

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

Гущина Татьяна Олеговна

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

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

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва, 2021 г.

## **Общая характеристика работы**

### **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<sub>E</sub>), 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 ( $\text{Ca}^{+2}$ ) 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  $\text{Ca}^{+2}$  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.

#### **Основное содержание работы**

**В первой главе** приведены результаты анализа отечественного и зарубежного опыта оценки содержания потенциально опасных элементов в твердых отходах добычи и сжигания углей. Показано, что 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. В соответствии с мировой практикой основными экологически значимыми характеристиками отходов добычи и сжигания углей, которые учитываются при оценке их влияния на водные объекты, являются показатели, отражающие мобильность макро- и микроэлементов в составе отходов и риски образования кислых вод. Приведен обзор методов и подходов, используемых в России и за рубежом для определения содержания мобильных форм элементов в отходах добычи и сжигания углей, а также их способности к образованию кислых дренажных вод. В работах Шпирта М. Я., Юдовича Я. Э., Журавлевой Н. В., Финкельмана Р. Б. и других показано, что мобильность ПОЭ в отходах определяется формами их нахождения в этих отходах и зависит от показателей кислотности водной среды. Методы определения «вымываемости» ПОЭ основаны на экстрагировании отходов в статических и динамических условиях, 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.).

В соответствии с зарубежной практикой, наиболее распространенным подходом (A.Sobek, 1974 г.) для предварительной оценки риска образования кислых стоков является определение так называемого потенциала нейтрализации отходов (Net NP), который рассчитывают по разности между его общим (NP) и кислотным (AP) потенциалом нейтрализации. Различные модификации этого метода (Лопакко К. А., Дункан Д., Бруинстейн А., Фергюсон К. Д. и др.) используют преимущественно для анализа вскрышных и вмещающих пород.

В Российской Федерации нормативной основой оценки влияния отходов на окружающую среду являются Санитарные правила 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<sub>Е</sub>), который характеризует возможное отрицательное влияние на условия жизни и здоровье человека отхода в результате миграции его компонентов в грунтовые и поверхностные воды. Этот показатель рассчитывают по сумме отношения концентрации ПОЭ в водных экстрактах из исследуемых отходов к предельно допустимой концентрации этих элементов для вод различного назначения. Класс водно-миграционной опасности определяют следующим образом: при ОВМП<sub>Е</sub> > 3-10 ед. отходы относятся к малоопасным (IV класс опасности); при ОВМП<sub>Е</sub> > 10-50 ед. – умеренно-опасные (III класс опасности); при ОВМП<sub>Е</sub> > 50-100 ед. – высоко-опасные (II класс опасности); при ОВМП<sub>Е</sub> > 100 ед. – чрезвычайно-опасные (I класс опасности);

Показано, 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. 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<sub>Е</sub>).

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.

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

В качестве объектов исследования были выбраны 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. Отходы добычи углей отбирали в соответствии с ГОСТ 9815 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб». Отходы сжигания углей отбирали в соответствии с «Методическими указаниями по отбору проб и расчету компонентного состава золошлаковых отходов тепловых электростанций и котельных». Для аналитических работ пробы отходов измельчали до крупности менее 200 мкм, а для целей определения макро- и микроэлементов – до состояния пудры.

Для характеристики твердых отходов добычи и сжигания углей определяли в них массовую долю аналитической влаги путем высушивания навески пробы отходов в сушильном шкафу на воздухе при температуре от 105 °С до 110 °С до постоянной массы. Содержание органического углерода ( $C^d$ ) в отходах определяли путем их «мягкого озоления» при температуре 500 °С до постоянной массы.

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

- сплавление аналитической пробы вскрышной породы, шлака или золы уноса с гидроксидом калия с последующим переводом расплава в раствор, в котором определяют содержание фтора (F) потенциметрическим методом с помощью фтор селективного электрода;

- 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-спектроскопии».

Определение таких элементов как: В, Ве, Са, Со, Сr, Fe, Mg, Mn, Мо, Ni, P, Pb, Sr, V, Zn в твердых 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).

Вскрышные породы месторождений КАБ (таблица 1) характеризуются различным содержанием влаги ( $W^a$ ), в диапазоне от 0,7 до 5,8 %. В отходах сжигания углей 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 %. Максимальное содержание органического углерода зафиксировано в золе уноса от сжигания углей местных котельных. Содержание органического углерода в отходах добычи углей не обнаружено.

Отходы добычи бурых углей месторождений Канско-Ачинского угольного бассейна характеризуются различным валовым содержанием макро- и микроэлементов. Полученные данные показывают, что 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.

Таблица 1 – Характеристика твердых отходов добычи и сжигания углей различных месторождений

Название	Отходы добычи углей КАБ			Отходы сжигания углей КАБ и Кузбасса		
	Месторождение №1	Месторождение №2	Месторождение №3	Золошлаковые отходы	Шлаки	Золы уноса
W <sup>a</sup> , %	3,1-5,8	2,2-5,4	0,7-4,9	0,02-1,6	0,3-1,7	0,06-2,4
C <sup>d</sup> , %	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,2-51,8	0,1-41,3	0,1-59,5
Элемент	Диапазон содержания элементов в пробах отходов на сухое состояние, г/т (ppm)					
As	4,6-12,6	2,0-14,8	2,2-10,6	1,3-3,9	0,9-8,2	4,8-28,2
B	24,8-36,8	19,3-28,4	н.п.о.	32,5-270,1	20,9-155,1	136,6-425,1
Be	1,0-2,2	1,4-2,6	0,5-3,1	0,4-4,5	1,0-3,1	1,3-3,4
Ca в %	0,12-2,25	0,42-2,78	0,17-5,38	1,73-24,98	0,79-2,96	1,21-24,07
Co	10,2-167,2	16,4-37,5	15,8-39,5	3,6-43,9	12,4-54,8	14,6-30,5
Cr	42,6-90,6	45,1-84,1	61,1-122,4	10,6-54,9	33,9-50,0	27,0-50,9
F	354,0-868,0	256,0-685,0	418,0-1405,0	23,0-382,0	101,0-381,0	147,0-967,0
Fe в %	0,58-4,16	1,84-4,53	0,35-6,59	1,86-12,48	2,08-5,06	2,27-9,30
Hg	0,010-0,062	0,009-0,035	0,014-0,135	0,001-0,026	0,015-0,043	0,004-0,293
Mg в %	0,02-0,09	0,05-0,09	0,09-1,71	0,22-2,01	0,23-1,02	0,50-2,26
Mn в %	0,01-0,09	0,03-0,20	0,01-0,13	0,02-0,39	0,01-0,04	0,01-0,37
Mo	н.п.о.	н.п.о.	2,0-3,2	1,8-3,6	3,0-7,1	5,4-7,3
Ni	26,9-188,1	18,5-104,1	20,0-105,1	8,6-65,0	8,7-48,5	31,5-82,1
P в %	0,02-0,32	0,06-0,11	0,06-0,09	0,01-0,08	0,01-0,24	0,01-0,13
Pb	31,6-67,0	39,6-56,0	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
S в %	0,01-1,29	0,01-0,07	0,01-0,08	0,11-0,95	0,11-1,14	0,19-1,52
Sr в %	0,01-0,03	0,02-0,03	0,01-0,04	0,05-0,48	0,04-0,10	0,03-0,22
V	69,0-138,6	71,8-126,2	84,4-161,4	11,5-79,8	32,9-95,9	41,0-87,9
Zn	27,4-149,3	69,7-145,8	63,2-218,1	10,1-53,6	33,6-58,8	36,6-75,1

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

Результаты исследований отходов сжигания углей различных месторождений показали, что макро- и микроэлементы перераспределяются неравномерно между золой и шлаком. Так, в золах уноса от сжигания углей отмечено наибольшее содержание мышьяка, бора, фтора, ртути, никеля, серы и цинка. Содержание этих элементов в шлаках значительно ниже. В то же время в шлаках от сжигания углей, по сравнению с золами уноса, отмечено высокое содержание кобальта, фосфора и ванадия. В золошлаковых отходах от сжигания углей отмечено высокое содержание бериллия, железа и стронция, по сравнению с золами уноса и шлаками от сжигания углей. Содержание таких элементов как кальций, магний и марганец в золах уноса и золошлаковых отходах от сжигания углей сопоставимы. В отходах сжигания углей не были обнаружены кадмий, свинец и селен.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментальных исследований по установлению влияния условий экстрагирования на суммарный выход водорастворимых веществ из твердых отходов добычи и сжигания углей и их состав.

Для исследований были использованы отходы добычи и сжигания углей различных месторождений (таблица 1). 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.

После каждого эксперимента определяли выход водорастворимых форм веществ по массе сухого остатка в чашке после выпаривания экстракта. Примеры результатов приведены в таблице 2 и на рисунке 1. В качестве объектов исследования в этих экспериментах использовались отходы сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна разных энергетических предприятий.

Таблица 2 –Результаты определения суммарного выхода водорастворимых веществ из отходов

№ пробы	Суммарный выход водорастворимых веществ, (%)			
	Опыт №1 Т:Ж=1:5	Опыт №2 Т:Ж=1:5	Опыт №3 Т:Ж=1:5	Опыт №4 Т:Ж=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  $t = 30$  °С, с периодическим перемешиванием и соотношением Т:Ж = 1:5.

Опыт №2 – четыре цикла последовательной экстракции одной пробы, при  $t = 70$  °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.

Приведенные на рисунке 1 результаты (опыт №1) 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 практически не изменяется или изменяется весьма незначительно. Опыт №2 показал, что повышение температуры не приводит к увеличению выхода водорастворимых веществ из отходов, так как для определенного вида проб при нагревании происходят процессы, приводящие к изменению агрегатного состояния отхода (например, образование коллоида), что существенно препятствует процедурам фильтрования, выпаривания, и заметно влияет на выход водорастворимых веществ. Результаты опыта №3 показывают влияние постоянного перемешивания суспензии на прирост выхода водорастворимых веществ. При этом каждый цикл экстракции проводили при меньшем времени (30 минут), по сравнению с опытом №1. Отмечено, что как на каждом отдельном цикле, так и после десяти циклов последовательной экстракции применение постоянного перемешивания приводит к увеличению суммарного выхода водорастворимых веществ по сравнению с результатами опыта №1. По результатам опыта №4 показано, что после одного цикла экстракции (соотношение Т:Ж=1:50) выход водорастворимых веществ практически

эквивалентен суммарному выходу после десяти циклов последовательных экстракций, при соотношении Т:Ж, равном 1:5 (опыт №3). Дальнейшее экстрагирование проб приводит к незначительному приросту выхода водорастворимых веществ.

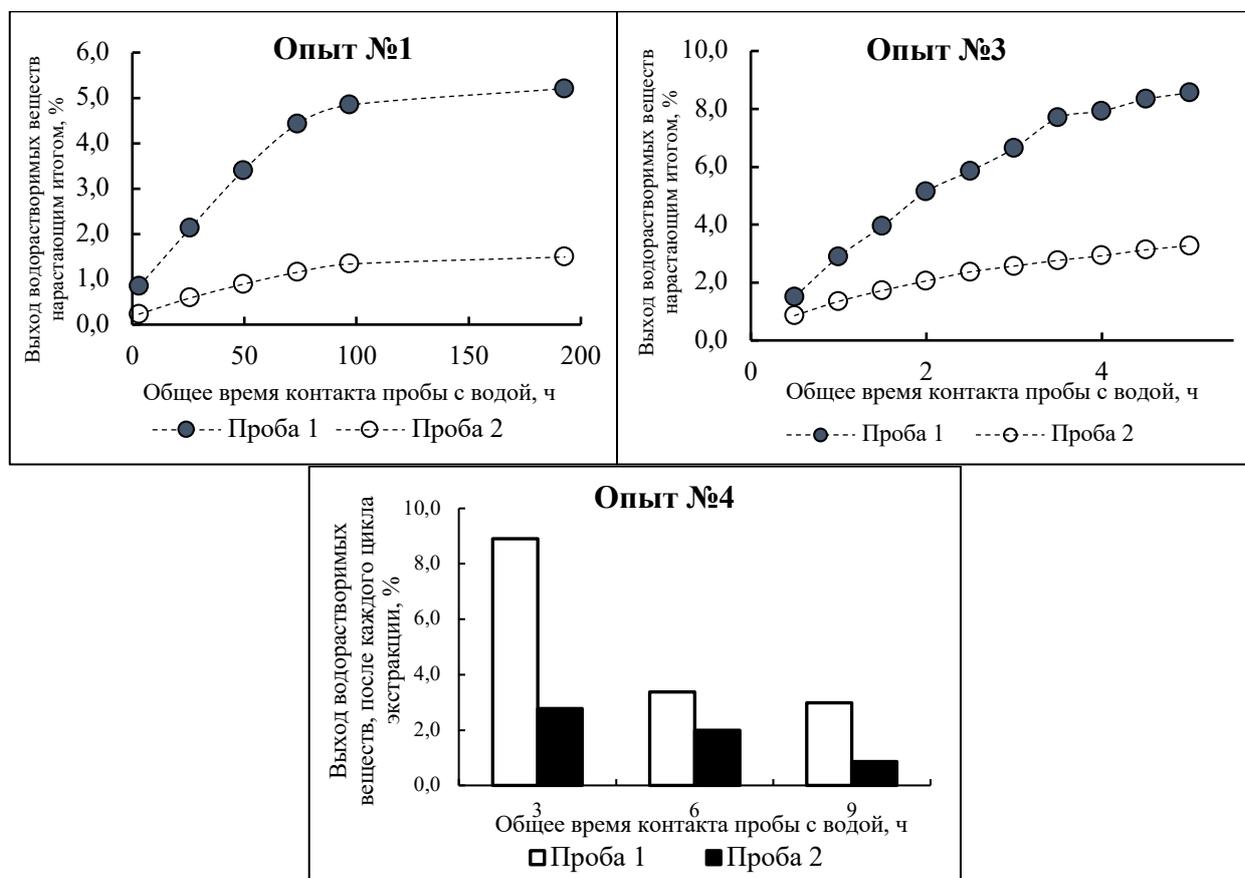


Рисунок 1 - Выход водорастворимых веществ из отходов при разных условиях водной экстракции

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показывают, что условиями экстрагирования, обеспечивающими 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.

Для установления влияния соотношения твердой и жидкой фазы на степень извлечения водорастворимых форм элементов из отходов были проведены дополнительные экспериментальные исследования. Для этого исследования были использованы отходы сжигания бурого угля месторождения Дальнего Востока – золошлаковые отходы (ЗШО) и зола уноса (ЗУ), а также вскрышная порода этого же месторождения. На рисунке 2

представлены результаты определения содержания водорастворимых форм элементов в растворах, полученных из этих отходов при однократном экстрагировании при соотношении твердой пробы к жидкости 1:5 и 1:50.

Результаты (таблица 3) показали, что при соотношении Т:Ж, равном 1:50, выход водорастворимых веществ из твердых отходов существенно выше, чем при соотношении 1:5. При этом выход водорастворимых веществ из отходов сжигания углей значительно выше, чем из отходов добычи углей.

Таблица 3 – Выход водорастворимых веществ из твердых отходов добычи и сжигания углей в зависимости от соотношения Т:Ж

Проба	Соотношение Т:Ж	Выход водорастворимых веществ, %
Вскрышная порода	1:5	0,08
	1:50	0,12
ЗШО	1:5	0,35
	1:50	0,61
ЗУ	1:5	3,39
	1:50	8,31

Приведенные на рисунке 2 результаты показывают, что экстрагирование из вскрышной породы при соотношении Т:Ж=1:50 (по сравнению с соотношением Т:Ж=1:5) приводит к увеличению степени извлечения 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 (от их общего содержания в отходах). 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 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.

На основании полученных результатов разработана Методика определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов в отходах добычи и сжигания углей. Для проведения испытаний соотношение отхода и деионизированной воды (или воды для лабораторного анализа 2-ой степени чистоты) составляет 1:50, экстракцию проводят в течение трех часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании.

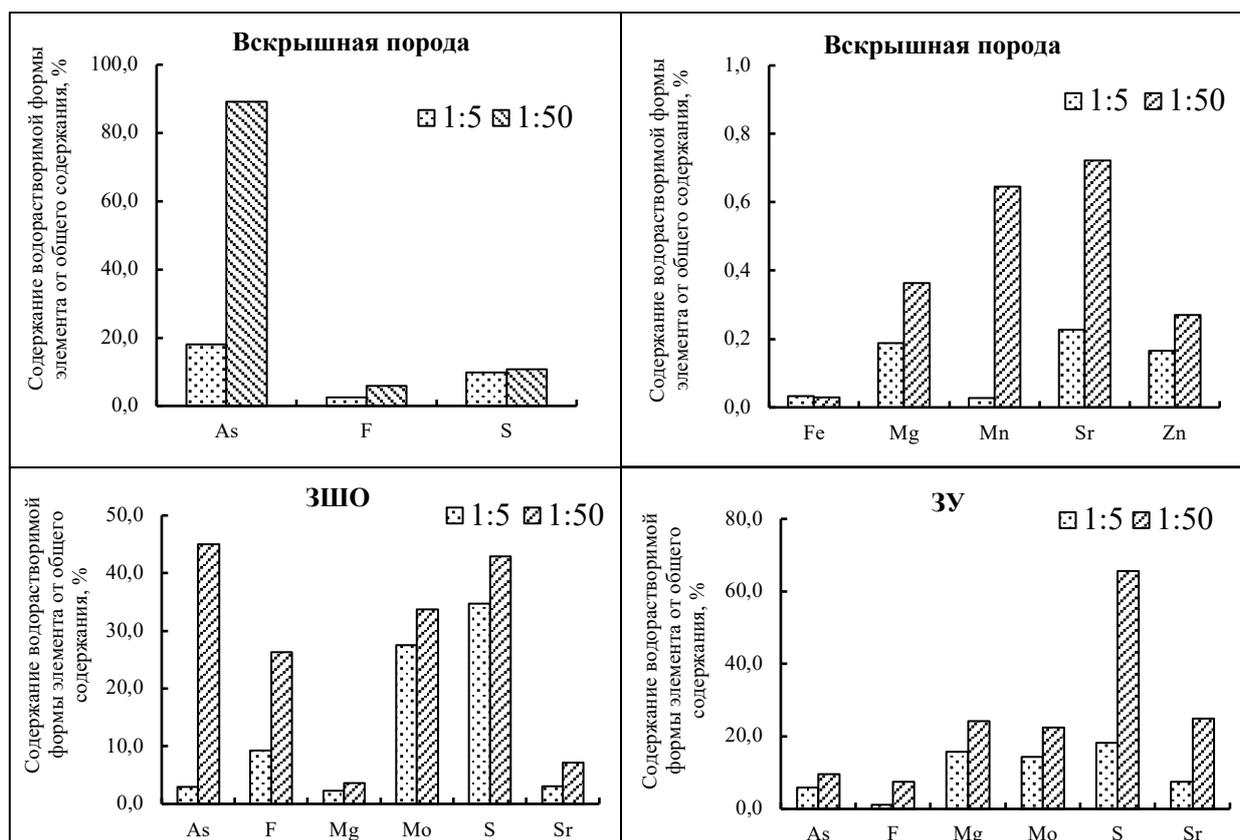


Рисунок 2 – Содержание водорастворимых форм элементов в отходах добычи и сжигания углей при различных соотношениях Т:Ж (1:5 и 1:50)

В четвертой главе представлены результаты определения выхода водорастворимых веществ, а также содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов (%) от их общего (валового) содержания в отходах добычи и сжигания углей различных месторождений, полученные с использованием разработанной методики (таблица 4).

Приведенные в таблице 4 данные показывают, 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. Золоуноса, шлаки и золошлаковые отходы от сжигания углей различных месторождений характеризуются достаточно высоким показателем рН водных экстрактов (7,1-12,0 ед. рН).

При исследовании отходов добычи углей 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 различных месторождений находится в диапазоне от 0,1 до 5,0 %, а из зол уноса от 0,8 до 12,3 %.

Таблица 4 – Выход и состав водорастворимых форм макро- и микроэлементов в отходах добычи и сжигания углей

Название	Отходы добычи углей КАБ			Отходы сжигания углей КАБ и Кузбасса		
	Месторождение №1	Месторождение №2	Месторождение №3	Золошлаковые отходы	Шлаки	Золы уноса
рН водной вытяжки	6,7-8,9	7,4-8,4	6,7-7,6	8,5-12,0	7,1-11,0	9,5-12,0
Выход водорастворимых веществ, %	0,1-1,3	0,3-0,5	0,1-0,4	0,1-5,0	0,2-2,4	0,8-12,3
Элемент	Диапазон содержаний водорастворимой формы элемента, (%) от его общего (валового) содержания в отходах					
As	0,6-0,7	1,3-3,5	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	5,2-13,3
B	2,4-21,8	4,2-28,5	н.п.о.	0,6-1,1	н.п.о.	5,4-6,2
Be	н.п.о.	н.п.о.	0,3-0,9	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Ca	1,8-13,7	1,8-6,5	0,5-11,2	0,3-28,2	3,1-33,7	5,8-21,4
Co	н.п.о.	н.п.о.	0,1-2,3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Cr	н.п.о.	н.п.о.	0,04-0,70	0,3-1,4	н.п.о.	0,8-1,1
F	2,4-8,1	1,3-3,7	0,5-6,0	1,3-32,0	1,3-5,0	11,1-30,3
Fe	0,01-0,16	0,06-0,25	0,03-0,60	0,001-0,16	0,002-0,01	0,005-0,09
Mg	4,7-53,2	4,7-17,3	0,5-4,9	0,1-3,0	0,2-3,6	0,1-4,9
Mn	0,01-4,11	0,11-1,21	0,05-0,60	0,003-0,16	0,03-0,07	0,06-0,15
Mo	н.п.о.	н.п.о.	2,6-20,9	н.п.о.	н.п.о.	15,8-22,0
Ni	0,2-1,8	0,4-0,5	0,1-1,4	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
P	0,2-1,3	0,2-1,0	0,4-1,2	0,03-0,2	0,1-1,2	0,1-0,4
S	7,3-33,0	3,7-14,8	3,0-44,5	1,4-24,8	7,7-18,8	11,2-29,3
Sr	1,0-12,5	0,5-3,7	1,1-5,5	0,2-21,8	1,6-29,3	4,9-12,3
V	0,1-0,7	0,1-1,4	0,1-2,8	0,2-1,6	0,4-2,2	0,1-4,0
Zn	1,1-2,9	0,9-2,4	0,3-6,2	5,3-16,5	1,3-6,6	1,2-9,8

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

Для разных угольных месторождений КАБ содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов из вскрышных и вмещающих пород различны. Содержание водорастворимых форм таких элементов как фтор, магний, марганец и стронций в отходах добычи углей месторождения №1 существенно выше, чем во вскрышных породах 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.

В золах уноса ТЭЦ, ГРЭС, котельных и ВНУ отмечены высокие содержания водорастворимых форм мышьяка, бора, молибдена, ванадия и серы, а в шлаках от сжигания углей наблюдается высокая мобильность таких элементов как кальций, фосфор и стронций. 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 %. 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 сжигания углей значительно ниже.

В соответствии с Санитарными правилами СП 2.1.7.1386-03, для оценки водно-миграционной опасности твердых отходов добычи и сжигания углей рассчитан ориентировочный водно-миграционный показатель – ОВМП (рисунки 3, 4). Для расчета этого показателя использованы результаты определения концентраций потенциально опасных элементов в водных экстрактах из исследуемых твердых отходов добычи и сжигания углей (таблица 5), а также предельно допустимые концентрации этих элементов для вод рыбохозяйственного назначения (пресные водоемы).

Таблица 5 – Концентрация элементов в водных экстрактах из твердых отходов добычи и сжигания углей

Элем ент	ПДК*, мг/дм <sup>3</sup>	Отходы добычи углей КАБ			Отходы сжигания углей КАБ и Кузбасса		
		Месторождение №1	Месторождение №2	Месторождение №3	Золошлаковые отходы	Шлак	Золы уноса
Диапазон концентрации водорастворимого элемента в водных экстрактах, мг/дм <sup>3</sup>							
As	0,05	н.п.о.	0,001-0,003	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
B	0,5	0,01-0,10	0,02-0,12	н.п.о.	0,03-0,05	н.п.о.	0,45-0,50
Ba	0,74	0,008-0,16	0,013-0,04	0,006-0,3	0,02-0,63	0,03-0,6	0,06-17
Be	0,0003	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Ca	180,0	1,9-26,0	2,2-11,0	1,8-14,8	10,5-322,3	17,6- 100,0	31,1-1010,0
Co	0,01	н.п.о.	н.п.о.	0,0003-0,012	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Cr	0,02	н.п.о.	н.п.о.	0,001-0,02	0,002-0,004	н.п.о.	н.п.о.
F	0,75	0,2-0,79	0,13-0,42	0,06-1,01	0,09-0,33	0,10-0,24	0,28-2,8
Fe	0,1	0,04-1,04	0,4-1,9	0,3-4,2	0,01-3,00	0,02-0,05	0,03-1,6
Hg	0,00001	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Mg	40,0	0,4-5,3	0,7-1,6	0,9-4,4	0,25-1,29	0,19-2,3	0,07-5,0
Mn	0,01	0,002-0,28	0,01-0,18	0,001-0,1	0,001-0,12	0,001- 0,002	0,002-0,10
Mo	0,001	н.п.о.	н.п.о.	0,001-0,01	0,003-0,005	н.п.о.	0,006-0,03
Ni	0,01	0,007-0,03	0,003-0,01	0,001-0,02	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Pb	0,006	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
S	10,0	0,2-35,8	0,1-1,0	0,1-4,2	0,6-47,2	2,4-42,0	5,1-56,3
Sr	0,4	0,02-0,52	0,02-0,08	0,03-0,18	0,08-20,7	0,14-5,35	0,33-4,9
V	0,001	0,001-0,009	0,002-0,03	0,002-0,09	0,001-0,007	0,007- 0,03	0,001-0,07
Zn	0,01	0,01-0,03	0,02-0,03	0,01-0,16	0,01-0,07	0,01-0,05	0,02-0,11

Примечание: н.п.о. – ниже предела определения  
 \*- Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 года N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения»

По показателю ориентировочного водно-миграционного показателя (ОВМП<sub>Е</sub>), все исследованные отходы добычи углей (рисунок 3) различных месторождений КАБ относятся к IV классу (малоопасные), т.к. их ОВМП<sub>Е</sub> меньше 10. Для месторождений №1 и

№2 показатель ориентировочного водно-миграционного показателя находится в диапазоне от 0,6 до 3,9 ед., а для месторождения №3 – от 1,1 до 8,4 ед.

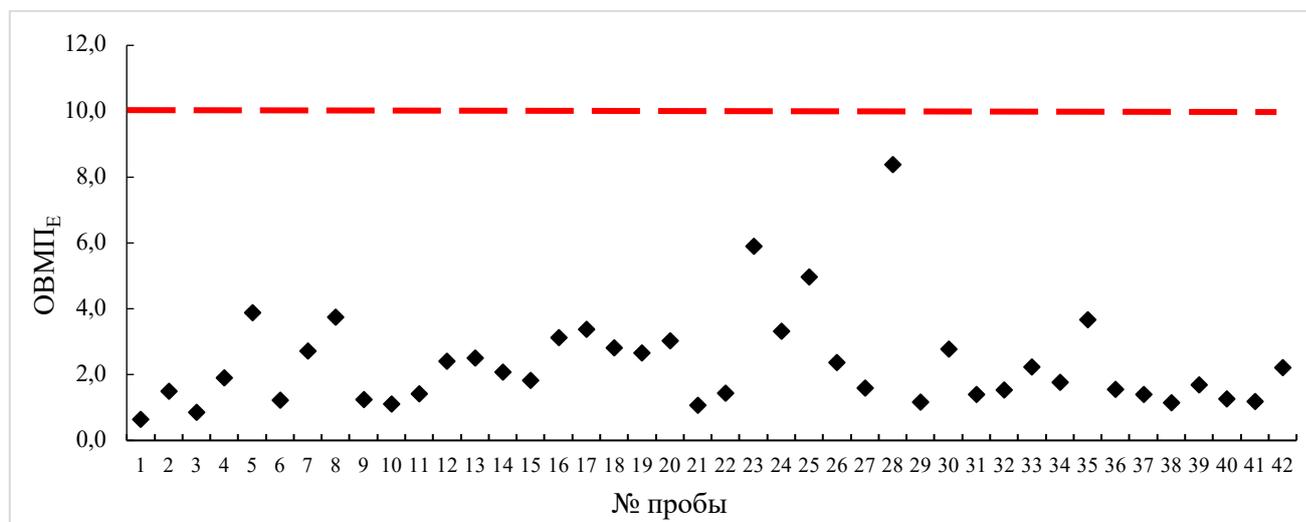


Рисунок 3 – Ориентировочный водно-миграционный показатель для твердых отходов добычи углей различных месторождений КАБ в соответствии с СП 2.1.7.1386-03 (пунктирная линия соответствует пределу показателя ОВМПЕ для IV класса опасности отходов)

В водорастворимых веществах из отходов сжигания углей (рисунок 4) показатель ОВМПЕ золошлаковых отходов и шлаков от сжигания углей различных месторождений составляет от 1,0 до 5,3 ед., что определяет их IV класс опасности (малоопасные). Золонос от сжигания углей также относятся к IV классу опасности по показателю ОВМПЕ (2,3 – 8,7 ед.). Однако, значение ОВМПЕ для пробы золы уноса №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 ОВМПЕ более 10 относятся к III классу опасности (умеренно опасные).

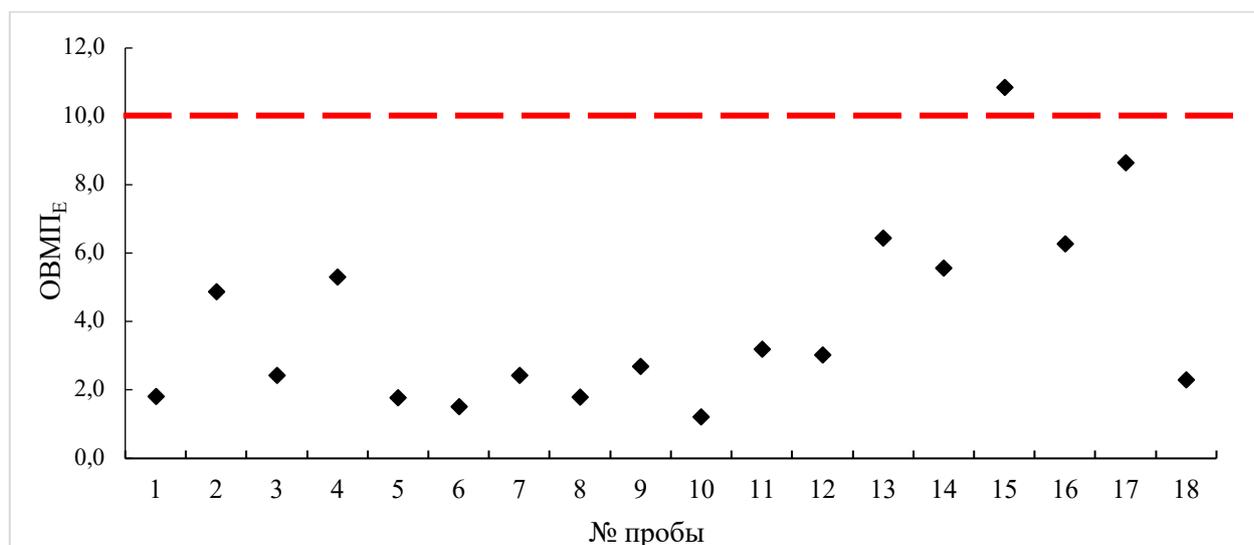


Рисунок 4 – Ориентировочный водно-миграционный показатель для твердых отходов сжигания углей в соответствии с СП 2.1.7.1386-03 (пунктирная линия соответствует пределу показателя ОВМПЕ для IV класса опасности отходов)

Помимо показателя ОВМПЕ, 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. Приоритетными загрязнителями во вскрышных и вмещающих породах различных месторождений КАБ являются водорастворимые формы железа (Fe), ванадия (V), точечно марганца (Mn), цинка (Zn) и молибдена (Mo). Аналогичные расчеты для отходов сжигания углей показали, что приоритетными загрязнителями в таких отходах являются водорастворимые формы ванадия (V), молибдена (Mo), стронция (Sr), точечно железа (Fe), марганца (Mn), цинка (Zn) и кальция (Ca).

**В пятой главе** приведены основные результаты экспериментальных исследований, направленных на разработку методики оценки риска образования кислых дренажных вод из твердых отходов добычи и сжигания углей.

Необходимость определения рисков образования отходами кислых дренажных вод связана не только с негативным воздействием кислых вод на окружающую среду и технологическое оборудование, но и значительным влиянием показателя pH водной среды на подвижность макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей. В качестве основы разрабатываемой методики определения риска дренажа кислых вод из отходов использован принцип определения потенциала нейтрализации отходов (метод статического теста A. Sobek (ABA)). 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. В самом общем виде показатель Net NP позволяет классифицировать потенциальную способность щелочеобразующих элементов отходов полностью или частично нейтрализовать кислоту, образующуюся при взаимодействии отходов с влагой.

Анализ зарубежного опыта определения потенциала нейтрализации по методу A. Sobek, а также опробование его в ходе реализации настоящей работы показали ряд недостатков, снижающих точность и селективность определения потенциала нейтрализации для отходов разного состава и происхождения. Поэтому при разработке методики были внесены значительные изменения и уточнения в метод A. Sobek. Одним из существенных недостатков этого метода является то, что он распространяется только на вскрышные и вмещающие отходы. В настоящей работе в качестве объектов также были исследованы различные по составу отходы сжигания углей. При разработке методики для расширения области распространения и повышения точности оценки рисков образования

кислых вод порядок испытаний проб отходов был существенно переработан и дополнен по сравнению с методом A. Sobek, а также предложены дополнительные рекомендации по расчету потенциалов нейтрализации и форме предоставления данных.

Методика включает в себя следующие операции: определение рН «пасты» и проведение теста на «шипение» с учетом особенностей отходов сжигания углей; подготовка анализируемых растворов; обработка пробы отхода кислотой, объем которой выбран с учетом теста на «шипение»; потенциметрическое титрование полученной суспензии до рН равной 7; расчет общего (NP) и кислотного (AP) потенциала нейтрализации; определение потенциала нейтрализации отхода (Net NP).

Значение потенциала нейтрализации предложено рассчитывать в тоннах эквивалента кальция ( $\text{Ca}^{+2}$ ) на 1000 тонн отхода (по сравнению с расчетом в тоннах эквивалента  $\text{CaCO}_3$  на 1000 тонн отхода в методе A. Sobek). Пересчет потенциала нейтрализации на ион  $\text{Ca}^{+2}$  исключает ошибку, связанную с условным предположением, что и все анионы в солях имеют одинаковую природу. Такой расчет упрощает разбиение диапазона полученных значений потенциала нейтрализации на поддиапазоны при дифференцировании отходов по рискам (таблица 6).

Таблица 6 – Оценка степени риска дренажа кислых вод

Значение потенциала нейтрализации в т эквивалент кальция ( $\text{Ca}^{+2}$ ) 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 $\text{NP}/\text{AP} < 1$ : риск дренажа кислых стоков - при $1 < \text{NP}/\text{AP} < 3$ : зона неопределенности* - при $\text{NP}/\text{AP} > 3$ : незначительный риск дренажа кислых стоков
Более (+8) до (+40)	Отсутствие риска дренажа кислых стоков
Более (+40)	Риск дренажа щелочных стоков

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

На рисунке 5 показаны результаты испытаний твердых отходов добычи углей различных месторождений КАБ, а также дана оценка рисков образования кислотных дренажных вод из отходов.

Анализ и интерпретация результатов определения потенциала нейтрализации отходов, в том числе на основе зарубежного опыта, показал: если величина Net NP составляет менее (-8), это 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 величина Net NP составляет более (+8) – это указывает на то, что образующиеся кислоты полностью нейтрализуются щелочными компонентами и риск образования кислых стоков полностью отсутствует.

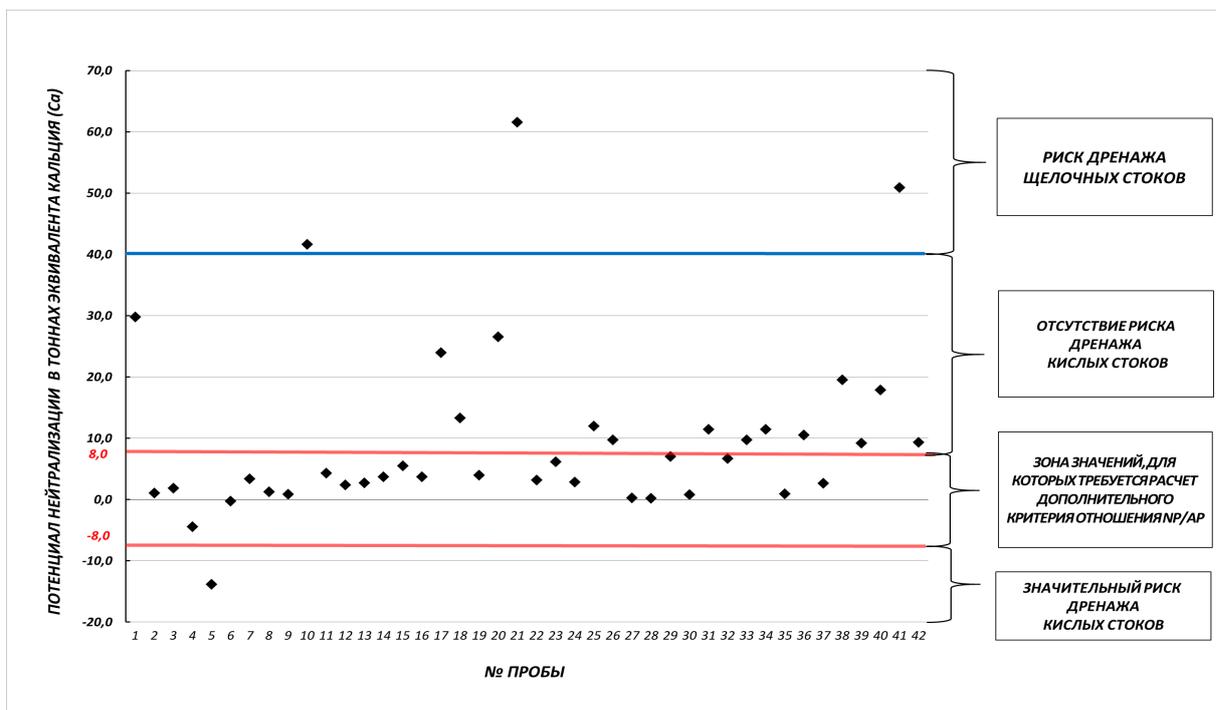


Рисунок 5 – Оценка рисков образования кислых стоков из отходов добычи углей различных месторождений КАБ

Данные, приведенные на рисунке 5, показывают, что отходы добычи углей характеризуются различной степенью риска образования кислых дренажных вод. Вскрышная порода №5 имеет наибольший риск кислотного дренажа (значительный риск). 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) которых находится в диапазоне от (-8) до (+8), более подробно показаны на рисунке 6. 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).

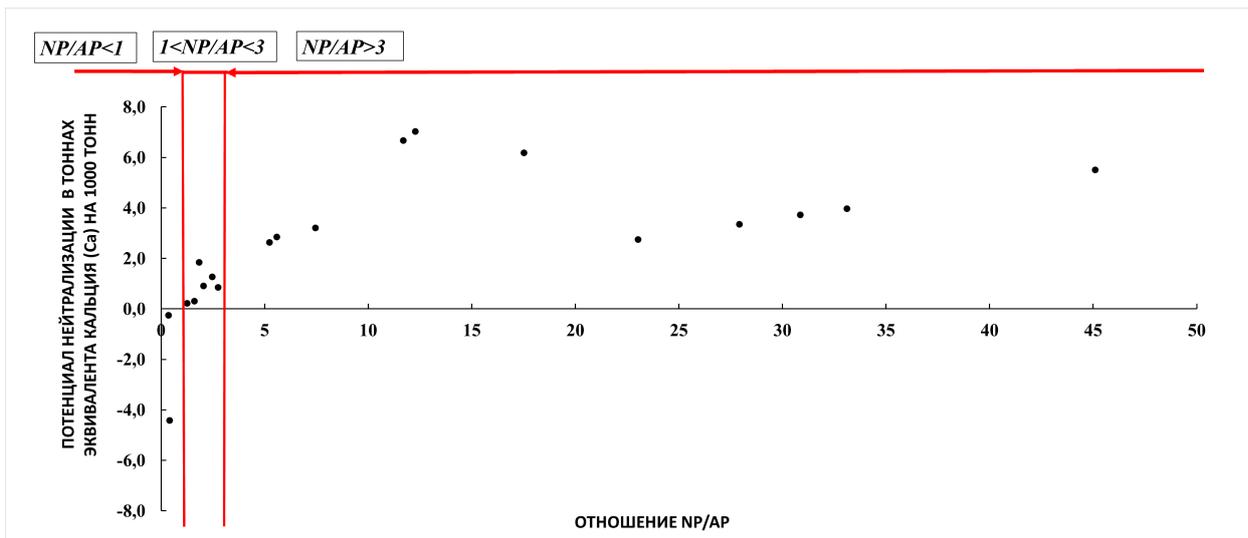


Рисунок 6 – Оценка рисков образования кислых стоков из отходов добычи углей, в которых Net NP находится в диапазоне значений от (-8) до (+8)

На рисунке 7 показаны результаты испытаний твердых отходов сжигания углей, а также дана оценка рисков образования кислотных дренажных вод из отходов. Показано, что практически все отходы сжигания углей характеризуются отсутствием риска кислотного дренажа, в отличие от отходов добычи углей. Исключение составляют некоторые пробы отходов, значения потенциала нейтрализации которых находятся ниже (+8,0) (рисунок 8). Такие отходы в целом характеризуются незначительным риском образования кислотного дренажа, так как их отношение (NP/AP) более 1.

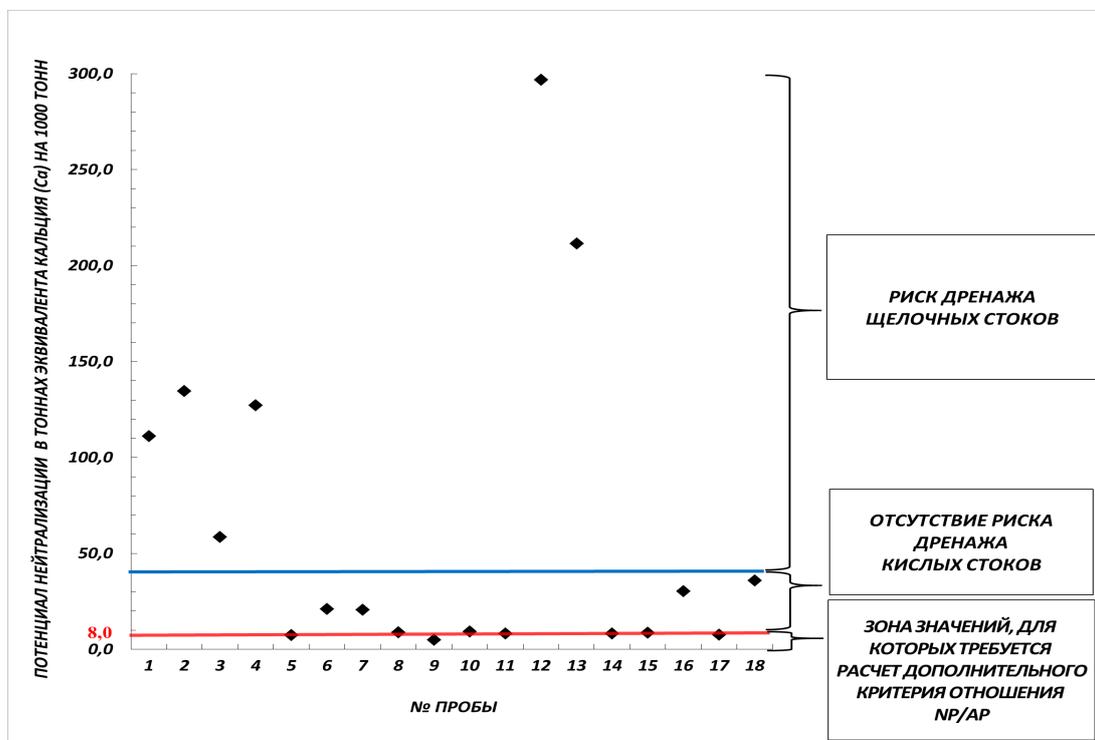


Рисунок 7 – Оценка рисков образования кислых стоков из отходов сжигания углей

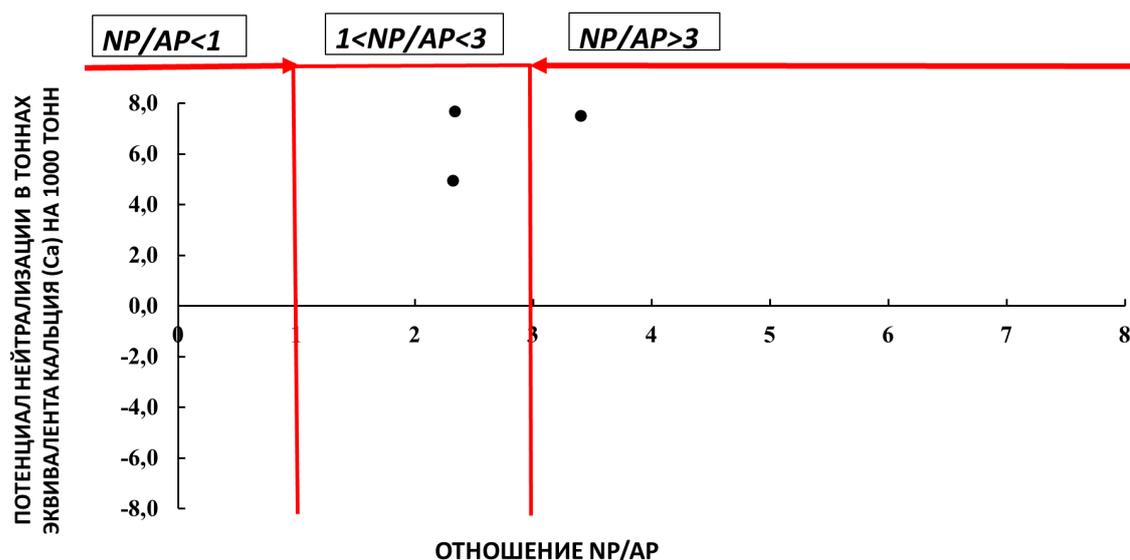


Рисунок 8 – Оценка рисков образования кислых стоков из отходов сжигания углей, в которых Net NP находится в диапазоне значений от (-8) до (+8)

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. Например, оценивать сумму содержаний элементов в общей массе всех водорастворимых форм, создающих основность дренажных вод (Ca, Ba, Mg, Fe, Zn и др.) и их кислотность (P, S и др.). Окончательное решение о рисках образования кислых стоков должно быть основано на анализе всей совокупности характеристик этих отходов.

Для определения влияния pH среды экстрагирующего раствора на состав растворимых форм потенциально опасных элементов в твердых отходах были проведены дополнительные экспериментальные исследования. Для эксперимента были взяты две пробы вскрышных пород месторождения №1, для которых при определении потенциала нейтрализации отходов установлен наибольший риск кислотного дренажа (пробы №4 и №5). Определение выхода и состава растворимых форм элементов в отходах проводилось с использованием разработанной Методики определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов в отходах добычи и сжигания углей (глава 3). В качестве экстрагирующей жидкости использовали 0,005N раствор кислоты (pH=2,4). Показано, что использование водного раствора 0,005N кислоты приводит к увеличению суммарного выхода растворимых веществ из вскрышных пород в 2 раза, по сравнению с результатами экстрагирования отходов с деионизированной водой (глава 4).

На рисунке 9 представлены сравнительные результаты определения концентрации элементов в растворах в условиях экстрагирования отходов в водной и кислой среде (0,005N кислота).

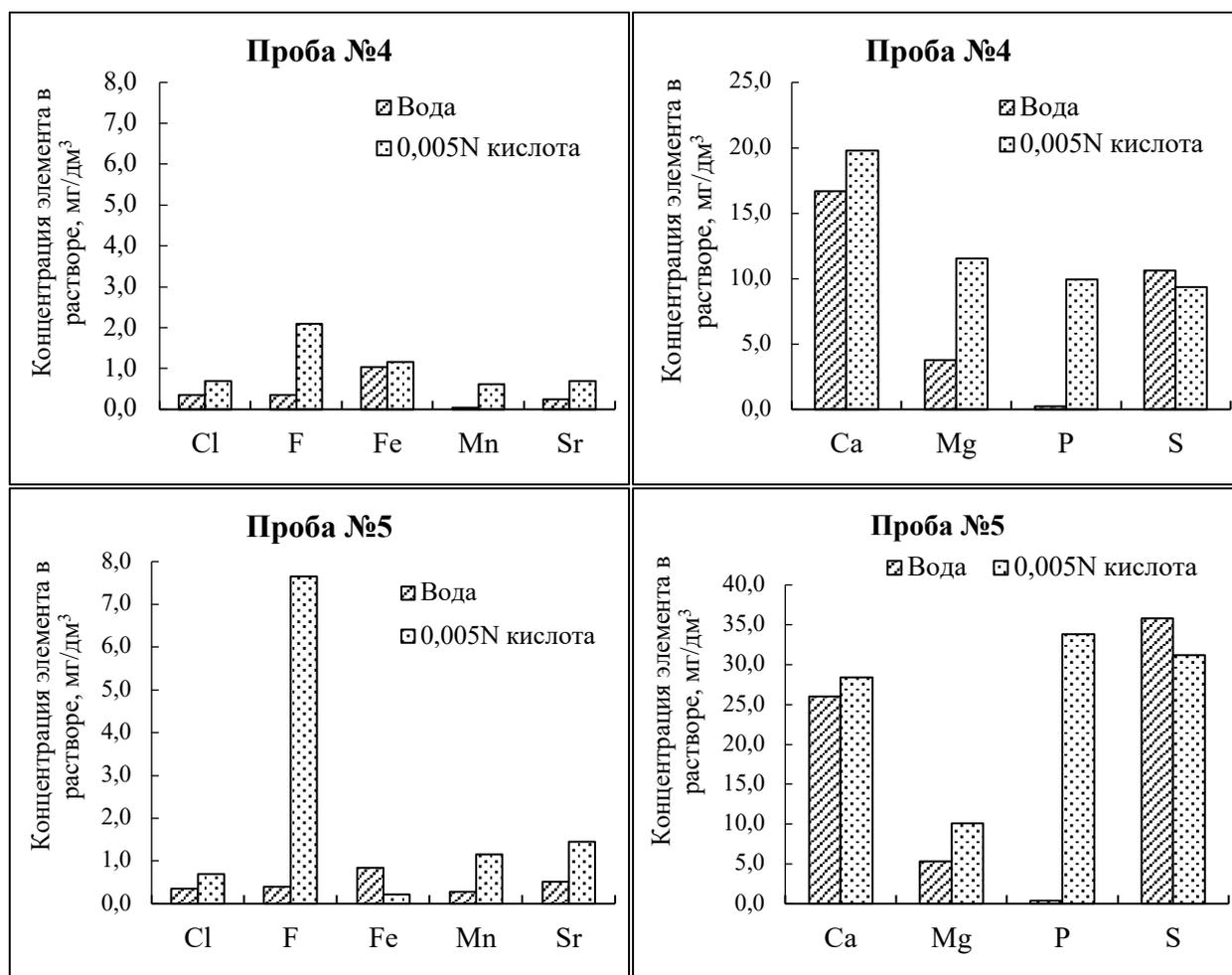


Рисунок 9 – Концентрация элементов в растворах в зависимости от используемой жидкости для экстрагирования отходов

В большинстве случаев концентрация элементов в растворах, полученных при использовании 0,005N кислоты выше, чем в водных растворах. При этом отмечено в разной степени 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 и водном экстрактах 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 pH водной среды, так как последнее существенно влияет на подвижность этих элементов.

**В шестой главе** представлены рекомендации по порядку опробования твердых отходов добычи и сжигания углей в части оценки их водно-миграционной опасности при размещении и использовании.

В результате проведенных в настоящей работе исследований предложена принципиальная схема определения потенциально опасных макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей (рисунок 10).

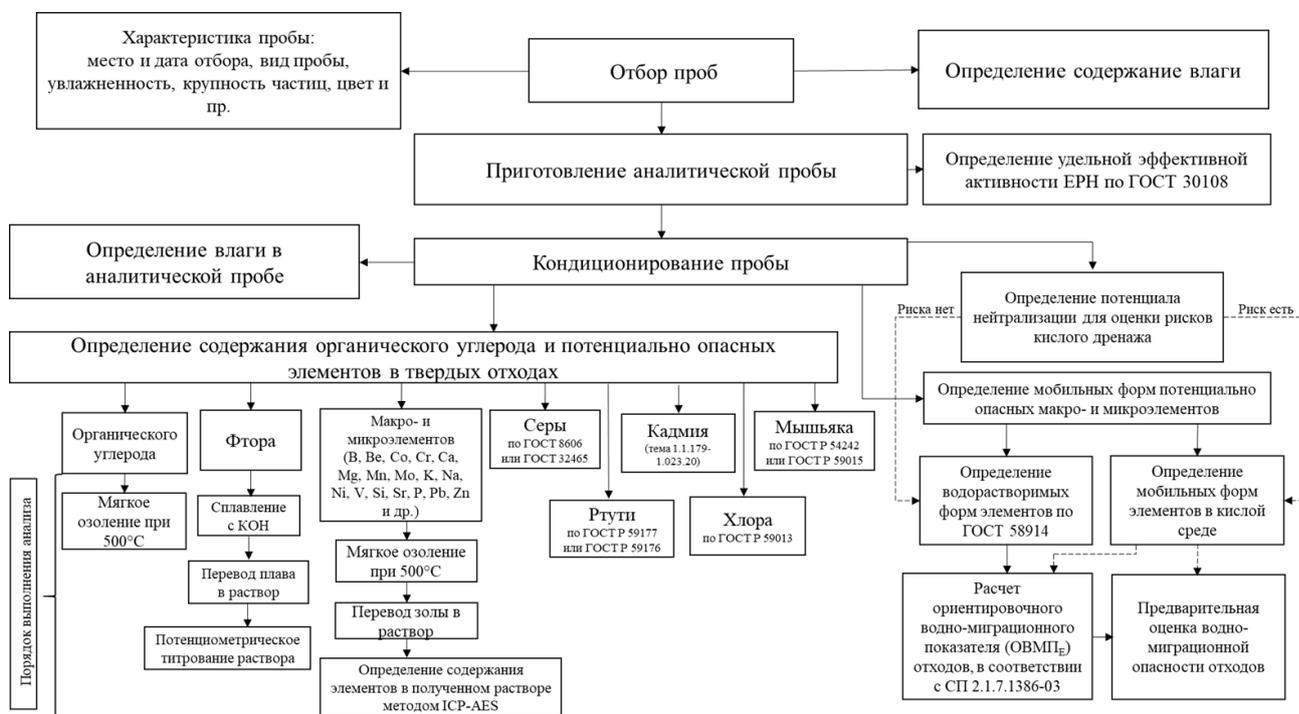


Рисунок 10 – Принципиальная схема определения потенциально опасных макро- и микроэлементов в твердых отходах добычи и сжигания углей для оценки их водно-миграционной опасности при размещении и использовании

Полученные по предложенной схеме результаты определения концентрации водорастворимых форм потенциально опасных элементов используют для расчета ориентировочного водно-миграционного показателя (ОВМП<sub>Е</sub>) 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 pH среды. Для определения водорастворимых форм потенциально опасных элементов в отходах добычи и сжигания углей на основании полученных в настоящей работе результатов разработан национальный стандарт 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.

### **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<sub>Е</sub> 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<sub>Е</sub> 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 ( $\text{Ca}^{+2}$ ) на 1000 тонн отхода (по сравнению с расчетом в тоннах эквивалента  $\text{CaCO}_3$  на 1000 тонн отхода в методе A. 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<sub>Е</sub>) в соответствии с СП 2.1.7.1386-03 и для оценки риска дренажа кислых стоков.

**Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

*В изданиях, входящих в перечень ВАК:*

1. 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.

2. 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. - М.: Издательство «Горная книга»

3. 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. Ч. 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. -М.: Издательство «Горная книга»

4. 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.

5. 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. Ч. 4. Критерии оценки рисков дренажа кислых стоков при складировании и использовании отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2021. — № 4. — С. 69-84. - М.: Издательство «Горная книга»

*В прочих изданиях:*

6. Гущина Т.О. Комплексное использование углей Забайкальского края // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов: XVII Междунар. науч.-практ. конф.: сб. ст. [в 3ч.]. – Чита: ЗабГУ, 2017– с. 41-45.

7. Сидорова Г. П., Якимов А. А., Овчаренко Н. В., Гущина Т. О. Микроэлементный состав бурых углей Забайкалья // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов: XVIII Междунар. науч.-практ. конф.: сб. ст. [в 3ч.]. – Чита: ЗабГУ, 2018– с. 45-51.

8. 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.

9. 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». - Чита: ЗабГУ, 2020. – с. 100-107.