8	29,9	12,0	-	-	Отсутствие риска дренажа кислотных вод
26	0,06	7,0	26,2	10,5	1,9	0,8	24,4	9,7	-	-	Отсутствие риска дренажа кислотных вод
27	0,04	6,0	2,0	0,8	1,3	0,5	0,8	0,3	1,6	от 1 до 3	Зона неопределенности
Примечание: н.п.о. – ниже предела определения											

Продолжение таблицы 28

№ пробы	Содержание серы (S) в пробе на сухое состояние, %	рН пасты	Общий потенциал нейтрализации (NP)		Кислотный потенциал нейтрализации (AP)		Потенциал нейтрализации (Net NP)		Оценка		
			в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	Отношение NP:AP	Оценка величины отношения NP/AP	Заключение о риске образования кислотных дренажных вод
Месторождение №3											
28	0,08	7,0	3,1	1,2	2,5	1,0	0,6	0,2	1,2	от 1 до 3	Зона неопределенности
29	0,05	7,0	19,2	7,7	1,6	0,6	17,6	7,0	12,3	>3	Незначительный риск дренажа кислых вод
30	н.п.о.	6,0	2,0	0,8	-	-	2,0	0,8	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
31	0,04	7,0	29,9	11,9	1,3	0,5	28,6	11,4	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
32	0,05	7,0	18,2	7,3	1,6	0,6	16,7	6,7	11,7	>3	Незначительный риск дренажа кислых вод
33	0,06	7,0	26,3	10,5	1,9	0,8	24,4	9,8	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
34	0,01	6,0	29,0	11,6	0,3	0,1	28,7	11,5	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
35	0,07	7,0	4,5	1,8	2,2	0,9	2,3	0,9	2,0	от 1 до 3	Зона неопределенности
36	0,05	7,0	27,9	11,2	1,6	0,6	26,4	10,5	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
37	0,05	7,0	8,2	3,3	1,6	0,6	6,6	2,6	5,2	>3	Незначительный риск дренажа кислых вод
38	0,05	7,0	50,4	20,2	1,6	0,6	48,8	19,5	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
39	0,05	7,0	24,5	9,8	1,6	0,6	23,0	9,2	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
40	0,03	7,0	45,6	18,2	0,9	0,4	44,7	17,9	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
41	0,03	7,0	128,2	51,3	0,9	0,4	127,3	50,9	-	-	Риск дренажа щелочных вод
42	0,06	6,0	25,2	10,1	1,9	0,8	23,3	9,3	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
Примечание: н.п.о. – ниже предела определения											

Таблица 29 – Результаты определения потенциала нейтрализации отходов сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса

№ пробы	Содержание серы (S) в пробе на сухое состояние, %	рН пасты	Общий потенциал нейтрализации (NP)		Кислотный потенциал нейтрализации (AP)		Потенциал нейтрализации (Net NP)		Оценка		
			в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	Отношение NP:AP	Оценка величины отношения NP/AP	Заключение о риске образования кислотных дренажных вод
Золошлаковые отходы											
1	0,17	5,0	283,0	113,2	5,3	2,1	277,7	111,1	-	-	Риск дренажа щелочных вод
2	0,20	12,0	342,9	137,1	6,3	2,5	336,6	134,6	-	-	Риск дренажа щелочных вод
3	0,28	7,0	155,4	62,2	8,8	3,5	146,7	58,7	-	-	Риск дренажа щелочных вод
4	0,95	12,0	347,7	139,1	29,7	11,9	318,1	127,2	-	-	Риск дренажа щелочных вод
5	0,25	7,0	26,6	10,6	7,8	3,1	18,7	7,5	3,4	>3	Незначительный риск дренажа кислых вод
6	0,11	12,0	56,1	22,5	3,4	1,4	52,7	21,1	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
Шлаки											
7	1,14	12,0	87,1	34,8	35,6	14,3	51,4	20,6	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
8	0,21	7,0	28,6	11,5	6,6	2,6	22,1	8,8	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
9	0,30	6,0	21,7	8,7	9,4	3,8	12,4	4,9	2,3	от 1 до 3	Зона неопределенности
10	0,34	9,0	33,7	13,5	10,6	4,3	23,1	9,2	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
11	0,11	11,0	24,3	9,7	3,4	1,4	20,9	8,4	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод

Продолжение таблицы 29

№ пробы	Содержание серы (S) в пробе на сухое состояние, %	рН пасты	Общий потенциал нейтрализации (NP)		Кислотный потенциал нейтрализации (AP)		Потенциал нейтрализации (Net NP)		Оценка		
			в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	в тоннах эквивалента CaCO ₃ на 1000 тонн	в тоннах эквивалента Ca ⁺² на 1000 тонн	Отношение NP:AP	Оценка величины отношения NP/AP	Заключение о риске образования кислотных дренажных вод
Золы уноса											
12	1,35	12,0	784,5	313,8	42,2	16,9	742,3	296,9	-	-	Риск дренажа щелочных вод
13	1,52	12,0	576,3	230,5	47,5	19,0	528,8	211,5	-	-	Риск дренажа щелочных вод
14	0,40	12,0	33,3	13,3	12,5	5,0	20,8	8,3	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
15	0,30	9,0	33,3	13,3	11,6	4,6	21,7	8,7	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
16	0,19	12,0	81,6	32,6	5,9	2,4	75,6	30,2	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод
17	0,46	11,0	33,6	13,4	14,4	5,8	19,2	7,7	2,3	от 1 до 3	Зона неопределенности
18	0,37	6,0	101,2	40,5	11,6	4,6	89,6	35,8	-	-	Отсутствие риска дренажа кислых вод

В соответствии с классическим методом статического теста A. Sobek [44] все потенциалы нейтрализации рассчитывают в тоннах эквивалента на 1000 тонн отхода в пересчете на CaCO_3 . Расчет на CaCO_3 предполагает, что все элементы, ответственные за степень кислотности (основности) стоков, входят только в состав карбонатов. При этом не учитывается, что за нейтрализацию отвечают не только катионы кальция, но и катионы других щелочных и щелочноземельных элементов. Это вносит существенную, хотя и не критичную ошибку в расчеты. Но расчет в предположении, что все соли являются карбонатами, эту ошибку значительно увеличивают.

В связи с этим, предложена несколько иная оценка рисков образования отходами кислых дренажных вод. В частности, предлагается оценивать значение потенциала нейтрализации не в тоннах эквивалента CaCO_3 на 1000 тонн отхода, а рассчитывать его в тоннах эквивалента кальция (Ca^{+2}) на 1000 тонн отхода. Пересчет потенциала нейтрализации на ион Ca^{+2} исключает ошибку, связанную с условным предположением, что и все анионы в солях имеют одинаковую природу. При таком пересчете мы получаем значения величин, разброс которых значительно сужен (по сравнению с величинами, рассчитанными на CaCO_3), что облегчает разбиение диапазона этих значений на поддиапазоны при дифференцировании отходов по рискам [101].

В таблицах 28 и 29 приведены потенциалы нейтрализации, пересчитанные на эквивалент иона Ca^{+2} . Все полученные значения потенциала нейтрализации (Net NP) укладываются в диапазон от (-13,8) до (+61,5) для отходов добычи углей (таблица 28) и от (+4,9) до (+296,9) для отходов сжигания углей (таблица 29). Проанализировав весь диапазон значений потенциалов нейтрализации для исследованных отходов в тоннах эквивалента кальция (Ca^{+2}) на 1000 тонн отхода, стало возможным разбить его на ряд поддиапазонов, каждому из которых соответствуют риски образования кислого дренажа (таблица 30).

Для диапазона Net NP от (-8) до (+8), также как и в международной практике, введены дополнительные поддиапазоны по значениям отношения NP/AP, но предложены другие их обозначения:

- отношение NP/AP менее 1:1 записывать как $NP/AP < 1$;
- отношение NP/AP от 1:1 до 3:1 записывать как $1 < NP/AP < 3$;
- отношение NP/AP более 3:1 записывать как $NP/AP > 3$.

Таблица 30 – Оценка степени риска дренажа кислых вод

Значение потенциала нейтрализации в т эквивалент кальция (Ca^{+2}) на 1000 тонн отхода	Заключение о риске образования кислотных дренажных вод
Менее (-8) включительно	Значительный риск дренажа кислых стоков
Более (-8) до (+8) (включительно)	- при $NP/AP < 1$: риск дренажа кислых стоков - при $1 < NP/AP < 3$: зона неопределенности* - при $NP/AP > 3$: незначительный риск дренажа кислых стоков
Более (+8) до (+40)	Отсутствие риска дренажа кислых стоков
Более (+40)	Риск дренажа щелочных стоков

Примечание: *- при $1 < NP/AP < 3$ вероятность образования кислых стоков находится в зоне неопределенности. В этом случае рекомендуется проведение дополнительных кинетических тестов.

Следует отметить, что классический расчет потенциала нейтрализации (Net NP) на карбонат кальция не дает возможности сопоставить полученный потенциал нейтрализации с результатами определения элементного состава отходов. А такое сопоставление интересно с точки зрения проверки достоверности результатов, полученных приведенным выше методом, в сравнении с суммой кислых и щелочных элементов в отходах. При этом необходимо учитывать, что в процессах дренажа вод в местах размещения отходов мы имеем дело, как правило, с мобильными формами элементов.

Рассмотрим возможность такого сопоставления на примере двух проб вскрышных пород. Для удобства потенциалы нейтрализации из единиц т эквивалента (Ca^{+2}) на 1000 т отхода пересчитаны в %. Содержание элементов в общей массе всех водорастворимых форм [102-103], создающих основность дренажных вод (Ca, Ba, Mg, Fe, Zn) и их кислотность (P, S) также рассчитаны в %. Данные, иллюстрирующие сопоставимость потенциалов нейтрализации

отходов с процентным содержанием каждого элемента в общей массе водорастворимых форм в них, сведены в таблицу 31.

Таблица 31 – Состав водорастворимых форм элементов в отходах добычи углей и их потенциалы нейтрализации

№ пробы	Потенциалы нейтрализации, %			Содержание элементов в общей массе их водорастворимых форм в отходах добычи углей, %						
	NP	AP	Net NP	Ca	Ba	Mg	Fe	Zn	P	S
A	0,58	4,03	-3,46	7,25	0,012	2,19	0,35	0,008	0,17	14,8
B	12,82	0,09	12,73	16,15	0,12	3,26	0,59	0,031	0,013	2,66

Приведенные результаты в таблице 31 показывают, что для пробы А сумма содержаний элементов (в общей массе всех водорастворимых форм), определяющих щелочность дренажных вод составляет 9,80 %, а их кислотность – 14,97 %. Эти цифры согласуются с общим выводом по установленным потенциалам нейтрализации, свидетельствующим, что для данного отхода возникает значительный риск дренажа кислых вод, так как кислотообразующих компонентов в отходе больше, чем веществ, создающих щелочную среду. Для пробы В сумма содержаний элементов (в общей массе всех водорастворимых форм), определяющих щелочность дренажных вод составляет 20,12 %, а их кислотность – 2,67 %. Эти цифры согласуются с общим выводом по установленным потенциалам нейтрализации, свидетельствующим, что для данного отхода отсутствует риск дренажа кислых вод, так как кислотообразующих компонентов в отходе гораздо меньше, чем веществ, создающих щелочную среду.

Приведенные расчеты по данным таблицы 31 носят ориентировочный характер, т.к. они не могут учесть все факторы образования и взаимодействия веществ и их водорастворимых форм в отходах, а также стехиометрические соотношения такого взаимодействия. Распространение таких оценок на все разнообразие отходов требует дополнительных исследований. Такую оценку целесообразно применять и в том случае, когда отношение NP/AP невозможно

рассчитать. Это бывает тогда, когда массовая доля серы в отходе близка нулю или незначительна. Соответственно кислотный потенциал тоже формально близок к нулю, так как рассчитывается по содержанию серы в отходе, однако здесь можно учесть наличие других кислотообразующих элементов (фосфора, галогенов и т. п.).

5.3. Методика определения потенциала нейтрализации твердых отходов добычи и сжигания углей

Методика определения потенциала нейтрализации включает в себя несколько этапов.

1. Определение рН пасты в отходах добычи и сжигания углей.

В химическом стакане взвешивают 10 г пробы. В стакан с навеской пробы цилиндром добавляют 5 см³ деионизированной воды. Содержимое не размешивают. Сначала дают воде смочить пробу капиллярным действием без перемешивания. С большинством отходов соотношение 2:1 (твердое:жидкое) обеспечивает удовлетворительную консистенцию пасты для измерения рН. Однако, для очень грубой текстуры пробы возможно добавление или твердого компонента или воды, чтобы добиться насыщения пробы водой. В условиях достижения насыщения вода не должна находиться отдельно от пробы, а частички отхода не должны появляться на поверхности. Далее размешивают пробу стеклянной палочкой, пока не образуется тонкая паста, добавляя воду или пробу по мере необходимости, чтобы достигнуть точки насыщения пробы водой. При насыщении паста блестит, отражая свет, и смесь легко соскальзывает со шпателя. Перед перемешиванием другой пробы отходов используют другую стеклянную палочку или хорошо промывают палочку струей воды.

Полоску индикаторной бумаги опускают на поверхность пасты, добиваясь ее смачивания, затем прикладывают к белой подложке и сравнивают окраску полоски с эталонной шкалой рН.

Примечание – Если цвет окраски на индикаторной полоске не виден, или виден плохо, берут новую универсальную индикаторную полоску, наносят на нее небольшое количество пасты с помощью стеклянной палочки, ждут высыхания пасты в течение 5-10 секунд, а затем счищают палочкой подсохшую массу с полоски. После этой операции цвет индикаторной полоски хорошо виден.

Значение рН пасты записывают в журнал. Используют как одну их характеристик кислотности испытуемого отхода

2. Метод определения общего потенциала нейтрализации в отходах добычи и сжигания углей

2.1 Проведение тестирования отхода для выбора концентрации соляной кислоты, необходимой для проведения испытания.

В стеклянную чашку Петри помещают примерно 0,5 г навески пробы. К навеске пробы пипеткой Пастера добавляют одну или две капли раствора HCl 1:3. Оценка примерного содержания CaCO₃ в пробе отхода определяется по интенсивности образования пузырьков в пасте и сопровождающем их образование «шипении».

По результатам тестирования выбирают концентрацию и объем соляной кислоты, необходимые для обработки пробы исследуемого отхода при проведении испытания:

- 1) для отходов добычи углей в соответствии с таблицей 26 (глава 5.1);
- 2) для отходов сжигания углей в соответствии с таблицей 27 (глава 5.1).

Учитывают также рН пасты и содержание общей серы (S, %) в отходе.

Примечание – Если содержание общей серы в отходе составляет более 1%, выбранный объем кислоты по таблице 2 следует увеличить на 10-20 см³.

2.2. Определение общего потенциала нейтрализации

В стакане вместимостью 150 см³ взвешивают 2 г навески пробы и записывают массу навески с точностью до 0,0001 г. В стакан с навеской пробы осторожно добавляют раствор HCl, объем и нормальность, которого

установлены в соответствии с п.2.1 настоящей главы. Выбранные объемы отмеряют пипетками или используют бюретки.

В отличие от отходов добычи, отходы сжигания при взаимодействии с кислотой могут образовывать густую вязкую массу коллоидного типа. Для предотвращения образования густой массы и неполного смачивания частиц пробы кислотой, эту операцию необходимо производить при постоянном перемешивании стакана вращательными движениями. В случае затрудненного перемешивания пробы используют стеклянную палочку.

Пробу с раствором оставляют на 2-3 минуты при комнатной температуре. После отстаивания смесь перемешивают в стакане вращательными движениями, затем стакан с содержимым помещают на водяную баню и нагревают, не доводя до кипения, периодически перемешивая содержимое. Реакция считается завершенной, когда выделение газа прекратится, и твердые частицы пробы осядут на дно стакана равномерным слоем. Далее остужают содержимое стакана до 40-50°C и доводят деионизированной водой до объема примерно 90 см³. Стакан с содержимым вновь нагревают на водяной бане до удаления пузырьков газов, затем вынимают и охлаждают до комнатной температуры. Доводят объем смеси до 100 см³. В стакан с содержимым помещают якорь для перемешивания раствора.

Подготавливают титрант для титрования взвеси исследуемой пробы. Титрантом является раствор NaOH концентрации 0,1N или 0,5N. Нормальность раствора NaOH, используемая при титровании взвеси, должна иметь ту же величину, что и нормальность раствора HCl выбранного для обработки данной пробы в соответствии с п.2.1 настоящей главы. Перед использованием раствора NaOH необходимо установить его точную нормальность.

Стакан с анализируемой суспензией ставят на столик магнитной мешалки (рисунок 11), включают ее и производят тщательное перемешивание содержимого в течение 1-2 минут. Затем опускают рН-электрод в стакан с

суспензией и определяют рН смеси до титрования. Полученное значение записывают в журнал.

Примечание - Если рН смеси более 4, то вероятно, что выбранного объема и нормальности соляной кислоты в п. 2.1 недостаточно для испытуемого отхода. Следует произвести параллельный опыт с другим количеством и концентрацией соляной кислоты.

Присоединяют емкость с титрантом к системе и включают режим титрования на приборе в соответствии с инструкцией к нему. Перемешивание проб должно проводиться при такой скорости вращения якоря, чтобы избежать расслоения жидкой и твердой фазы анализируемой смеси. При этом скорость перемешивания в течение измерения должна быть постоянной. Фиксируют объем раствора NaOH, пошедшего на титрование до достижения точки рН=7.

Примечание – Если для получения значения рН=7,0 требуется менее 3 см³ раствора NaOH, вероятно, что добавленного раствора HCl было недостаточно для нейтрализации всей навески пробы. Параллельную пробу следует анализировать с использованием большего объема или нормальности кислоты, как указано в таблицах 26, 27 (глава 5.1). Если при титровании суспензии объем раствора NaOH, пошедший на титрование для получения значения рН=7,0, больше объема прилитой кислоты той же концентрации, опыт переделывают. Для повторного анализа пробу заливают меньшим объемом кислоты.

Проводят два параллельных определения из двух навесок одной пробы.

2.3 Обработка результатов измерений

2.3.1 Общий потенциал нейтрализации (NP) отхода, в тоннах эквивалента Ca²⁺ на 1000 тонн отхода, вычисляют по формуле:

$$NP = \frac{20 \times N_{HCl} \times \left[V_{HCl} - \left(\frac{N_{NaOH}}{N_{HCl}} \right) V_{NaOH} \right]}{m}, \quad (12)$$

Где: 20 - эквивалент Ca^{2+} в уравнении реакции;

N_{HCl} – точная нормальность раствора HCl , взятого для обработки пробы в данном испытании;

N_{NaOH} – точная нормальность раствора NaOH , взятого для титрования данной пробы;

m – масса навески пробы, г;

V_{HCl} – объем раствора HCl , взятого для обработки пробы, см^3 ;

V_{NaOH} – объем раствора NaOH , пошедшего на титрование анализируемой суспензии данной пробы до $\text{pH} = 7,0$, см^3

2.3.2 Кислотный потенциал (AP) пробы, в тоннах эквивалента Ca^{+2} на 1000 тонн отхода, вычисляют по формуле:

$$AP = 12,50 * S, \quad (13)$$

где: 12,50 - эквивалент Ca^{2+} в уравнении реакции;

S – общее содержание серы в отходе, пересчитанное на сухое состояние, %.

2.3.3 Потенциал нейтрализации (Net NP), в тоннах эквивалента Ca^{+2} на 1000 тонн отхода, вычисляют по формуле 11 (глава 5.1). Числовое значение результата рассчитывают с точностью до 0,01 % и округляют до 0,1 %.

2.4 Оценка потенциала нейтрализации в отходах добычи и сжигания углей.

По полученным значениям потенциала нейтрализации (Net NP), в тоннах эквивалента кальция на 1000 тонн отхода, оценивают риск образования кислотных дренажных вод (глава 5.2 таблица 30)

5.4 Определение потенциала нейтрализации твердых отходов добычи и сжигания углей

В таблице 28 и на рисунках 12-13 показаны результаты определения потенциала нейтрализации в отходах добычи углей различных месторождений

КАБ, а также дана оценка рисков образования кислотных дренажных вод из отходов. Вскрышные породы характеризуются различным содержанием общей серы в диапазоне от 0,01 % до 1,29 %, а также нейтральным значением показателя «рН пасты» от 6,0 до 7,0 ед. рН. (таблица 28). На рисунке 12 показано, что отходы добычи углей характеризуются различной степенью риска образования кислых дренажных вод. Вскрышная порода №5 имеет наибольший риск кислотного дренажа (значительный риск). Для отходов добычи углей №2, №11, №12, №14 и №30 полученные значения потенциала нейтрализации (Net NP), рассчитанные в т эквивалента Ca^{+2} на 1000 т, попадают в диапазон от (-8) до (+8), а кислотный потенциал нейтрализации (AP) в этих отходах равен нулю (в связи с тем, что массовая доля серы в них близка нулю или ниже предела определения). Соответственно дать оценку по отношению NP/AP в представленных отходах невозможно. Однако, как было отмечено ранее, риск образования кислых стоков из отходов, содержание серы в которых ниже предела определения (н.п.о.), маловероятен.

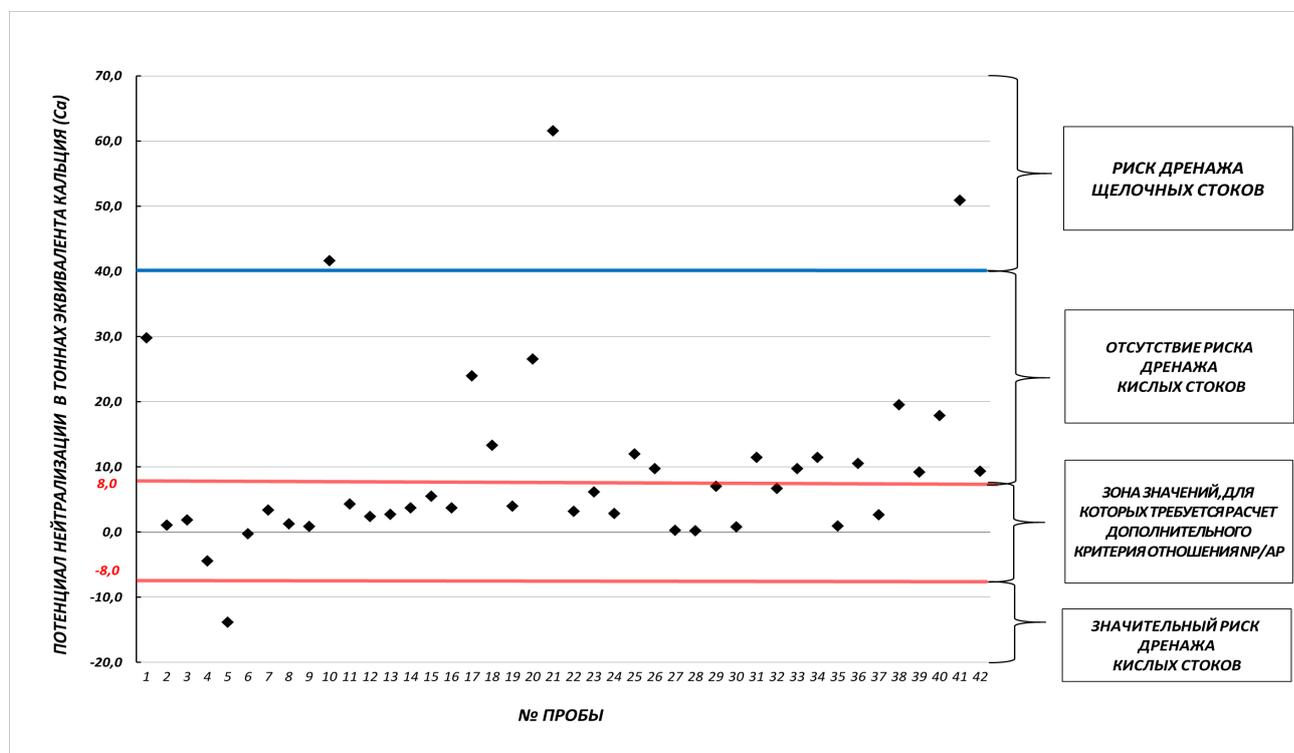


Рисунок 12 – Оценка рисков образования кислых стоков из отходов добычи углей различных месторождений КАБ

Отмечено, что большое количество отходов добычи углей имеют значение потенциала нейтрализации (Net NP) в диапазоне от (-8) до (+8). Для этого диапазона значений прогнозирование рисков образования кислых стоков является наиболее сложным. В таких случаях, аналогично зарубежной практике, рекомендуется использовать дополнительный критерий – отношение общего потенциала нейтрализации к кислотному (NP/AP). Оценки рисков образования кислотных дренажных вод из исследованных отходов добычи углей, значения потенциала нейтрализации (Net NP) в которых находится в диапазоне от (-8) до (+8), более подробно показаны на рисунке 13. Отмечено, что при увеличении отношения (NP/AP) степень риска образования кислых стоков из отходов снижается. Отходы добычи углей, для которых это отношение составляет менее 1, характеризуются наибольшим риском дренажа кислых стоков. Меньший риск образования кислых вод составляют отходы, которые попадают в диапазон значений отношения (NP/AP) от 1 до 3. Незначительную опасность образования кислых вод составляют отходы, для которых (NP/AP) более 3 (незначительный риск дренажа кислых стоков).

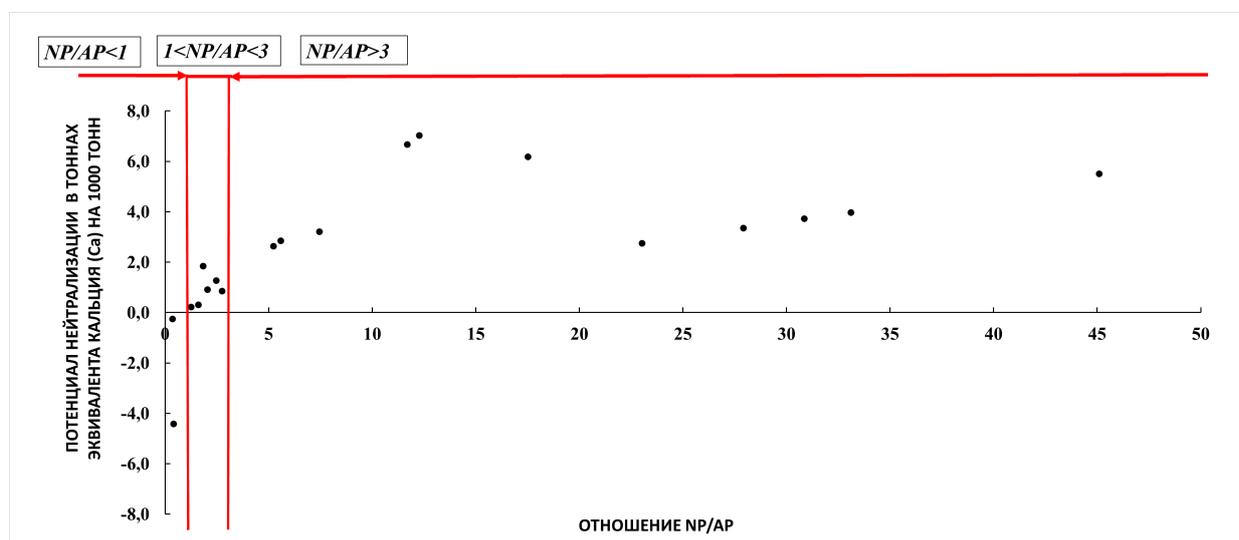


Рисунок 13 – Оценка рисков образования кислых стоков из отходов добычи углей, в которых Net NP находится в диапазоне значений от (-8) до (+8)

В таблице 29 и на рисунках 14-15 показаны результаты определения потенциала нейтрализации в отходах сжигания углей различных месторождений КАБ и Кузбасса, а также дана оценка рисков образования кислотных дренажных вод из отходов. Золоуноса, шлаки и золошлаковые

отходы углей различных месторождений характеризуются содержанием общей серы в диапазоне от 0,11 % до 1,52 %. Показатель «рН пасты» в отходах находится в пределах от 5,0 до 12,0 ед. (таблица 29). На рисунке 14 показано, что отходы сжигания углей составляют более низкую опасность образования кислых стоков и практически все характеризуются отсутствием риска кислотного дренажа, в отличие от отходов добычи углей. Исключение составляют некоторые пробы отходов, значения потенциала нейтрализации в тоннах эквивалента Ca^{+2} на 1000 т которых находятся в диапазоне ниже (+8,0) (рисунок 15). Такие отходы в целом характеризуются незначительным риском образования кислотного дренажа, так как их отношение (NP/AP) более 1.

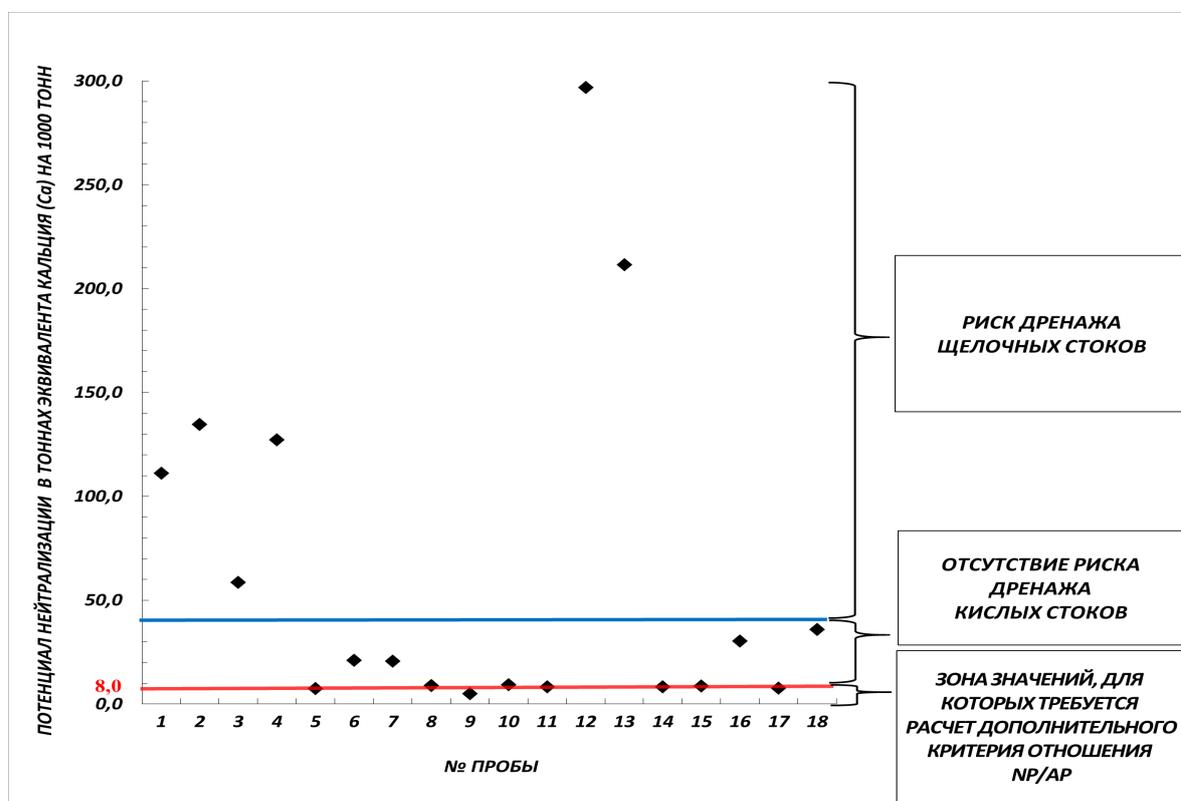


Рисунок 14 – Оценка рисков образования кислых стоков из отходов сжигания углей

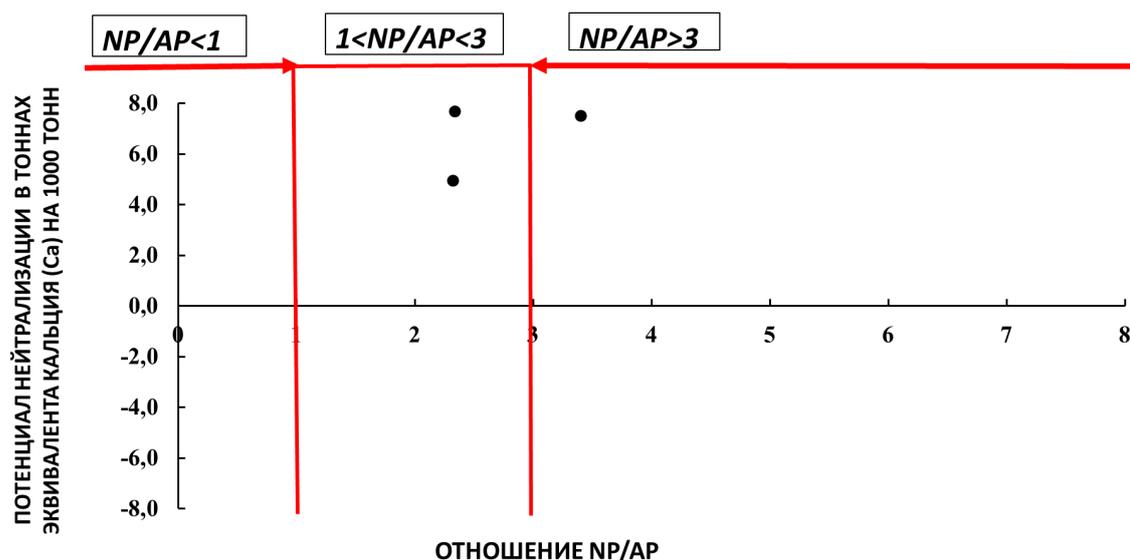


Рисунок 15 – Оценка рисков образования кислых стоков из отходов сжигания углей, в которых Net NP находится в диапазоне значений от (-8) до (+8)

5.5 Оценка мобильных форм потенциально опасных элементов в отходах с учетом рисков дренажа кислых вод

Оценку мобильности потенциально опасных элементов отходов проводят в различных по кислотности водных средах для того, чтобы учесть, насколько наличие кислых стоков (вод) может изменить вымываемость элементов из отходов. Изучение мобильных форм потенциально опасных элементов проводят различными методами, основанными на экстракции проб, а также водными растворами разной кислотности, о чем подробно было изложено в главе 1 настоящей научной работы [104-106].

Целью данного эксперимента являлось изучение влияния pH среды экстрагирующего раствора на содержание растворимых форм потенциально опасных элементов в твердых отходах. Для эксперимента были взяты две пробы вскрышных пород месторождения №1, для которых при определении потенциала нейтрализации отходов (глава 5.4, таблица 28) установлен наибольший риск дренажа кислых вод (пробы №4 и №5). Определение выхода и состава растворимых форм элементов из отходов проводилось с

использованием разработанной ранее методики (глава 3.3). В качестве экстрагирующей жидкости использовали 0,005N раствор кислоты (pH=2,4).

В таблице 32 представлены результаты определения выхода растворимых веществ и состава экстрактов, полученных, в условиях экстрагирования отходов в водной и в кислой среде (pH=2,4).

Результаты показали, что показатель pH фильтратов из вскрышных пород в условиях экстрагирования в кислой среде значительно изменился по сравнению с pH исходного раствора 0,005N кислоты. Отмечено увеличение суммарного выхода растворимых веществ из вскрышных пород в 2 раза, по сравнению с результатами экстрагирования отходов с деионизированной водой (глава 4.1).

Таблица 32 – Результаты определения выхода растворимых веществ и состава экстрактов, полученных, в условиях экстрагирования отходов в водной и в кислой среде (pH=2,4).

Номер пробы		№4	№5
Элемент	Используемый раствор (жидкость)	Концентрация растворимого элемента в растворе, мг/дм ³	
As	Вода	н.п.о.	н.п.о.
	0,005N кислота	0,02	0,02
Ba	Вода	0,02	0,03
	0,005N кислота	0,07	0,27
Be	Вода	0,0002	н.п.о.
	0,005N кислота	0,0049	0,0046
Ca	Вода	16,7	26,0
	0,005N кислота	19,8	28,4
Cl	Вода	0,35	0,35
	0,005N кислота	0,69	0,69
Co	Вода	н.п.о.	0,01
	0,005N кислота	0,03	0,03
Cr	Вода	0,003	н.п.о.
	0,005N кислота	0,004	0,007
F	Вода	0,36	0,39
	0,005N кислота	2,09	7,65
Fe	Вода	1,04	0,84
	0,005N кислота	1,16	0,21
Mg	Вода	3,8	5,3
	0,005N кислота	11,5	10,1
Mn	Вода	0,05	0,28
	0,005N кислота	0,61	1,15
Ni	Вода	0,007	0,030
	0,005N кислота	0,074	0,070

Продолжение таблицы 32

Номер пробы		№4	№5
Элемент	Используемый раствор (жидкость)	Концентрация растворимого элемента в растворе, мг/дм ³	
P	Вода	0,23	0,41
	0,005N кислота	9,91	33,85
S	Вода	10,6	35,8
	0,005N кислота	9,4	31,2
Sr	Вода	0,24	0,52
	0,005N кислота	0,70	1,46
V	Вода	0,004	0,002
	0,005N кислота	0,010	0,014
Zn	Вода	0,03	0,02
	0,005N кислота	0,11	0,07
Выход растворимых веществ, %	Вода	1,2	1,3
	0,005N кислота	2,4	3,1
рН фильтрата	Вода	8,4	6,4
	0,005N кислота	3,3	3,3

Примечание: н.п.о. – ниже предела определения

На рисунке 16 представлены сравнительные результаты определения концентрации элементов в растворах в условиях экстрагирования отходов в водной и кислой средах (0,005N кислота).

Анализируя полученные данные таблицы 32 и рисунок 16, отмечено, что, в большинстве случаев, концентрация элементов в растворах, полученных при использовании 0,005N кислоты выше, чем в водных растворах. В разной степени происходит увеличение концентрации в растворах таких элементов как: хлор (Cl), фтор (F), марганец (Mn), стронций (Sr), магний (Mg) и фосфор (P). Концентрация мышьяка (As), бериллия (Be), кальция (Ca), кобальта (Co), хрома (Cr), никеля (Ni), ванадия (V) и цинка (Zn) в кислом экстракте и в водном сопоставимы. Отмечено снижение концентрации серы в кислотном экстракте, по сравнению с водной вытяжкой. Концентрация железа в экстракте, полученном при использовании водного раствора кислоты либо не изменяется по сравнению с водным экстрактом, либо снижается.

Полученные результаты показали, что для отходов добычи углей со значительным риском кислотного дренажа при оценке мобильных форм потенциально опасных элементов необходимо учитывать влияние рН водной среды, так как последнее существенно влияет на подвижность этих элементов.

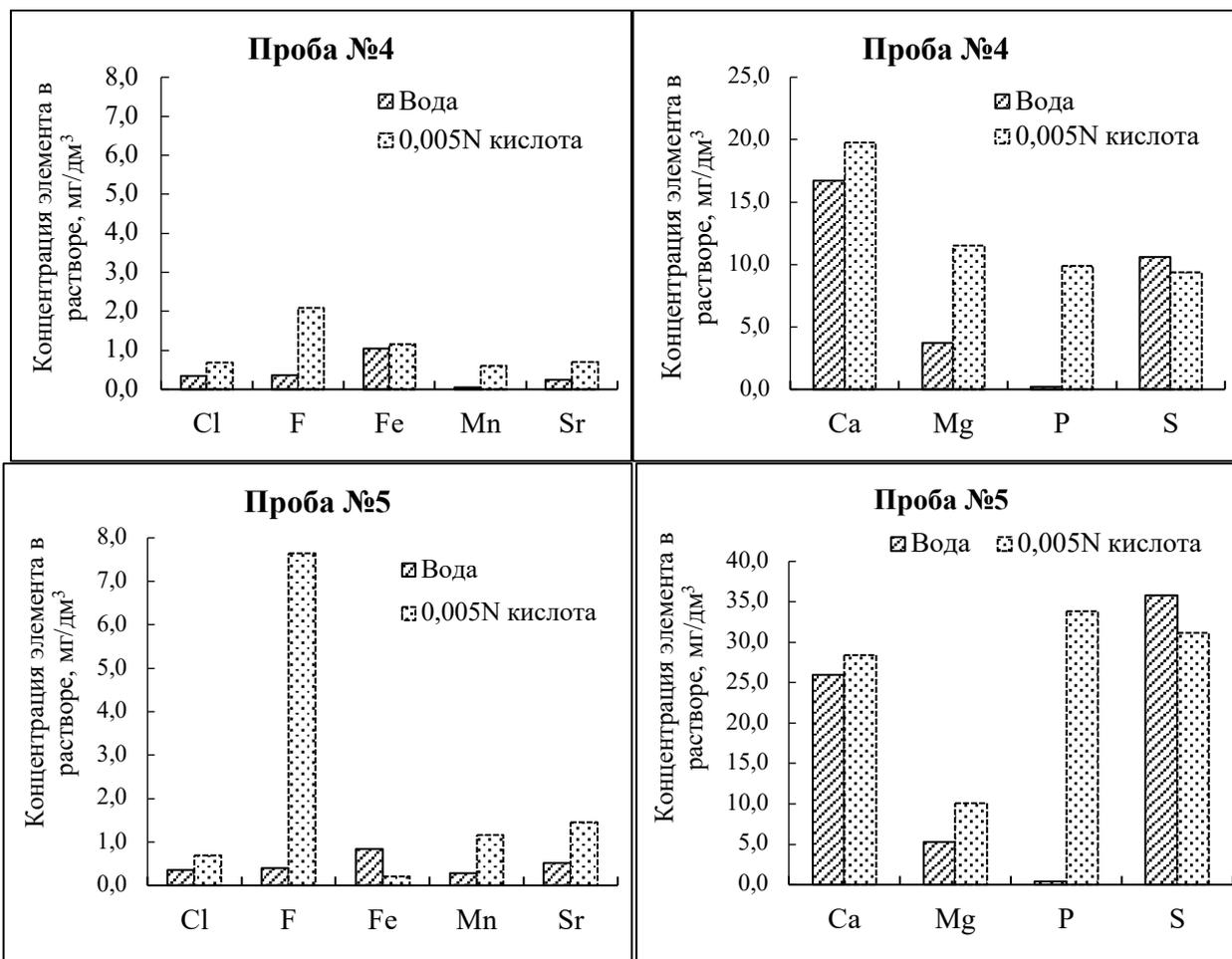


Рисунок 16 – Концентрация элементов в растворах в зависимости от используемой жидкости для экстрагирования отходов

Выводы:

1. Для оценки рисков образования дренажа кислых вод разработана методика определения потенциала нейтрализации отходов добычи и сжигания углей. В качестве основы разработанной методики использован зарубежный принцип определения потенциала нейтрализации отходов (метод статического теста А. Sobek). Для расширения области распространения и повышения точности оценки рисков образования кислых вод порядок испытаний проб отходов существенно переработан и дополнен.

2. Выбраны критерии оценки рисков образования кислых дренажных вод, которые применяются в зарубежной практике, а также предложены рекомендации по расчету потенциалов нейтрализации и форме предоставления данных:

- значение потенциала нейтрализации рассчитывают в тоннах эквивалента кальция (Ca^{+2}) на 1000 тонн отхода;

- весь диапазон значений потенциалов нейтрализации разбивают на поддиапазоны, которым соответствуют различные риски образования кислых стоков.

3. Для оценки рисков образования кислых стоков при контакте с водой отходов, потенциал нейтрализации которых находится в диапазоне Net NP от (-8) до (+8), целесообразно привлекать дополнительную информацию об элементном составе этих отходов, в том числе о содержании мобильных форм потенциально опасных элементов. Окончательное решение о рисках образования кислых стоков должно быть основано на анализе всей совокупности характеристик отходов.

4. Проведена апробация разработанной методики определения потенциала нейтрализации на отходах добычи и сжигания углей различных месторождений. Показано, что отходы добычи углей месторождений КАБ различаются по степени опасности образования кислых дренажных вод. Продукты сжигания углей - золы уноса, шлаки и золошлаковые отходы, проявляют более низкую опасность образования кислых стоков, в отличие от отходов добычи углей.

5. Проведены экспериментальные исследования по определению мобильных форм потенциально опасных элементов в отходах добычи углей, для которых при определении потенциала нейтрализации установлен риск дренажа кислых вод. Показано, что экстракция таких отходов с использованием водного раствора 0,005N кислоты приводит к увеличению концентрации в экстракте таких потенциально опасных элементов как хлор (Cl), фтор (F), марганец (Mn), стронций (Sr), магний (Mg) и фосфор (P). Отмечено снижение концентрации серы в кислотном экстракте по сравнению с водной вытяжкой. Концентрация железа в экстракте, полученном при использовании водного раствора кислоты, либо не изменяется по сравнению с водным экстрактом, либо снижается.

Глава 6 Рекомендации по порядку опробования твердых отходов добычи и сжигания углей в части оценки их водно-миграционной опасности при размещении и использовании

В 1 главе настоящей работы были рассмотрены различные подходы и методы, предназначенные для характеристики отходов добычи и сжигания углей с целью определения их воздействия на окружающую среду при размещении в поверхностных отвалах и в отработанных пространствах шахт и разрезов, при использовании в строительстве, в том числе дорожном и т.п. Любые мероприятия по размещению отходов или их использованию для производства продукции различного назначения должны быть обеспечены, в первую очередь, достоверной информацией о составе отходов, в том числе тех их компонентов, которые определяют потребительские свойства для конкретной технологии, а также о степени их воздействия на объекты окружающей среды как при кратковременном жизненном цикле продукции, так и в долгосрочной перспективе.

В результате проведенных в настоящей работе исследований предложена принципиальная схема (рисунок 17) определения потенциально опасных макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей. Полученные по предложенной схеме результаты определения состава водорастворимых форм элементов используют для расчета ориентировочного водно-миграционного показателя (ОВМП_Е) в соответствии с СП 2.1.7.1386-03. Схема включает в себя последовательность операций, связанных с отбором проб твердых отходов, их пробоподготовкой для испытаний, проведение технического анализа отходов, а также включает методы: определения состава твердых отходов добычи и сжигания углей, в том числе в водорастворимых формах и определения потенциала нейтрализации отходов, для оценки рисков образования кислых стоков при их контакте с водой, с учетом влияния рН среды.

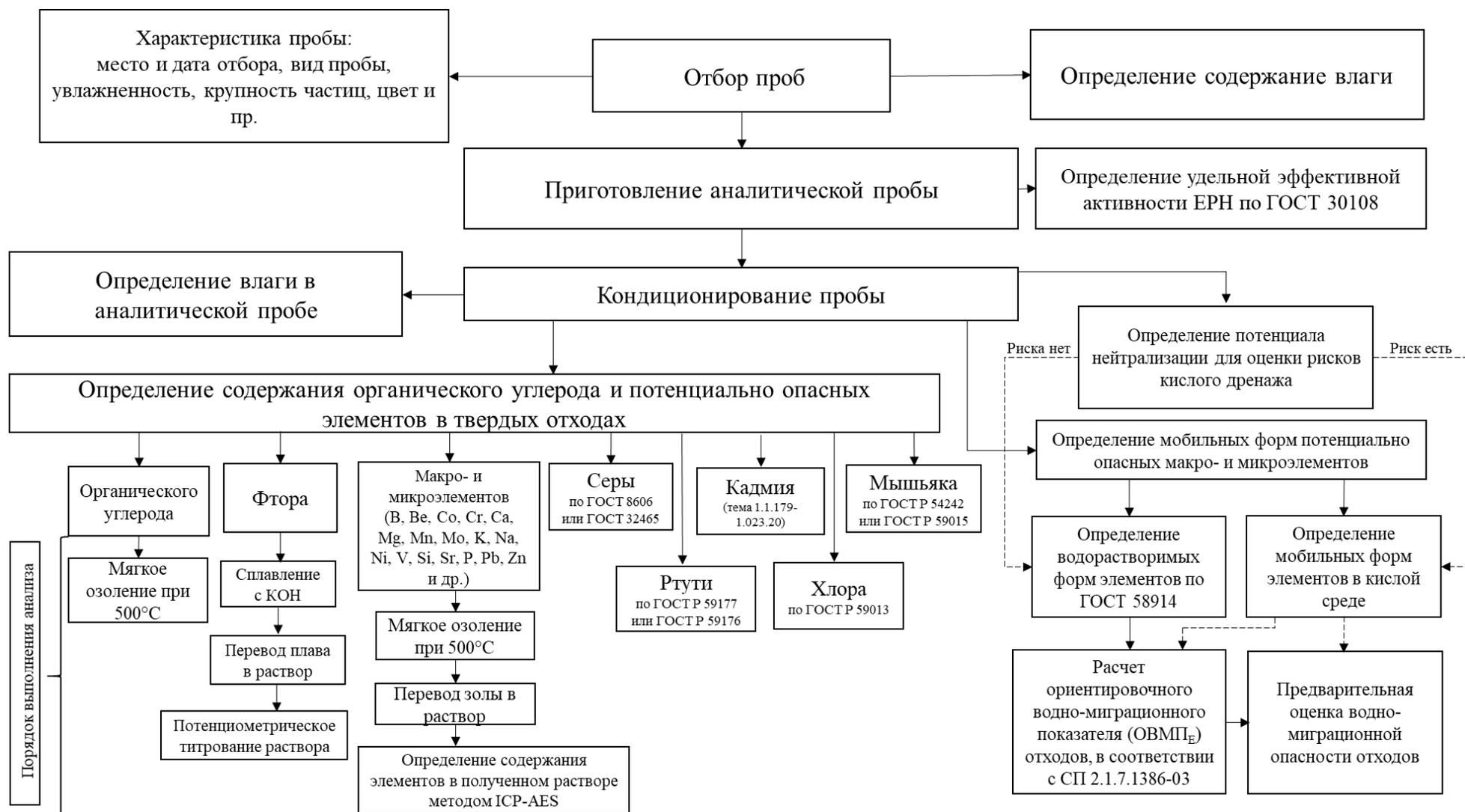


Рисунок 17 – Принципиальная схема определения потенциально опасных макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей для оценки их водно-миграционной опасности при размещении и использовании

Одним из ключевых элементов опробования отходов является отбор представительных проб. В настоящее время отбор проб отходов добычи и сжигания углей регламентируется несколькими документами, имеющими равный статус и распространяющимися на близкие по природе объекты. Однако эти документы существенно различаются между собой в части принципов и методов отбора проб.

Анализ информации о наличии в РФ методического обеспечения регламентирующего методы отбора проб твердых отходов добычи и сжигания углей показал, что в настоящее время используют следующие нормативные документы:

- Природоохранный нормативный документ ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03 «Методические рекомендации отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления», дает самые общие указания об отборе проб твердых отходов. При этом в документе указано, что «отбор проб твердых отходов для определения их токсичности производят в соответствии с требованиями соответствующих методик определения». Тем не менее этот документ можно использовать для отбора проб из хвостохранилищ и открытых отвалов;

- Природоохранный нормативный документ ПНД Ф 12.4.2.1-99 «Отходы минерального происхождения. рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения» может быть полностью использован для отбора представительных проб отходов, образующихся на любой стадии переработки сырья минерального происхождения. Отходы минерального происхождения, в соответствии с этим документом - остатки минерального сырья и продукты его технологического передела, которые образовались в процессе производства или потребления твердого горючего и негорючего минерального сырья на различных предприятиях (горнодобывающих, металлургических, стройматериалов, энергетических и т.п.), а также товары (продукция),

произведенные на основе минерального сырья и утратившие свои потребительские свойства;

- Для отбора представительных проб вскрышных и вмещающих пород при разведке, доразведке и эксплуатации месторождений угля может быть использован действующий межгосударственный стандарт ГОСТ 9815 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб». Этот стандарт предусматривает отбор вскрышных, вмещающих пород и пород почвы в четкой привязке к стратиграфической колонке;

- Методические указания по отбору проб и расчету компонентного состава золошлаковых отходов тепловых электростанций и котельных (Приказ РАО "ЕЭС России" от 14.04.2008) регламентирует отбор представительных проб золы и шлака текущего выхода, а также золошлаковых отходов, размещенных на золоотвале.

Кроме этих документов на предприятиях действуют отраслевые методики и стандарты предприятий, предусматривающие отбор проб отходов для разных видов испытаний. В связи с этим, актуальным является вопрос о разработке единого документа, регламентирующего отбор отходов добычи и переработки углей для целей определения класса опасности отходов и оценки их влияния на окружающую среду. Для оценки отходов добычи углей наиболее корректным является использование стандарта ГОСТ 9815.

Не менее важным является метрологическое обеспечение оценки макро- и микроэлементов в отходах добычи и сжигания углей. В настоящее время для обеспечения достоверности и точности измерений ПОЭ в отходах отсутствуют соответствующие стандартные образцы [107], разработка которых планируется в ближайшее время.

Важным элементом предложенной схемы является определение мобильных форм потенциально-опасных элементов в отходах добычи и сжигания углей. Результаты настоящей работы были использованы для разработки национального стандарта ГОСТ Р 58914-2020 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода и состава водорастворимых форм

веществ». Этот стандарт устанавливает метод определения выхода водорастворимых форм веществ из лигнитов, бурых и каменных углей, антрацита, отходов их добычи и обогащения, а также из твердых отходов сжигания углей и материалов на их основе. Концентрацию водорастворимых форм потенциально опасных макро- и микроэлементов в водных экстрактах определяют стандартными методами, установленными для анализа природных, сточных и очищенных сточных вод и используют для расчета водно-миграционной опасности отходов.

Отдельно следует отметить, что в настоящее время в России отсутствует практика и соответствующие критерии риска образования кислых дренажных вод из отходов добычи и сжигания углей при определении влияния отходов на окружающую среду. Для реализации предлагаемой схемы определения потенциально опасных макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей (рисунок 17) в настоящей работе разработана Методика оценки риска образования кислых дренажных вод из твердых отходов добычи и сжигания углей, которая в настоящее время проходит апробацию в испытательных лабораториях и на производственных площадках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, представляющей собой научно-квалифицированную работу, на основе теоретических и экспериментальных исследований решена актуальная научная задача обоснования и разработки методов определения мобильных форм потенциально опасных макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей и рисков образования ими кислых вод для оценки водно-миграционной опасности отходов.

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

1. На основании анализа отечественного и зарубежного опыта показано, что водно-миграционная опасность отходов добычи и сжигания углей определяется содержанием в них мобильных форм потенциально опасных элементов и рисками образования кислых вод при контакте отходов с водой. Установлено, что в настоящее время в Российской Федерации отсутствует методическое обеспечение в части условий экстрагирования отходов и определения состава (концентрации) потенциально опасных элементов в водных экстрактах из отходов добычи и сжигания углей, а также методическое обеспечение и практика оценки рисков образования кислых вод при контакте этих отходов с водой.

2. Исследованные в настоящей работе отходы добычи бурых углей трех месторождений Канско-Ачинского бассейна существенно различаются по валовому содержанию макро- и микроэлементов. Наибольшие различия отмечены для таких элементов как бор, кальций, фтор, железо, ртуть, магний, сера и цинк. Отходы сжигания углей различных месторождений Кузбасса и Канско-Ачинского бассейна (золошлаковые отходы, золы уноса и шлаки, полученные при сжигании углей на ТЭЦ, ГРЭС, котельных и ВНУ) характеризуются более высоким валовым содержанием макро- и микроэлементов (мышьяк, бор, кальций, железо, ртуть, магний, марганец, молибден и стронций) по сравнению с отходами добычи углей.

3. Разработана методика определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов в отходах добычи и сжигания углей. На основании экспериментальных исследований установлено влияние соотношения твердой и жидкой фазы (Т:Ж) – 1:5 и 1:50, температуры, а также времени и интенсивности перемешивания реакционной смеси на выход и состав водорастворимых форм веществ из твердых отходов добычи и сжигания углей. Показано, что условиями экстрагирования, обеспечивающими полноту извлечения водорастворимых веществ из отходов являются: однократная водная экстракция при соотношении твердой и жидкой фазы 1:50, в течение 3 часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании.

4. Проведена апробация методики определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов на отходах добычи и сжигания углей разных месторождений. Содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов (фтор, магний, марганец, сера, стронций и цинк) во вскрышных и вмещающих породах различно для разных угольных месторождений КАБ. В отходах сжигания углей содержание водорастворимых форм таких потенциально опасных элементов как мышьяк, кальций, фтор, стронций и цинк значительно выше, чем их содержание в отходах добычи углей. Отмечено, что соединения железа, входящие в состав, как отходов добычи (0,35-6,59 %), так и отходов сжигания (1,86-12,48 %) углей различных месторождений, характеризуются низкой мобильностью - содержание водорастворимых форм железа в отходах составляет от 0,001 до 0,60%.

5. На основании экспериментальных результатов апробации методики определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов на отходах добычи и сжигания углей разных месторождений разработан национальный стандарт ГОСТ Р 58914-2020 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода и состава водорастворимых форм веществ». Стандарт регламентирует метод определения выхода водорастворимых форм веществ из лигнитов, бурых и каменных углей, антрацита, отходов их добычи и обогащения, а также из твердых отходов сжигания углей и материалов на их основе. Концентрацию

водорастворимых форм потенциально опасных макро- и микроэлементов в водных экстрактах определяют стандартными методами, установленными для анализа природных, сточных и очищенных сточных вод.

6. Расчеты показателей и критериев водно-миграционной опасности отходов в соответствии с СП 2.1.7.1386-03 (ОВМП_Е и водно-миграционный критерий) показали, что все исследованные отходы добычи и сжигания углей относятся к IV классу (малоопасные). Исключение составляет проба золы уноса от сжигания углей, для которой значение ОВМП_Е равно 10,9 ед., что незначительно превышает установленный порог для отходов IV класса опасности. Оценка водно-миграционного показателя отдельных элементов позволяет выделить приоритетные загрязнители в отходах. Показано, что основными загрязняющими воду веществами в исследованных отходах добычи углей являются водорастворимые формы железа, марганца, ванадия, цинка и, в меньшей степени, молибдена. Приоритетными элементами в исследованных отходах сжигания углей являются водорастворимые формы кальция, железа, марганца, молибдена, серы, стронция, ванадия и цинка.

7. Разработана методика оценки риска образования кислых дренажных вод из отходов добычи и сжигания углей, основанная на определении потенциала нейтрализации отходов. Для расширения области распространения и повышения точности оценки рисков образования кислых вод порядок испытаний проб отходов существенно переработан и дополнен по сравнению с зарубежным методом статического теста А. Sobek, а также предложены дополнительные рекомендации по расчету потенциалов нейтрализации и форме предоставления данных. Это позволило распространить методику оценки на отходы сжигания углей. Предложенный расчет потенциала нейтрализации в тоннах эквивалента кальция (Ca^{+2}) на 1000 тонн отхода (по сравнению с расчетом в тоннах эквивалента CaCO_3 на 1000 тонн отхода в методе А. Sobek) упрощает разбиение диапазона полученных значений потенциала нейтрализации на поддиапазоны при дифференцировании отходов по рискам.

8. Проведена апробация разработанной методики определения потенциала нейтрализации на исследуемых отходах добычи и сжигания углей различных месторождений. Показано, что отходы добычи углей месторождений КАБ различаются по степени опасности образования кислых стоков. В отличие от отходов добычи, продукты сжигания углей (золы уноса, шлаки и золошлаковые отходы) при складировании и контакте с водой создают меньший риск образования кислых стоков. Для оценки рисков образования кислых стоков при контакте отходов с водой, особенно для отходов, потенциал нейтрализации которых лежит в диапазоне Net NP (-8) – (+8), целесообразно привлекать дополнительную информацию об элементном составе этих отходов, в том числе их мобильных форм. Окончательное решение о рисках образования кислых стоков должно быть основано на анализе всей совокупности характеристик этих отходов.

9. Проведены экспериментальные исследования по определению мобильных форм потенциально опасных элементов в отходах добычи углей, для которых при определении потенциала нейтрализации установлен риск кислотного дренажа. Показано, что экстракция таких отходов с использованием водного раствора 0,005N кислоты приводит к увеличению концентрации в экстракте таких потенциально опасных элементов как: хлор (Cl), фтор (F), марганец (Mn), стронций (Sr), магний (Mg) и фосфор (P). Отмечено снижение концентрации серы в кислотном экстракте, по сравнению с водной вытяжкой. Концентрация железа в экстракте, полученном при использовании водного раствора кислоты, либо не изменяется по сравнению с водным экстрактом, либо снижается.

10. Предложена принципиальная схема определения потенциально опасных макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей для оценки их водно-миграционной опасности при размещении и использовании и риска дренажа кислых стоков. Полученные по предложенной схеме результаты определения концентрации водорастворимых форм потенциально опасных элементов используют для расчета ориентировочного

водно-миграционного показателя (ОВМП_Е) в соответствии с СП 2.1.7.1386-03
и для оценки риска дренажа кислых стоков.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Johansen P., Asmund G., Sondergaard J. Guidelines for preparing an Environmental Impact Assessment (EIA) Report for Mineral Exploitation in Greenland. - 2015. - 25 p.
2. Шпирт М. Я. Артемьев В. Б., Силютин С. А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. – М.: Издательство «Горное дело» ООО «Киммерийский центр», 2013. – 432 с.
3. Plumlee G. S., Logsdon M. J. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A. Processes, Techniques, and Health Issues // 1999. 371 p
4. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году». М.: Минприроды России; «Научно-производственное предприятие «Кадастр», 2018. 888 с.
5. ИТС 37-2017 Добыча и обогащение угля. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. — М.: Бюро НДТ, 2017. — 301 с.
6. Таразанов И.Г., Губанов Д.А. Итоги работы угольной промышленности России за январь-декабрь 2020 года // Уголь. 2020. № 3. С. 54-69. DOI:10.18796/0041-5790-2020-3-54-69.
7. Силка Д. Н. Нужная вещь: подходы к использованию отходов добычи угля в строительстве // Энергетическая политика. – № 1(143) – 2020 – с. 72-79. – DOI 10.46920/2409-5516_2020_1143_72.
8. Распоряжение правительства Российской Федерации «Об утверждении Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» от 25.01.2018 года № 84-р.
9. Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс]. URL: <https://rosstat.gov.ru/>
10. Пичугин Е. А. Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов

теплоэлектростанций // Проблемы региональной экологии. - №4, 2019. с. 77-87. DOI: 10.24411/1728-323X-2019-14077.

11. Шубов. Л. Я., Скобелев Д. О., Загорская Д. А. Вторичные ресурсы, образующиеся в сфере теплоэнергетики // Энциклопедия технологий. Эволюция и сравнительный анализ ресурсной эффективности промышленных технологий. – Санкт-Петербург: Центр экологической промышленной политики, 2019. – с. 649-670.

12. Zhang X. Management of coal combustion wastes // 2014. 68 p. DOI: 10.1016/j.compstruct.2015.10.011.

13. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2019 году. Государственный доклад. — М.: Минприроды России. - 2020. — 1000 с.

14. ИТС 38–2017. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии». Бюро наилучших доступных технологий. 2017.

15. Кожуховский И. С. Целыковский Ю. К. Институционализация в сфере обращения ЗШО – актуальная проблема угольной тепловой энергетики России. Национальная ассоциация производителей и потребителей золошлаковых материалов. – [Электронный ресурс]. URL: <http://золошлаки.рф/news/institucionalizaciya-v-sfere-obrashheniya-zsho-aktualnaya-problema-ugolnoj-teplovoj-energetiki-rossii/>

16. Распоряжение Правительства Российской Федерации «О Стратегии развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года» от 10.05.2016 г. № 868-р.

17. Agboola O, Babatunde D. E., Fayomi O., Rotimi Sadiku E., Popoola P. A review on the impact of mining operation: Monitoring, assessment and management // Results in Engineering. Vol. 8. – 2020. - P. 23- DOI: 10.1016/j.rineng.2020.100181.

18. Федеральный закон от 24 июня 1998 г. N 89-ФЗ "Об отходах производства и потребления" (с изменениями и дополнениями).
19. Правила охраны сооружений и природных объектов от вредного влияния подземных горных разработок на угольных месторождениях. ПБ 07-269-98. Утверждены Постановлением Госгортехнадзора России от 16 марта 1998 г. №13.
20. Харионовский, А. А. О методических подходах к переходу предприятий угольной промышленности на систему нормирования выбросов загрязняющих веществ в атмосферу по технологическим показателям // Экология промышленного производства. – 2018. – № 4(104). – с. 32-44.
21. Харионовский А.А. Комплексная очистка шахтных и карьерных вод от техногенных загрязнений. Шахты, изд. ЮРО АГН, 2000. – 238 с.
22. Шпирт М. Я., Горлов Е. Г., Шумовский А. В. Концепция технологического комплекса переработки отходов добычи и обогащения углей с получением широкого спектра товарной продукции // Химия твердого топлива. – 2019. – № 6. – С. 35-40. DOI 10.1134/S0023117719060094.
23. Nadudvari A., Kozielska B., Abramowicz A, Fabianska M. Heavy metal-and organic-matter pollution due to self-heating coal-waste dumps in the Upper Silesian Coal Basin (Poland) // Journal of Hazardous Materials. Vol. 412. - 2021. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.125244.
24. Bithi R., Wei Lit Choo, Sankar B. Prediction of distribution of trace elements under Oxy-fuel combustion condition using Victorian brown coals // Fuel, 2013. Vol. 114. Pp. 135-142. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.09.080
25. Guijian L., Stanislav V., Lianfen G. Mineral and chemical composition and some trace element contents in coals and coal ashes from Huaibei coal field, China // Energy Conversion and Management, 2005. Vol. 46, Pp 2001-2009. DOI: 10.1016/j.enconman.2004.11.002
26. Commission regulation (EU) №849/2010 of 27 September 2010 amending Regulation (EC) №2150/2002 of the European Parliament and of the Council on waste statistics (Text with EEA relevance). [Электронный ресурс].

URL:[https://eur-](https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:253:0002:0041:EN:PDF)

[lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:253:0002:0041:EN:PDF](https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:253:0002:0041:EN:PDF)

27. Directive 2006/21/EC of the European Parliament and of the Council of 15 March 2006 on the management of waste from extractive industries and amending Directive 2004/35/EC - Statement by the European Parliament, the Council and the Commission/

28. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) / Text with EEA relevance. [Электронный ресурс] URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010L0075&from=EN>

29. Directive 2011/92/EU of the European Parliament and of the Council of 13 December 2011 on the assessment of the effects of certain public and private projects on the environment (codification) /Text with EEA relevance. [Электронный ресурс] URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011L0092&from=EN>

30. Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities January 2009

31. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance).

32. BREF. Reference document on best techniques for the management of tailings and waste rock in mining activities. European Commission. 2009. 557 p.

33. Pitard F.F. Pierre Gy's Sampling theory and sampling practice: heterogeneity, sampling correctness, and statistical process control // CRC Press, 1993. 488 p.

34. Brooks B.W., Peters T.H., Winch J.E. Manual of Methods Used in the Revegetation of Reactive Sulphide Tailings Basins. MEND Report 2.24.1 // MEND 1989. 208 p.

35. Runnels D.D., Shields M.J., Jones R.L. Methodology for adequacy of sampling of mill tailings and mine waste rock // Proceedings of Tailings and Mine Waste 97., Rotterdam: Balkema, 1997. pp. 561–563.
36. Dold. B. Acid rock drainage prediction: A critical review // Journal of Geo-chemical Exploration, 2017. pp. 120–132. DOI:10.1016/j.gexplo.2016.09.014.
37. Bucknam C.H Personal communication with Charles Bucknam regarding NMS Analytical Methods Book. // Newmont Metallurgical Services. - 1999.
38. Hammack R.W. Evolved-gas analysis: A method for determining pyrite, marcasite, and alkaline-earth carbonates. // 1994. In Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation, Alpers, C. and Blowes, D. eds. Chapter 28. ACS Symposium Series 550, American Chemical Society, Washington, D. C. pp. 431-444.
39. Lapakko K.A., White W.W. Modification of the ASTM 5744-96 Kinetic Test // Proceedings of the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage. - 2000. SME, Littleton, CO. pp. 631-639
40. Christensen J.N., Halliday A.N., Lee D.C., Hall C.M. In situ Sr isotopic analysis by laser ablation // Earth and Planetary Science Letters, 1995. Vol. 136, № 1–2. pp. 79–85.
41. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals // Analytical Chemistry, 1979. Vol. 51, № 7. pp. 844–851.
42. Leinz R.W., Sutley S.J., Desborough G.A., Briggs P.H. An investigation of the partitioning of metals in mine wastes using sequential extractions // Proceedings of the fifth International Conference on Acid Rock Drainage. (ICARD, Denver, 2000). Society for Mining, Metallurgy and Exploration. 2000. pp. 1489–1499.
43. Dold B., Fontbote L. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral

processing // Journal of Geochemical Exploration, 2001. Vol. 74. P. 3–55. DOI: 10.1016/S0375-6742(01)00174-1

44. Sobek A.A., Shuller W.A., Freeman J.R., Smith R.M. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils // 1978. № March. 216 p.

45. Bruynesteyn A., Duncan D.W. Determination of acid production potential of waste materials // Metallurgical Society of AIME Annual Meeting, New Orleans, 19–21 February 1979. - pp. 79-29

46. Coastech Research Inc. Investigation of prediction techniques for acid mine drainage: final report // North Vancouver, B.C: The Corporation, 1989. P. 311.

47. Miller S., Robertson A., Donahue T. Advances in acid drainage prediction using the net acid generation (NAG) test // Proc. 4th international conference on acid rock drainage. - Vancouver, BC. - 1997. pp. 533–549.

48. Lawrence R.W., Wang Y. Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage // Proceedings of 4th International Conference on Acid Rock Drainage. - Vancouver 1997. - pp. 449–464.

49. Lapakko K.A. Evaluation of Neutralization Potential Determinations for Metal Mine Waste and a Proposed Alternative // Journal American Society of Mining and Reclamation, 1994. Vol. 1994, № 1. pp. 129–137. DOI: 10.21000/JASMR94010129.

50. Skousen J., Renton J., Brown H., Evans P., Leavitt B., Brady K., Cohen L., Ziemkiewicz P. Neutralization Potential of Overburden Samples Containing Siderite // Journal of Environment Quality. Vol. 26, № 3. - 1997. - pp. 673-681. DOI: 10.2134/jeq1997.00472425002600030012x.

51. Price W.A. Draft guidelines and recommended methods for the prediction of metal leaching and acid rock drainage at minesites in British Columbia. B.C. Ministry of Employment and Investment. - 1997. -p. 141.

52. Bradham W. S., Caruccio F. T. A comparative study of tailings analysis using acid // Proceeding of the 1990 Mining and Reclamation Conference and Exhibition, Charleston, WV, April 23—26, 1990. pp. 19—25.

53. Sand W., Jozsa P-G, Kovacs Z. M. Long-term evaluation of acid rock drainage mitigation measures in large lysimeters. // *Journal of Geochemical Exploration*, 2007. Vol. 92, Iss. 2–3, pp. 205—211. DOI:10.1016/j.gexplo.2006.08.006

54. Нифантов Б. Ф., Артемьев В. Б., Ясюченя С. В., Анферов Б. А., Кузнецова Л. В. Геохимическое и геотехнологическое обоснование новых направлений освоения угольных месторождений Кузбасса. Т. 1. Геология. — М.: Горное дело ООО «Киммерийский центр», 2014. — 536 с.

55. Silyutin S.A., Shpirt M.Y., Lavrinenko A.A. Classification of solid fossil fuels and their processing products depending on trace elements contained in them // *Solid Fuel Chemistry*. 2016, Vol. 3, pp. 141—148. DOI: 10.10.3103/S0361521916030113.

56. Jones K. B., Ruppert L. F. Leaching of trace elements from Pittsburgh coal mill rejects compared with coal combustion products from a coal-fired power plant in Ohio, USA // *International Journal of Coal Geology*. 2017. Vol. 171. pp. 130—141 DOI: 10.1016/j.coal.2017.01.002.

57. Letina D., Letshwenyo W. M. Investigating waste rock, tailings, slag and coal ash clinker as adsorbents for heavy metals: Batch and column studies // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 2018. Vol. 105. pp. 184—190. DOI: 10.1016/j.pce.2018.02.013.

58. Hesbach P., Burgers C., Greiner A., Hasett D. J., Heebink L. V., Beck M., Eick M., Daniels W. L. Inter-laboratory comparison of leaching methods. 2005 World of coal ash, Lexington. April 11—15, 2005. – pp. 27.

59. Ziemkiewicz P. F., Simmons J. S., Knox A. S. The mine water leaching procedure: evaluating the environmental risk of backfilling mines with coal ash / *Chemistry of trace elements in fly ash*, Springer, Boston, MA. – 2003. - pp. 75—90. DOI:10.1007/978-1-4757-4757-7.

60. Hesbach P.A., Kim A.G., Abel A.S.P., Lamey S.C. Serial batch leaching procedure for characterization of coal fly ash // *Environmental Monitoring*

and Assessment. Vol. 168 - 2009. - pp. 523—545. DOI: 10.1007/s10661-009-1132-1.

61. METHOD 1310B. Extraction procedure (EP) toxicity test method and structural integrity test [Электронный ресурс]. URL: www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1310b.pdf.

62. METHOD 1311. Toxicity characteristic leaching procedure [Электронный ресурс] URL: www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf.

63. METHOD 1312. Synthetic precipitation leaching procedure [Электронный ресурс] URL: www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1312.pdf

64. Hassett D.J. Synthetic groundwater leaching procedure / Encyclopedia of environmental analysis and remediation. Meyers R. A. (Ed.). John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, NJ. - 1998. - pp. 4797—4803.

65. Kosson D. S., van der Sloot H. A., Sanchez F., Garrabrants A. C. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. Environmental Engineering Science. Vol. 19. - №3 - 2002. - pp. 159—203.

66. Tiwari M. K., Bajpaia S., Dewangan U. K. Suitability of leaching test methods for fly ash and slag. A review // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. Vol. 8. Issue 4. - 2015. - pp. 523—537. DOI:10.1016/j.coal.2011.10.006

67. Lei Zhao, Shifeng Dai, Finkelman R. B., French D. Leaching behavior of trace elements from fly ashes of five Chinese coal power plants. International // Journal of Coal Geology. Vol. 219. Article 103381/ - 2020. DOI: 10.1016/j.coal.2019.103381.16

68. Gupta N., Vidyadhar V. G., Moghe C., Labhasetwar P. Comparative assessment of batch and column leaching studies for heavy metals release from coal fly ash bricks and clay bricks // Environmental Technology & Innovation. Vol. 16. Article 100461/ - 2019. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100461.

69. Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» от 24.06.1998 №89-ФЗ [Электронный ресурс] URL: <http://pravo.gov.ru/>

70. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 №242 (ред. от 02.11.2018) «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов». [Электронный ресурс] URL: <http://kod-fkko.ru/>

71. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 05.12.2014 №541 «Об утверждении Порядка отнесения отходов I-IV классов опасности к конкретному классу опасности» (Зарегистрирован 29.12.2015 № 40331).

72. Приказ Госкомэкологии РФ от 16.05.2000 №372 "Об утверждении Положения об оценке воздействия намечаемой хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду в Российской Федерации" (Зарегистрировано в Минюсте РФ 04.07.2000 N 2302)

73. Федеральный закон "Об экологической экспертизе" от 23.11.1995 N 174-ФЗ

74. Закон РФ "О недрах" от 21.02.1992 №2395-1

75. Федеральный закон "Об охране окружающей среды" от 10.01.2002 №7-ФЗ

76. СП 2.1.7.1386-03 Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 16.06.2003 №144. Зарегистрировано в Министерстве юстиции Российской Федерации 19 июня 2003 года, регистрационный №4755 – 14 с.

77. Журавлева Н. В., Иваныкина О. В., Исмагилов З. Р. Изучение распределения токсичных элементов в золошлаковых отходах предприятий топливно-энергетического комплекса Кемеровской области // Химия в интересах устойчивого развития. — 2013. —Т. 21. — С. 479—486.

78. Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Нагайцева Н.В. Изучение распределения макро- и микроэлементов в отходах углеобогащения

// Химия в интересах устойчивого развития. — 2016. — Т. 24. — № 6. — С. 761—767.

79. Журавлева Н. В., Иваныкина О. В., Исмагилов З. Р. и др. Содержание токсичных элементов во вскрышных и вмещающих породах угольных месторождений Кемеровской области // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2015. — № 3. — С. 187—196.

80. Фоменко Н. А. Применение бурых углей для повышения экологической безопасности утилизации золошлаковых отходов в условиях их контакта с водой // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2019. — № 4. — С. 62. Депонировано 14.03.2019, № 1179/04-19.

81. Finkelman R., Curtis A. Palmer, Wang P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal // International Journal of Coal Geology, 2018. Vol. 185, pp 138-160. DOI: 10.1016/j.coal.2017.09.005

82. Сидорова Г. П., Якимов А. А., Овчаренко Н. В., Гущина Т. О. Редкие и рассеянные элементы в углях Забайкалья // Вестник Забайкальского государственного университета. — 2019. — Т. 25. — № 2. — С. 26-33. — DOI 10.21209/2227-9245-2019-25-2-26-33.

83. Силютин С. А., Эпштейн С. А. Отходы добычи и переработки углей. Методические подходы к оценке их экологической безопасности и направлений использования. Ч. 1. Характеристика твердых отходов добычи и переработки углей в зарубежных странах // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2020. — № 4. — С. 5—19. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-5-0-5-19.

84. Силютин С.А. Основные положения классификации твердых отходов добычи и переработки углей как источника неблагоприятного воздействия на окружающую среду при их хранении и технологического сырья в процессах утилизации // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2018. № 1. С. 5—11.

85. Tiwari M. K., Bajraia S., Dewangan U. K., Tamrakar R. K. Suitability of leaching test methods for fly ash and slag. A review // Journal of Radiation

Research and Applied Sciences. Vol. 8. №4. - 2015. - Pp. 523—537. DOI: 10.1016/j.coal.2011.10.006.

86. Силютин С. А., Эпштейн С. А., Гущина Т. О. Отходы добычи и переработки углей. Методические подходы к оценке их экологической безопасности и направлений использования. Ч.2. Методы определения мобильных форм макро-и микроэлементов в отходах добычи, переработки и сжигания углей // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2020. — № 5. — С. 5—16. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-5-0-5-16.

87. Lubna A. A. Chemical characterization and mobility of metal species in fly ash—water system // Water Science. Vol. 29. - 2015. - Pp. 109—122. DOI: 10.1016/j.wsj.2015.10.001.

88. Гущина Т. О. Силютин С. А., Соколовская Е.Е., Эпштейн С. А. Отходы добычи и переработки углей. Методические подходы к оценке их экологической безопасности и направлений использования. Часть 3. Обоснование и разработка методики определения содержания водорастворимых форм макро- и микроэлементов в отходах добычи, переработки и сжигания углей // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2020. — № 8. — С. 145—162. DOI: 0.25018/0236-1493-2020-8-0-145-162.

89. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. – 469 с.

90. Приказ от 13 декабря 2016 года №552 Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 10 марта 2020 года). – 91 с.

91. Philip L. Hageman. Robert R. Seal. Sharon F. Diehl. Evaluation of selected static methods used to estimate element mobility, acid-generating and acid-neutralizing potentials associated with geologically diverse mining wastes // Journal

of Applied Geochemistry. – 2015. - paper 125-139. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.12.007

92. Anita K. Parbhakar-Fox A., Edraki M., Walters S., Bradshaw D. Development of a textural index for the prediction of acid rock drainage // Minerals Engineering. Vol. 24. – 2011. - Pp. 1277–1287. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.04.019.

93. Guseva O., Opitz A., Broadhurst J., Harrison S. Characterisation and prediction of acid rock drainage potential in waste rock: Value of integrating quantitative mineralogical and textural measurements // Minerals Engineering. Vol. 163. Pp. 20-21. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106750.

94. Гущина Т. О., Соколовская Е.Е. Разработка отечественной методики для оценки рисков образования дренажных кислых вод при складировании и утилизации отходов добычи и переработки углей // III Всероссийская научно-практическая конференция «Наука и образование: актуальные исследования и разработки» / Забайкальский государственный университет. – Чита: ЗабГУ, 2020. – с. 100-107.

95. Гущина Т.О., Соколовская Е.Е., Хао Цзе., Эпштейн С.А. Разработка отечественной методики оценки рисков образования кислых стоков при складировании и использовании отходов добычи и переработки углей // Горный журнал. — 2021. — № 2. — с. 107-112. DOI: 10.17580/gzh.2021.02.15.

96. MEND. Investigation of Prediction Techniques for Acid Mine Drainage. MEND Project 1.16.a // 1990. - 327 p.

97. Qureshi A., Maurice C., Ohlander B. Potential of coal mine waste rock for generating acid mine drainage // Journal of Geochemical Exploration, 2016. Vol. 160. Pp. 44—54. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.10.014.

98. Technical Document. Acid mine drainage prediction. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste Special Waste Branch, 401 M Street, SW Washington, DC 20460. December 1994.

99. MEND. Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulphidic Geologic Materials. MEND Report 1.20.1 // December 2009. - 579 p.

100. Bouzahzah H. Benzaazoua M. Plante B. A quantitative approach for the estimation of the “fizz rating” parameter in the acid-base accounting tests: A new adaptations of the Sobek test // Journal of Geochemical Exploration. - 2015. - paper 53-65. DOI:10.1016/j.gexplo.2015.03.003.

101. Гущина Т.О., Соколовская Е.Е., Эпштейн С.А., Фоменко Н.А. Отходы добычи и переработки углей. Методические подходы к оценке их экологической безопасности и направлений использования. Часть 4. Критерии оценки рисков дренажа кислых стоков при складировании и использовании отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2021. – № 4. – С. 69-84. – DOI 10.25018/0236_1493_2021_4_0_69.

102. ГОСТ Р 58914-2020 Топливо твердое минеральное. Определение выхода и состава водорастворимых форм веществ.

103. Фоменко Н.А. Применение окисленных бурых углей для повышения экологической безопасности утилизации золошлаковых отходов. Диссертация на соискание степени кандидата технических наук // Москва, НИТУ МИСиС, 2019. 110 с.

104. Betriea G., Sadiqa R., Nicholb C., Morinc K., Tesfamariam S. Environmental risk assessment of acid rock drainage under uncertainty: The probability bounds and PHREEQC approach // Journal of Hazardous Materials (301). – 2016. – Pp. 187–196. DOI:10.1016/j.jhazmat.2015.07.022

105. Лиманцева О. А., Рыженко Б. Н., Черкасова Е. В. Проявления кислотного дренажа на месторождении Павловское (Новая земля) // Геохимия. - № 5. - Т. 64. – 2019. - с. 538–547. DOI: 10.31857/S0016-7525645538-547.

106. Замана, Л. В. Геохимия кислых дренажных вод золоторудных месторождений Восточного Забайкалья / Л. В. Замана // Вода: химия и экология. – 2013. – №8 (62). – С. 92-97.

107. Голынец О.С., Эпштейн С.А., Медведевских М.Ю., Гущина Т.О. О необходимости метрологического обеспечения определения химического состава золошлаковых отходов сжигания углей // Метрология физико-химических измерений. Материалы III Международной научно-технической конференции. –2019 – с. 135-137.