

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Дука Арина Александровна



СОВМЕСТНАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ УТИЛИЗАЦИЯ
УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Специальность 1.6.21. Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Пашкевич М.А.

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И КЛЮЧЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С УГЛЕСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ.....	13
1.1 Источники образования отходов обогащения угля	13
1.2 Источники образования золошлаковых отходов	23
1.3 Особенности состава и свойств отходов обогащения угля	32
1.4 Особенности состава и свойств золошлаковых отходов	36
1.5 Оценка применимости существующих способов утилизации отходов обогащения угля	41
1.5.1 Потенциал использования в производстве строительных материалов	41
1.5.2 Потенциал использования при рекультивации нарушенных земель.....	44
1.5.3 Потенциал использования в качестве компонента твердых композиционных топлив	46
1.6 Оценка применимости существующих способов утилизации золошлаковых отходов	58
1.6.1 Потенциал использования в дорожном строительстве	59
1.6.2 Потенциал использования в производстве строительных материалов	60
1.6.3 Потенциал использования при рекультивации нарушенных земель.....	62
1.6.4 Потенциал использования в качестве компонента твердых композиционных топлив	63
1.7 Выводы к главе 1	67
ГЛАВА 2 ОЦЕНКА НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КОМПОНЕНТЫ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ОТ ОБЪЕКТОВ РАЗМЕЩЕНИЯ УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ	69
2.1 Воздействие объектов размещения углесодержащих отходов на водные объекты.....	69
2.2 Воздействие объектов размещения углесодержащих отходов на атмосферный воздух.....	72

2.3 Воздействие объектов размещения углесодержащих отходов на почвенно-растительный покров	76
2.4 Оценка степени воздействия объектов размещения углесодержащих отходов на природные компоненты	81
2.5 Определение величины воздействия пыли на растительный покров в лабораторных условиях	92
2.5.1 Характеристика пыли, полученной из отходов обогащения угля	93
2.5.2 Проведение вегетационного опыта	95
2.5.3 Определение величины пылеосаждения.....	97
2.5.4 Определение всхожести семян и морфологических изменений растений	98
2.5.5 Определение содержания фотосинтетических пигментов	101
2.5.6 Определение элементного состава почвенных и растительных образцов...	106
2.6 Выводы к главе 2	109
ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТОПЛИВ ИЗ УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	111
3.1 Оценка возможности использования углесодержащих отходов в качестве сырья для получения композиционных топлив	111
3.2 Установление активирующей способности карбонатов щелочных металлов на термическую деструкцию углесодержащих отходов	115
3.2.1 Термогравиметрический анализ	118
3.2.2 Исследование поверхности	121
3.2.3 Определение характеристик горения	122
3.2.4 Кинетический анализ	125
3.3 Оценка возможности использования отходов растительного сырья в качестве источника активирующей добавки.....	129
3.3.1 Определение характеристик отходов растительного сырья	130
3.3.2 Установление активности золы отходов растительного сырья на термическую деструкцию углесодержащих отходов.....	132

3.3.3 Оценка влияния золы отходов растительного сырья на снижение удельных выбросов оксидов азота и диоксида серы при термической переработке углесодержащих отходов	135
3.4 Разработка рецептуры композиционных топлив	140
3.4.1 Определение характеристик горения	140
3.4.2 Определение удельных выбросов кислых газов	145
3.6 Выводы к главе 3	150
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПОЗИЦИОННОГО ТОПЛИВА.....	151
4.1 Технологическая схема получения твердого композиционного топлива	151
4.2 Технические характеристики композиционного топлива	153
4.3 Эколого-экономическая оценка внедрения технологии	166
4.3.1 Расчет капитальных затрат.....	166
4.3.2 Расчет эксплуатационных затрат.....	168
4.3.3 Расчет снижения платы за размещение отходов.....	171
4.3.4 Расчет экономического эффекта.....	172
4.3.5 Расчет предотвращенного экологического ущерба	174
4.4 Выводы к главе 4	176
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	178
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	180
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения (использования) результатов	208
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение	210
ПРИЛОЖЕНИЕ В Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.....	211
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Атмохимические ореолы загрязнения	212
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Коэффициенты биоаккумуляции	213
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Профили потери массы.....	214
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж Удельные выбросы NO_x и SO_2 при сжигании топливных смесей.....	215

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Современная концепция устойчивого развития предполагает переход к ресурсосберегающим технологиям, сокращение образования отходов и вовлечение их в хозяйственный оборот. В Российской Федерации принят ряд стратегических документов, в том числе распоряжение Правительства от 14 июля 2021 г. №1912-р «Об утверждении целей и основных направлений устойчивого (в том числе зеленого) развития», где среди приоритетных целей указано повышение эффективности использования ресурсов и снижение негативного воздействия на окружающую среду.

Ключевым условием реализации поставленных целей является разработка теоретически и экспериментально обоснованных технологий переработки промышленных отходов, среди которых особое место занимают углесодержащие отходы, характеризующиеся значительными объемами накопления и высокой экологической опасностью. Углесодержащие отходы представлены двумя основными видами: отходами обогащения угля (ООУ), образующимися в процессе получения высококачественной угольной продукции, и золошлаковыми отходами (ЗШО), генерируемыми при сжигании угля на тепловых электростанциях и котельных.

Ежегодно в результате деятельности угольных обогатительных фабрик на территории Российской Федерации образуется более 60 млн тонн отходов. Объем образования золошлаковых отходов составляет 20 млн тонн в год. При этом уровень утилизации данных отходов остается крайне низким и не превышает 20%, а основной объем направляется на захоронение.

Объекты размещения углесодержащих отходов оказывают многокомпонентное негативное воздействие на окружающую среду. Под действием ветровой эрозии происходит пыление отвалов и хвостохранилищ, сопровождающееся переносом тонкодисперсных частиц на прилегающие территории и формированием атмохимических ореолов рассеяния. Осаждение углесодержащей пыли приводит к деградации почвенно-растительного покрова и

накоплению поллютантов в почвах и растительной массе. Фильтрация атмосферных осадков через тело техногенных образований сопровождается вымыванием загрязняющих веществ и их поступлением в водные объекты. Помимо этого, объекты размещения отходов занимают значительные земельные площади, изымаемые из хозяйственного оборота.

Таким образом, актуальность диссертационного исследования обусловлена необходимостью снижения негативного воздействия объектов размещения углесодержащих отходов на компоненты природной среды путем разработки научно обоснованного способа их утилизации, обеспечивающего вовлечение отходов в хозяйственный оборот.

Степень разработанности темы исследования

Значительный вклад в изучение проблемы накопления углесодержащих отходов и негативного воздействия на природную среду в зоне влияния объектов их размещения внесли работы таких отечественных ученых, как Н.Г. Валиев, В.Г. Михайлов, В.А. Андроханов, а также зарубежных исследователей J. Zhan, M. Karmis, F. Zhang.

Вопросам утилизации рассматриваемых видов отходов посвящено значительное количество научных работ. В исследованиях показана возможность использования углесодержащих отходов в различных отраслях промышленности (В.Д. Глуховский, L.F. Petrik, A.B. Колганов), в том числе в качестве топливных компонентов (В.И. Мурко, П.А. Стрижак, И.П. Сверчков). Тематика совместной термической переработки углесодержащего сырья и биомассы в последние годы привлекает внимание многих исследователей как в России, так и за рубежом (Г.С. Няшина, H. Zhu, Y. Qin).

Вместе с тем анализ научно-технической литературы показывает, что вопросы термической утилизации таких видов углесодержащих отходов, как отходы обогащения углей и золошлаковые отходы, совместно с отходами растительного сырья изучены недостаточно. Отсутствуют систематические данные об активирующем действии минеральных компонентов растительной золы на процессы окисления низкореакционного углерода, не в полной мере раскрыты

механизмы снижения эмиссии кислых газов при сжигании топлива. Это определяет необходимость проведения исследований по совместной утилизации рассматриваемых видов отходов с получением композиционных топлив для сокращения негативного воздействия на окружающую среду от объектов их накопления.

Объект исследования

Углесодержащие отходы, представленные отходами обогащения угля и золошлаковыми отходами.

Предмет исследования

Процессы термической утилизации углесодержащих отходов и отходов растительного сырья.

Цель работы – снижение негативного воздействия объектов размещения углесодержащих отходов на компоненты природной среды.

Идея работы – утилизацию углесодержащих отходов следует проводить путем их совместного пеллетирования с отходами растительного сырья, представленными отходами сельского хозяйства или деревообработки, с получением композиционных топлив для последующего сжигания на объектах топливно-энергетического комплекса.

Поставленная в диссертационном исследовании цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

1. Анализ и оценка существующих и перспективных технологий утилизации углесодержащих отходов, принятых в отечественной и зарубежной практике.

2. Оценка экологической обстановки, сложившейся под воздействием антропогенной нагрузки, в районах расположения объектов размещения углесодержащих отходов, включая установление в лабораторных условиях закономерностей изменения качества почвенно-растительного покрова под воздействием углесодержащей пыли.

3. Оценка возможности использования углесодержащих отходов и отходов растительного сырья в качестве компонентов композиционных топлив.

4. Исследование физико-химических процессов, лежащих в основе процесса совместного горения низкорекреационных углесодержащих отходов и растительной биомассы.

5. Разработка рецептуры твердых композиционных топлив из углесодержащих отходов и отходов растительного сырья на основе энергетических и экологических характеристик процесса их совместного сжигания, включая установление зависимости массы образования кислых газов в газообразных продуктах горения от компонентного состава топлив и температуры термической утилизации.

6. Разработка и экономическое обоснование технологии утилизации углесодержащих отходов совместно с отходами сельского хозяйства и деревообработки с получением композиционных топлив в виде пеллет.

Научная новизна работы:

1. Установлена обратная зависимость содержания фотосинтетических пигментов в газонных травах от величины пылевой нагрузки на почвенно-растительный покров, создаваемой объектами размещения углесодержащих отходов.

2. Выявлено активирующее действие карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, содержащихся в золе растительной биомассы, на процесс горения углесодержащих отходов и снижение эмиссии NO_x и SO_2 .

3. Определены оптимальные диапазоны температуры сжигания и соотношения компонентов композиционных топлив, полученных из углесодержащих отходов и отходов растительного сырья, обеспечивающие снижение удельных выбросов NO_x и SO_2 .

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту научной специальности 1.6.21. Геоэкология по пунктам:

17. Ресурсосбережение, санация и рекультивация земель, утилизация отходов производства и потребления, в том числе возникающих в результате добычи, обогащения и переработки полезных ископаемых, строительной, хозяйственной

деятельности и эксплуатации ЖКХ. Геоэкологическое обоснование безопасного размещения, хранения и захоронения токсичных, радиоактивных и других отходов;

24. Теория и методы геоэкологической оценки существующих и создаваемых технологий добычи и переработки полезных ископаемых природного и техногенного происхождения, инженерная защита экосистем, прогнозирование, предупреждение и ликвидация загрязнений природной среды.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Выполнена оценка экологической опасности объектов размещения углесодержащих отходов с дополнением существующих теоретических представлений о механизмах воздействия углесодержащей пыли на почвенно-растительный покров, включая процессы блокирования фотосинтеза и избирательного накопления растениями серы и фосфора.

2. Выявлена возможность использования отходов растительного сырья в качестве источника активаторов, обеспечивающих снижение температуры воспламенения и энергии активации процесса термической деструкции низкореакционных углесодержащих отходов, а также способствующих связыванию кислых газов, образующихся в процессе горения, непосредственно в топочном пространстве.

3. Разработано техническое решение по совместной термической утилизации углесодержащих отходов и отходов растительного сырья, обеспечивающее снижение техногенной нагрузки на компоненты окружающей природной среды.

4. Результаты диссертационной работы приняты к использованию ООО «НПК ЭКОДРАЙВ» при разработке комплекса мероприятий по утилизации золошлаковых отходов (акт о внедрении (использовании) результатов от 25.03.2026) (Приложение А).

5. Результаты диссертационной работы подтверждены патентом на изобретение № 2854163 «Брикетированное топливо из отходов углеобогащения» (Приложение Б).

Методология и методы исследования. Проведение исследований осуществлялось с использованием комплексных методов и подходов, включающих

системный анализ проблемы обращения с углесодержащими отходами и факторами их негативного воздействия на компоненты окружающей среды; моделирование условий пылевого загрязнения почвенно-растительного покрова; лабораторные аналитические и экспериментальные исследования с использованием высокотехнологичной приборной базы Научного центра «Экосистема» Санкт-Петербургского горного университета; а также обработку данных и результатов с использованием средств и методов математического и компьютерного моделирования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Угнетение растительности в зоне воздействия техногенных массивов угольной промышленности и теплоэнергетики, вызванное осаждением на листовую поверхность растений до $12,2 \text{ мкг}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ пыли в результате повышения пылевой нагрузки (до $1100 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$), сопровождается потерей содержания хлорофилла до 30%.

2. Интенсификация процесса горения углесодержащих отходов достигается их совместной термической утилизацией с отходами растительного сырья, содержащими 0,9-13,2 масс. % щелочных и щелочноземельных металлов в пересчете на активирующую способность калия, в определенных соотношениях (при утилизации с соломой 6:4, при утилизации с опилками 7:3).

3. Термическая утилизация углесодержащих отходов совместно с отходами растительного сырья на энергогенерирующих объектах приводит к снижению удельных выбросов NO_x на 40-55%, SO_2 на 78-92% на единицу энергии по сравнению со сжиганием твердого минерального топлива.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена комплексом теоретических и экспериментальных исследований с применением современного высокотехнологического оборудования, а также использованием классических и современных методов (методик) анализа и обработки данных; подтверждается их воспроизводимостью и отсутствием противоречий с известными и ранее опубликованными исследованиями.

Апробация результатов диссертации проведена на 7 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 6 международных; за последние 3 года принято участие в 4 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 4 международных:

1. XXIV молодежная международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука XXI века: новый подход» (23-24 января 2020 года, г. Санкт-Петербург);

2. XXV Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию горно-геологического образования в Сибири, 125-летию со дня основания Томского политехнического университета «Проблемы геологии и освоения недр» (05-09 апреля 2021 года, г. Томск);

3. XIX Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (12-16 апреля 2021 года, г. Санкт-Петербург);

4. 9-я Международная научно-практическая конференция «Инновационные перспективы Донбасса» (23-25 мая 2023 года, г. Донецк);

5. XI Международная научно-практическая конференция «Инновационные направления в проектировании горнодобывающих предприятий: Безопасное и эффективное освоение месторождений полезных ископаемых» (29 мая – 01 июня 2024 года, г. Санкт-Петербург);

6. XII Международная научно-практический форум «Инновационные направления в проектировании горнодобывающих предприятий: Безопасное и эффективное освоение месторождений полезных ископаемых» (27-31 мая 2025 года, г. Санкт-Петербург);

7. XIX Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Геология в развивающемся мире» (25-26 марта 2026 года, г. Пермь).

Реализация результатов работы. Диссертационное исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSRW-2024-0005).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе сведений по теме исследования; разработке программы и методологии экспериментальных исследований; непосредственном проведении лабораторных исследований и моделирования в лабораторных условиях с дальнейшей обработкой результатов; подготовке публикаций по результатам исследования и их апробации в рамках научных мероприятий.

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 9 печатных работах (пункты списка литературы № 41-43, 48-52, 83), в том числе в 1 статье – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 3 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получен 1 патент (пункт списка литературы № 82, Приложение Б) и 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ (пункт списка литературы № 96, Приложение В).

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 213 наименований, и 7 приложений. Диссертация изложена на 216 страницах машинописного текста, содержит 62 рисунка и 43 таблицы.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность научному руководителю д.т.н., профессору Пашкевич М.А. за научное руководство работой. За ценные научные консультации и помощь в реализации экспериментальных исследований к.т.н., директору научного центра «Оценка техногенной трансформации экосистем» Матвеевой В.А. и к.т.н., старшему научному сотруднику Сверчкову И.П., а также сотрудникам лаборатории моделирования экологической обстановки научного центра «Оценка техногенной трансформации экосистем» и всему коллективу кафедры геоэкологии Санкт-Петербургского горного университета.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И КЛЮЧЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С УГЛЕСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ

1.1 Источники образования отходов обогащения угля

Уголь играет ключевую роль в экономике Российской Федерации как стратегически важный вид минерально-сырьевых ресурсов. Его статус и перспективы развития определены «Стратегией развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации на период до 2050 года» (распоряжение Правительства РФ от 11.07.2024 № 1838-р). Согласно данной Стратегии, уголь отнесен к полезным ископаемым первой группы, что свидетельствует о достаточности его разведанных запасов для гарантированного удовлетворения потребностей национальной экономики до 2035 года независимо от сценариев социально-экономического развития [38; 99].

Обладая значительным ресурсным потенциалом, Россия сохраняет ведущие позиции на мировом рынке угля. По своим качественным характеристикам российские угли являются конкурентоспособными и соответствуют уровню основных зарубежных аналогов, что создает устойчивую основу для развития как внутреннего потребления, так и экспортных поставок.

Ресурсная база угольной промышленности Российской Федерации характеризуется структурной и территориальной неоднородностью. По данным на начало 2024 года, балансовые запасы угля составляют 272,7 млрд тонн и локализованы в 22 угольных бассейнах и 147 месторождениях [38]. Качественная структура запасов отличается преобладанием бурых углей (53,5% от общего объема). Доля каменных углей достигает 43,2%, в то время как антрациты, имеющие наибольшую степень метаморфизма, формируют наименьшую часть ресурсной базы – 3,3% [38; 85]. Пространственное распределение запасов демонстрирует высокую степень концентрации: около 68% их сосредоточено в двух бассейнах Южной Сибири – Канско-Ачинском и Кузнецком. Существенным резервным потенциалом также обладают месторождения, расположенные в дальневосточном регионе страны (рисунок 1.1).

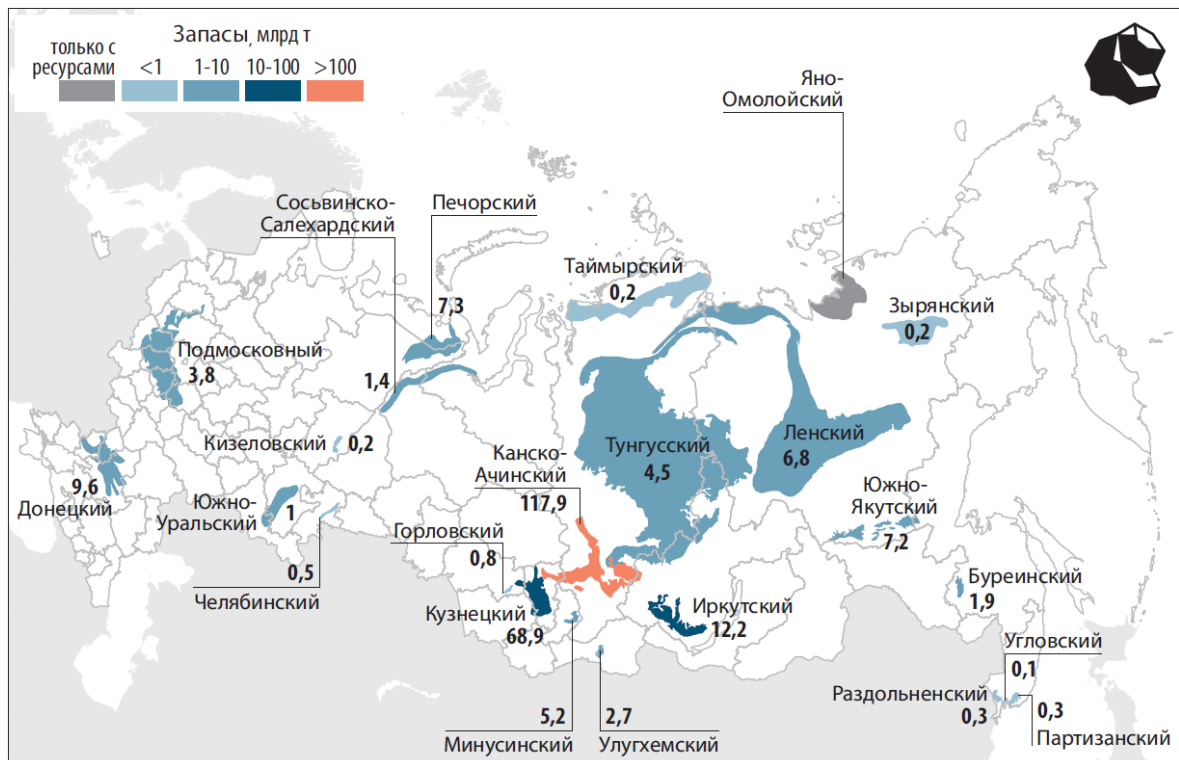


Рисунок 1.1 – Распределение запасов угля по угольным бассейнам Российской Федерации, млрд т [38]

Динамика добычи угля в России в период с 2014 года характеризуется устойчивым ростом. Существенное отклонение наблюдалось в 2020 году, когда вследствие ограничений, связанных с пандемией COVID-19, объем добычи сократился на 9,2%. Однако в 2021 году отрасль практически вернулась к допандемийным показателям. В 2023 году на фоне санкционных и логистических ограничений, обусловленных недостаточной пропускной способностью железнодорожной инфраструктуры, добыча снизилась на 1,1%, достигнув отметки в 438,7 млн тонн [38; 46; 71].

В качественной структуре добычи преобладает каменный уголь, на долю которого приходится около 71% общего объема. При этом примерно две трети добываемого каменного угля используется в энергетических целях, треть (около 29%) представляет собой сырье, пригодное для коксования. Данное явление указывает на сырьевую ориентацию отрасли и структурные вызовы, связанные с дефицитом высококачественных коксующихся марок.

Для повышения потребительских свойств и рыночной стоимости продукции проводят процесс обогащения угольного сырья. Практика обогащения в России

носит дифференцированный характер в зависимости от генетического типа угля и целевого рынка сбыта. Бурый уголь, характеризующийся высокой природной влажностью и значительной долей минеральных примесей и используемый преимущественно внутри страны, технологически и экономически не предназначен для обогащения. Каменные энергетические угли, поставляемые на внутренний рынок, обогащаются при наличии специальных технических требований со стороны потребителя. Напротив, коксующиеся угли, антрациты и энергетические угли, ориентированные на экспорт, в обязательном порядке подвергаются обогащению, преимущественно методом флотации, для снижения зольности и соответствия строгим международным стандартам.

Указанная разница подтверждается данными за 2023 год, когда доля обогащения коксующихся углей достигла 84,7%. Общая динамика переработки отражает данную специфику: на фоне роста общего объема переработки на обогатительных фабриках на 2,9% зафиксирован рост на 8,6% в сегменте коксующихся углей (до 97,2 млн тонн) при одновременном сокращении объемов обогащения энергетического угля на 1,7% (рисунок 1.2) [38; 71; 84].

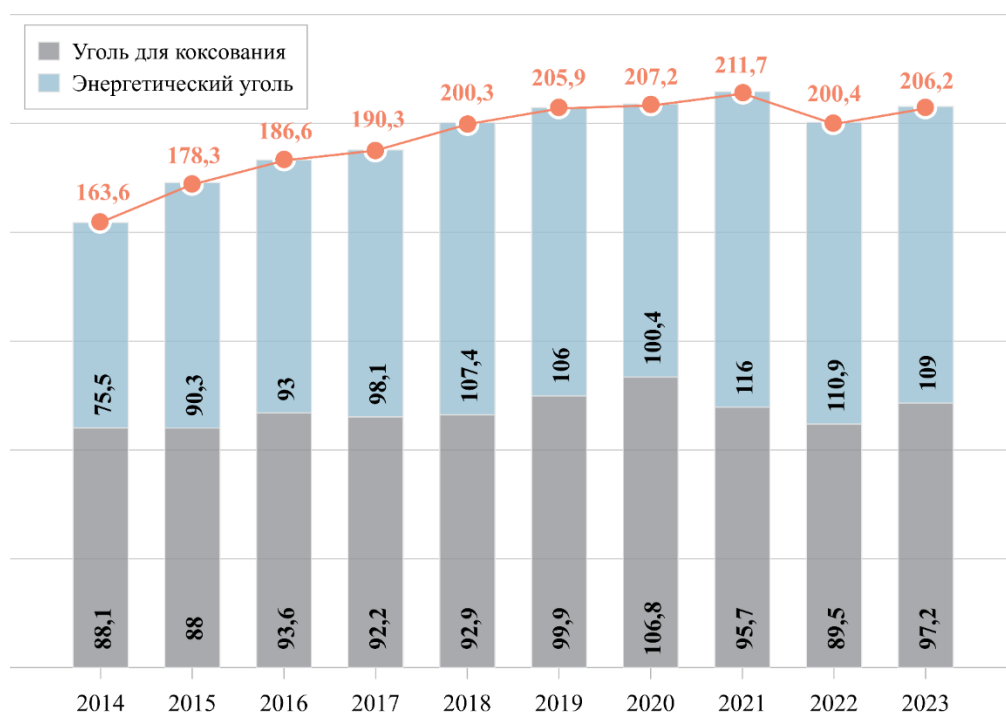


Рисунок 1.2 – Динамика обогащения рядовых углей на обогатительных фабриках в 2014-2023 гг., млн тонн [составлено по данным 38]

Выбор оптимального метода обогащения угля определяется совокупностью взаимосвязанных факторов: геолого-технологическими характеристиками сырья (гранулометрическим составом, зольностью, плотностью и петрографическими особенностями), целевыми качественными параметрами конечного продукта и внешними ограничениями. Ключевое значение имеют требования к чистоте концентрата (особенно для коксующихся углей) и необходимость минимизации капитальных и операционных затрат, что часто приводит к применению комбинированных технологических схем. Ключевым классификационным и прогностическим показателем, определяющим приоритетную технологическую схему переработки угольного сырья, служит обогатимость угля. Данный параметр количественно характеризует естественную способность угля к эффективному разделению на товарный концентрат и отходы в процессе обогащения. Методически обогатимость оценивается как отношение выхода промежуточного продукта (промпродукта) к выходу чистого концентрата. На основе расчетного значения угли подразделяют на четыре технологические категории: легкой, средней, трудной и очень трудной обогатимости [59]. Категория, определяемая для сырья конкретного месторождения или пласта, является основным фактором при выборе метода и глубины обогащения.

Классификация методов обогащения полезных ископаемых, в том числе угля, базируется на двух фундаментальных принципах: 1) используемом различии в физических или физико-химических свойствах между ценным компонентом и пустой породой (разделительный признак); 2) природе основных сил, реализующих разделение.

В соответствии с указанными критериями методы традиционно подразделяют на пять основных групп:

1) методы, использующие различие в плотности и крупности частиц. Для разделения применяются гравитационные или центробежные силы в водной или воздушной среде (например, отсадка, обогащение в тяжелых суспензиях);

2) методы, основанные на различии в поверхностных (адсорбционных) свойствах. Ключевым процессом является избирательная адсорбция реагентов, а

разделение обеспечивается силами поверхностного натяжения и прилипания к воздушным пузырькам (флотация);

3) методы, использующие различие в магнитных свойствах. Разделение происходит под действием магнитного поля (магнитная сепарация);

4) методы, использующие различие в электропроводности разделяемых минералов. Обогащение происходит под действием электрических сил (электрическая сепарация);

5) специальные и комбинированные методы. К ним относят процессы, основанные на различии в радиоактивности, растворимости, упругости и других специальных свойствах (например, радиометрическая сепарация) [2; 9; 63].

Более подробная классификация представлена на рисунке 1.3.

Методы обогащения				
Гравитационные	Флотационные	Магнитные	Электрические	Специальные
Промывка	Пенная флотация	Сепарация в слабом магнитном поле	Электростатическая сепарация	Радиометрический
Обогащение в тяжелых средах	Пенная сепарация	Сепарация в сильном магнитном поле	Сепарация в поле коронного разряда	Химический
Отсадка	Пленочная флотация	Полиградиентная сепарация	Трибо-электростатическая сепарация	Физико-механический
Обогащение в потоке воды на наклонной плоскости	Масляная флотация	Магнитно-флокуляционная сепарация	Электрическая сепарация в комбинированном поле	Комбинированный
Обогащение в центробежных и криволинейных потоках	Ионная флотация	МГД и МГС сепарация	Диэлектрическая сепарация	

Рисунок 1.3 – Классификация методов обогащения полезных ископаемых [2]

В реальных производственных условиях широкое промышленное распространение получили лишь некоторые из существующих способов углеобогащения, а именно: гравитационные методы, прежде всего обогащение в тяжелых средах, а также флотационные процессы, которые применяются для переработки мелких классов.

Сухое гравитационное обогащение имеет ограниченную область применения из-за ряда технологических аспектов. Оно эффективно лишь для легкообогатимых углей с крупностью не более 80 мм и регламентированной влажностью (3-5%), превышение которой требует энергозатратной предварительной сушки [2]. Ключевыми недостатками метода являются низкая эффективность разделения по сравнению с мокрыми методами обогащения и образование значительных объемов угольной пыли, требующей сложных систем аспирации и очистки воздуха.

Мокрые гравитационное обогащение, напротив, является универсальным и наиболее распространенным. В его рамках выделяют два основных направления, выбор между которыми определяется обогатимостью угля. Отсадка, осуществляемая в пульсирующем потоке воды, оптимальна для легко- и среднеобогатимых углей. Для труднообогатимых углей, где плотностные характеристики угля и породы близки, применяется обогащение в тяжелых средах (суспензиях), обеспечивающее высокую точность разделения за счет создания стабильной промежуточной плотности.

Флотация служит дополнением к гравитационным методам, так как является высокоэффективным способом переработки угольных шламов – тонкодисперсных частиц крупностью менее 0,5 мм. Данный метод основан на различии в гидрофобности поверхности и позволяет извлекать ценный угольный продукт из отходов мокрого обогащения.

На реальных промышленных объектах перечисленные методы практически никогда не применяются отдельно. Необходимость полного и рентабельного извлечения полезного компонента из неоднородного по крупности и плотности сырья обуславливает применение комплексного подхода.

Технологическая схема проектируется как последовательность процессов, оптимизированных для определенных классов крупности и категорий обогатимости. Как правило, сырье после дробления и классификации разделяется на несколько потоков:

- крупный класс (+13, +25 мм) направляется на обогащение в тяжелых суспензиях, обеспечивающее высокоточное разделение;

- мелкий класс (1-13 мм) обрабатывается методом отсадки или также в тяжелых суспензиях;
- шламовый (мелкодисперсный) класс (<1 мм), образующийся на предыдущих стадиях, поступает на флотацию. Типовая схема обогащения углей представлена на рисунке 1.4.

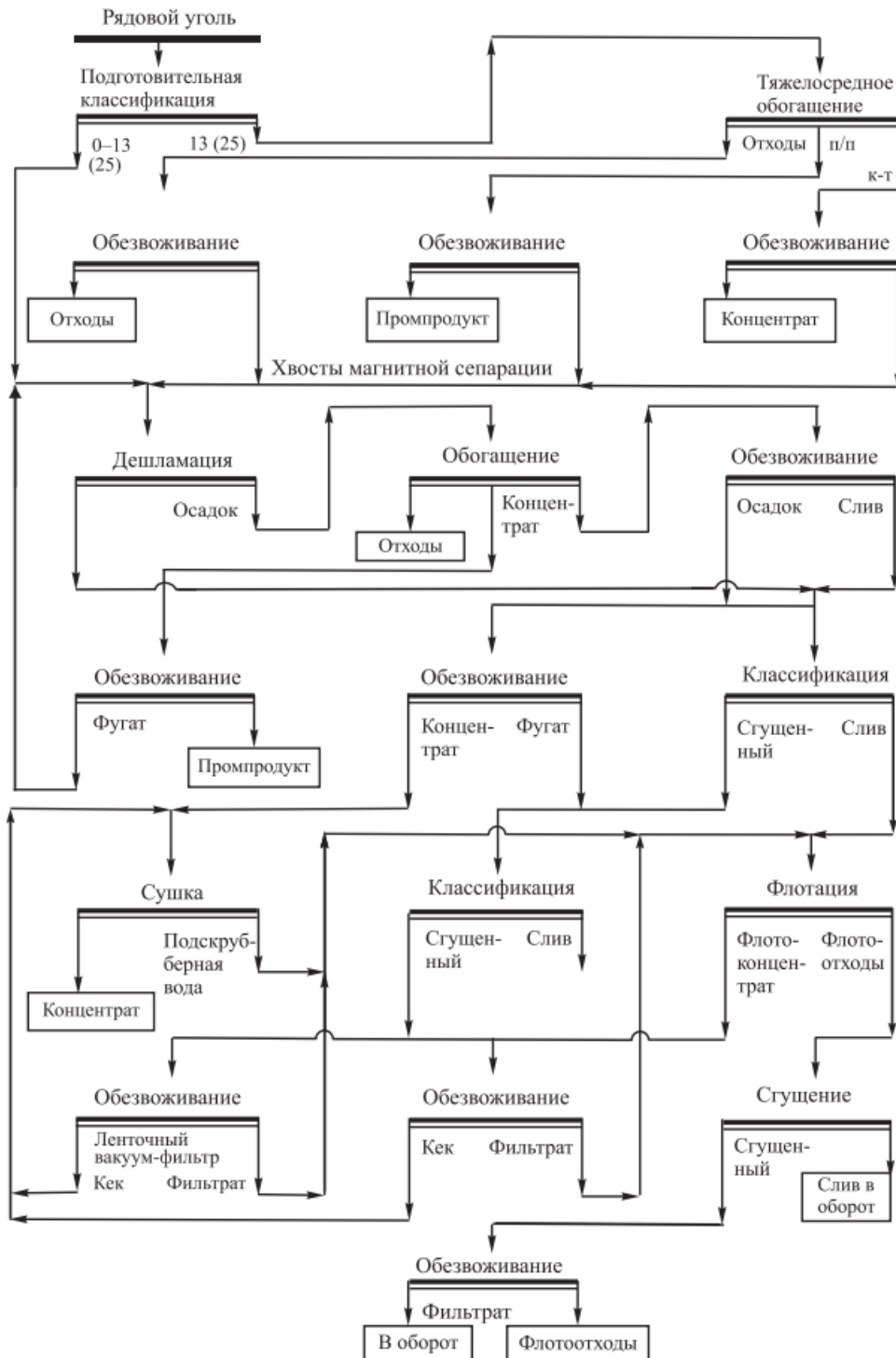


Рисунок 1.4 – Типовая схема с обогащением всех классов крупности угля [63]

Формирование отходов углеобогащения происходит на каждом технологическом этапе. Данные отходы представляют собой гетерогенную смесь, требующую различного подхода к сбору, транспортировке и складированию.

На подготовительном этапе (при дроблении и грохочении рядового угля) первичный поток отходов образуется за счет выделения породных прослоек и сопутствующих вмещающих пород. Данный вид отходов, как правило, представлен крупными кусками и направляется для складирования в породные отвалы. Параллельно на данном этапе формируется значительное количество угольной пыли, которая улавливается системами аспирации и чаще всего возвращается в основной поток сырья или в виде шлама поступает в сгустители для обезвоживания.

Ключевой объем отходов генерируется на стадии основного гравитационного обогащения. При обогащении в тяжелых средах (суспензиях) образуются подрешетный продукт, который представляет собой крупные и средние фракции породы с минимальным остаточным содержанием угля и зольностью выше 70%. Данный тип отходов отличается относительно низкой влажностью и транспортируется ленточными конвейерами в породные отвалы. В случае применения отсадки поток отходов более сложен: кроме собственно породы (отходы под решето), образуется значительное количество мелких классов (шламов), которые выводятся с обводненным потоком. При использовании в технологическом цикле флотации формируются специфические отходы – флотохвосты, являющиеся высокодисперсной, сильно обводненной суспензией (твердое : жидкое $\approx 1 : 4$), состоящей из тончайших частиц глинистых минералов и породы с высокой зольностью (до 80-90%) [65; 75; 104]. Флотохвосты представляют наибольшую технологическую и экологическую сложность из-за их объема, сложности обезвоживания и склонности к длительному пылеобразованию в случае подсыхания.

Заключительный этап обращения с отходами, их сгущение и складирование, предназначен для замыкания технологического цикла. Все водно-шламовые потоки (хвосты отсадки, флотохвосты) самотеком или под напором поступают в

радиальные сгустители или осветлители. В аппаратах под действием гравитации и флокулянтов происходит отделение твердой фазы от воды. Осветленная вода возвращается в цикл фабрики, образуя замкнутую систему водоснабжения. Сгущенный до состояния пульпы (концентрация твердого 40-60%) шлам по пульпопроводам перекачивается в шламохранилища (хвостохранилища).

Снижение обогатимости углей и усложнение горнотехнических условий разработки месторождений обуславливают устойчивый рост объемов образующихся техногенных отходов, что определяет технологические и экологические параметры отрасли в настоящее время. По данным сведений об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании, размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП (отходы) [57] в России объем образования отходов углеобогащения имеет тенденцию к ежегодному увеличению и к 2024 году достиг 59,8 млн тонн (рисунок 1.5).

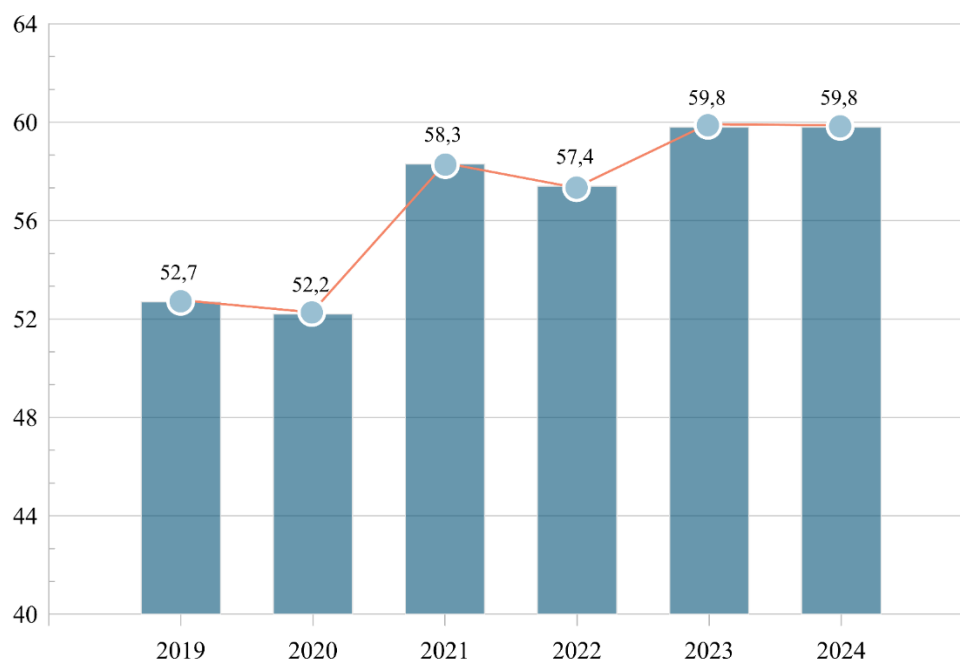


Рисунок 1.5 – Динамика образования отходов обогащения угля в 2019-2024 гг., млн тонн [составлено по данным 57]

При этом утилизируется путем возвращения в промышленный оборот лишь 18,5% отходов [57]. Данное явление связано с комплексом взаимосвязанных технологических, экономических и инфраструктурных барьеров, ограничивающих массовое вовлечение данных техногенных ресурсов в хозяйственный оборот.

В настоящее время преобладающей практикой обращения с отходами углеобогащения является их хранение в хвостохранилищах (шламоохранилищах). Процесс предполагает сброс обводненной пульпы в накопительные емкости, естественное осаждение твердой фазы, рециркуляцию осветленной воды в технологический цикл обогатительной фабрики и накопление уплотненного шлама. Хотя данный подход технически решает задачу изоляции отходов от производственного цикла и частично замыкает водный баланс предприятия, он является причиной ряда масштабных долгосрочных экологических проблем в угледобывающих регионах. Кумулятивный характер загрязнения создает значительные риски для существующих на данных территориях экосистем, а затраты на последующую рекультивацию и восстановление нарушенных земель часто оказываются сопоставимыми с экономическим эффектом от самой добычи угля.

Несмотря на наличие альтернативных технологий утилизации, захоронение остается наиболее распространенным методом в силу относительно низких операционных издержек по сравнению с затратами на переработку, а также ввиду технологической сложности кондиционирования тонкодисперсных и нестабильных по составу отходов для их дальнейшего промышленного использования. Кроме того, отходы с различных технологических стадий обогащения угля, как правило, складировются совместно.

Как следствие, практика складирования отходов приводит к формированию крупнотоннажных техногенных массивов, в которых сосредоточен значительный объем нереализованного угольного сырья. Детальная оценка состава и теплотехнических свойств таких отходов показывает, что по содержанию органического углерода и теплоте сгорания они зачастую не уступают рядовым энергетическим углям. Высокий энергетический потенциал углесодержащих отходов делает их привлекательным объектом для вовлечения в топливный баланс в качестве дешевого энергетического сырья [6; 64; 66; 199; 212]. Вместе с тем прямое сжигание таких материалов без предварительной подготовки малоэффективно. Данное обстоятельство стимулирует растущий научно-

технический интерес к созданию комплексных технологий их эффективной утилизации и превращения в товарный продукт.

1.2 Источники образования золошлаковых отходов

Внутреннее потребление российского угля по итогам 2023 года составило 181,21 млн тонн. Из них около 50% было направлено на обеспечение электростанций [38]. На данный момент угольная генерация сохраняет статус одного из основных элементов тепловой энергетики России, особенно в угледобывающих регионах. На ее долю приходится более 15% всей вырабатываемой энергии (рисунок 1.6).

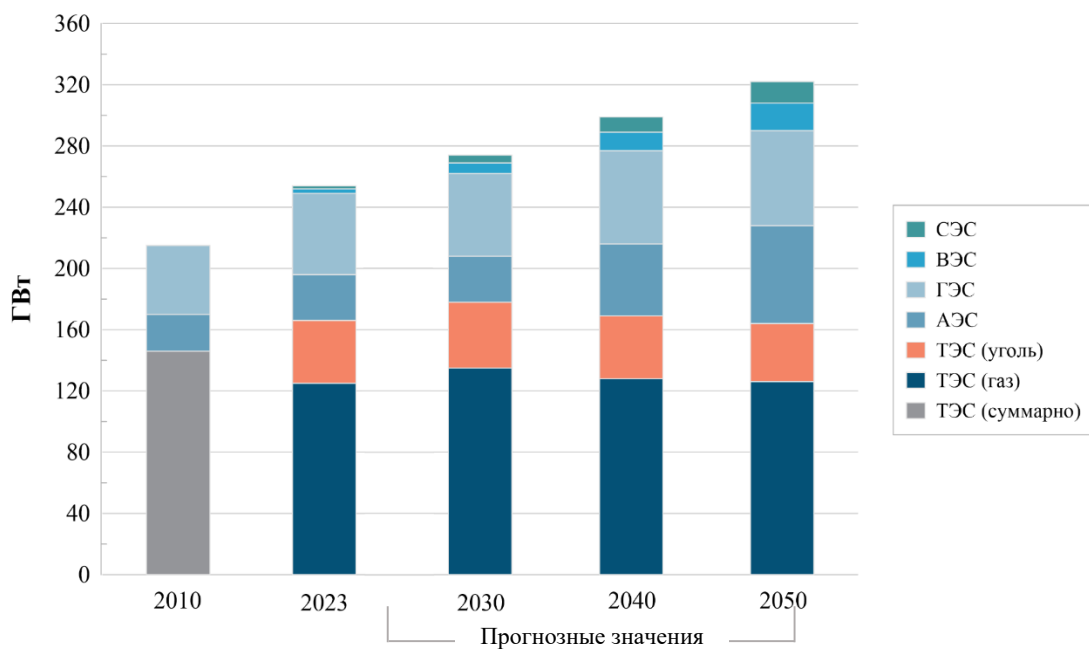


Рисунок 1.6 – Структура генерирующих мощностей Российской Федерации

[составлено по данным 11]

На сегодняшний день в Российской Федерации насчитывается 172 тепловые электростанции, работающие на твердом топливе [176]. В результате их деятельности образуется значительное количество золошлаковых отходов (ЗШО), представляющих собой твердые продукты сжигания топлива. Согласно отчетным данным по форме 2-ТП (отходы) [57] в России ежегодный объем образования золошлаков на объектах угольной энергетики превышает 19 млн тонн. Совокупный накопленный объем указанных отходов оценивается в 1,8 миллиарда тонн, которые размещены на территории свыше 28000 га [101]. При этом доля отходов,

возвращенных в хозяйственный оборот, составляет от 10 до 12%. Остальные 88-90% хранятся в золоотвалах, которые являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды при производстве электрической и тепловой энергии и наносят значительный ущерб природным компонентам в районе их расположения [176].

Золошлаковые отходы образуются при любом способе сжигания угля, но их количество, физическая форма (зола уноса или шлак) и химический состав напрямую зависят как от вида используемого угля, так и от технологии сжигания. Сжигание твердого топлива классифицируется по способу организации топочного процесса на слоевой и камерный методы. Слойовой метод реализуется посредством горения в стационарном (плотном) или псевдоожиженном (кипящем) слое. Камерный метод подразделяется на факельное и вихревое сжигание. Критерием данной классификации служит аэродинамический режим, который определяет взаимодействие потока окислителя с поверхностью частиц топлива и, как следствие, интенсивность тепло- и массообмена.

Факельное сжигание

В основе работы камерных (факельных) топок лежит принцип горения диспергированного топлива в потоке окислителя. Твердое топливо (уголь) предварительно подвергается подсушке и тонкому измельчению до пылевидного состояния с целью формирования стабильного аэродисперсного потока, а жидкое – распыляется форсунками. Полученная пылевоздушная смесь (аэрозоль), транспортируемая первичным воздухом, вдувается через горелочные устройства в объем топочной камеры, куда также тангенциально или осесимметрично подается вторичный воздух для завершения процесса окисления (рисунок 1.7) [10; 109]. Горение происходит во взвешенном состоянии: легкие частицы топлива увлекаются газовым потоком и движутся с невысокой скоростью. Температура в зоне активного горения достигает 1300-1500 °С, а время пребывания дисперсной фазы в этом режиме ограничено 0,5-2 секундами, что и определяет требования к степени измельчения и гомогенизации топливной суспензии для обеспечения полного выгорания в рамках кинетики диффузионного горения [10; 109].

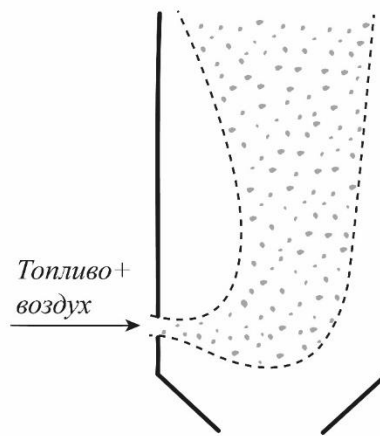


Рисунок 1.7 – Камерное факельное сжигание (составлено автором)

Образование золошлаковых отходов при факельном сжигании угля является результатом физико-химических превращений минеральных примесей, содержащихся в топливе. Минеральная составляющая топлива претерпевает последовательные фазовые переходы. На первой стадии наблюдается дегидратация и декомпозиция гидратированных соединений, затем – плавление с образованием жидкой силикатной фазы. Вследствие кратковременности пребывания частиц в зоне активного горения (не более 2 секунд) и последующего резкого адиабатического охлаждения в конвективном газовом тракте, расплав не успевает кристаллизоваться, что приводит к формированию аморфных стекловидных сфер.

Аэродинамика факела приводит к естественному разделению продуктов. Крупные агломераты спекшейся фазы отделяются от газового потока и аккумулируются в нижней части топки в виде шлакового остатка, составляющего 10-25% от общей массы ЗШО. Основная же масса дисперсного материала (75-90%) уносится потоком дымовых газов в виде высокодисперсной золы-уноса, последующее осаждение которой осуществляется в системах газоочистки – электрофильтрах или рукавных фильтрах. Таким образом, ключевыми факторами, определяющими количество, состав и свойства отходов, являются температура в топке, время пребывания частиц в зоне горения, исходная зольность угля и эффективность работы золоулавливающего оборудования [10; 109].

Вихревое сжигание

Образование золошлаковых отходов при вихревом (циклонном) методе сжигания угля определяется особыми аэродинамическими условиями,

организуемыми в топочной камере. В отличие от факельного сжигания пылевидного топлива, в вихревых топках сжигается предварительно измельченная угольная дробленка сравнительно крупной фракции. Процесс горения организуется в нижней части однокамерной топки обтекаемой формы, где за счет тангенциальной подачи воздуха и топлива создается интенсивный газоздушный вихрь (рисунок 1.8).

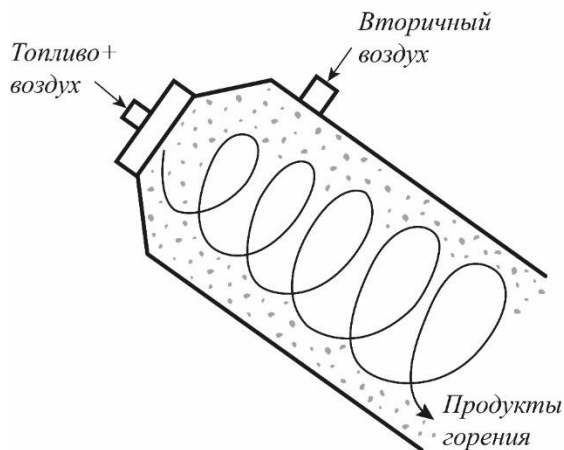


Рисунок 1.8 – Камерное вихревое сжигание (составлено автором)

Частицы топлива, вовлеченные в циркуляционное движение, многократно проходят через высокотемпературную зону. Это существенно увеличивает время их пребывания в камере сгорания (до 10-15 секунд) и, вместе со значительным запасом горящего топлива в объеме вихря, обеспечивает высокую устойчивость и полноту процесса горения. Данный режим приводит к доминированию механизма пристенного шлакообразования. Минеральные примеси угля, непрерывно перемещающиеся вместе с частицами вдоль стенок, под воздействием температур, достигающих 1600-1800 °С, переходят в расплавленное состояние. Под действием центробежных сил этот расплав удерживается на поверхности огнеупорной облицовки, образуя устойчивый жидкий шлаковый слой, который стекает в нижнюю часть топки для дальнейшей грануляции.

Таким образом, ключевым отличием механизма является почти полное преобразование минеральной части топлива в шлаковую фазу. Основная масса (до 80-90%) золошлаковых отходов удаляется в виде жидкого шлака, характеризующегося высокой плотностью и остеклованностью вследствие длительного высокотемпературного воздействия. Лишь незначительная часть

наиболее мелких частиц уносится потоком дымовых газов, образуя золу-унос. Такие условия также способствуют более глубоким физико-химическим превращениям, включая разложение карбонатов и термическое разложение летучих соединений ряда металлов.

Сжигание в стационарном слое

Слоевое сжигание представляет собой широко распространенный в энергетике метод сжигания твердого топлива, основанный на его размещении в виде слоя на колосниковой решетке. Данная схема отличается относительной простотой и высокой устойчивостью процесса воспламенения. Последняя обеспечивается механизмом нижнего зажигания: свежие порции топлива, поступающие сверху, прогреваются, высушиваются и воспламеняются под воздействием мощного конвективного теплового потока раскаленных газов, фильтрующихся сквозь слой из зоны активного горения, а также благодаря тепловому излучению от самого слоя и факела над ним. Такой механизм инициации горения позволяет эффективно сжигать топливо с повышенной влажностью (до 45-50%) [10; 86].

Технологическая сущность метода заключается в следующем: подготовленное топливо в виде кусков сравнительно крупной фракции (0,003-0,05 м) загружается слоем заданной высоты на колосниковую решетку. Процесс иницируется поджиганием, после чего сквозь слой снизу вверх продувается дутьевой воздух. Высокая адиабатность условий в слое способствует развитию в его объеме температур, достаточных для перевода процесса горения в диффузионную область. Это подтверждается выраженной зависимостью скорости выгорания от интенсивности подвода окислителя. Основное горение углеродного остатка (кокса) происходит непосредственно в слое, образованном кусками топлива. Над слоем, в объеме топочной камеры, происходит воспламенение и догорание летучих веществ (H_2 , CO, CH_4), выделившихся в ходе пиролиза топлива, а также мелких частиц, унесенных газовым потоком [10; 86]. Схема организации сжигания твердого топлива в кипящем слое представлена на рисунке 1.9.

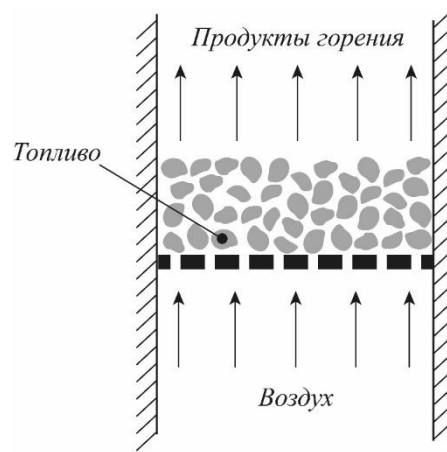


Рисунок 1.9 – Сжигание в плотном слое (составлено автором)

Критическим параметром является скорость газовойоздушного потока, которая ограничивается условием сохранения устойчивости залегания стационарного слоя. Превышение определенного предела скорости приводит к его взрыхлению и усиленному выносу мелких фракций полидисперсного топлива, что увеличивает потери теплоты с механическим недожогом [10; 86].

Образование золошлаковых отходов при сжигании угля в стационарном слое сильно отличается от процессов, протекающих в факельных или вихревых топках. Основой процесса является термическое разложение и горение полидисперсного кускового топлива, загруженного на колосниковую решетку и продуваемого воздушным дутьем снизу вверх.

Механизм формирования отходов структурно связан с зональностью слоя. В кислородной зоне происходит интенсивное окисление углерода. Минеральные примеси (алюмосиликаты, кварц, сульфиды железа) подвергаются быстрому нагреву, дегидратации и начальным стадиям спекания. Легкоплавкие компоненты (например, соединения железа с золой) образуют локальные расплавы, которые склеивают соседние частицы минерального остатка и несгоревшего кокса.

В восстановительной зоне в условиях дефицита кислорода и под воздействием высоких температур протекают реакции по формуле 1.1:



Это поддерживает температуру на уровне, достаточном для продолжения процессов спекания и частичного плавления минеральной матрицы. В данной зоне возможно образование легкоплавких ферритов и силикатов кальция.

Ключевым фактором, определяющим морфологию отходов, является стационарность топливной загрузки. Минеральные частицы не уносятся потоком, а длительно находятся в контакте друг с другом в высокотемпературной зоне. Это приводит к агломерации минерального остатка в крупные, механически прочные пористые конгломераты. По мере выгорания топливной частицы и накопления минерального расплава эти агломераты под действием силы тяжести опускаются на колосниковую решетку.

Одновременно с этим, газовая динамика в слое обуславливает унос наиболее мелкой фракции минеральной пыли и частиц несгоревшего топлива. Однако доля этой золы-уноса в стационарном слое, как правило, не превышает 10-20% от общей массы ЗШО и существенно зависит от фракционного состава загружаемого угля и скорости дутья. Превышение оптимальной скорости приводит к взрыхлению слоя и резкому росту выноса, увеличивая механический недожог. Таким образом, доминирующим продуктом при слоевом сжигании становится крупнокусовой спекшийся шлак, а не летучая зола, что предопределяет направления утилизации данного вида отхода.

Сжигание в кипящем слое

В статическом (неподвижном или механически перемещаемом) слое интенсивность горения твердого топлива лимитируется явлением выноса частиц. При увеличении подачи воздуха (форсировки) и, соответственно, скорости его фильтрации через слой, начинается унос все более крупных фракций топлива. Если частицы не успевают полностью сгореть в объеме топочной камеры, это приводит к резкому росту механической неполноты сгорания. Данное ограничение особенно критично для рядового топлива, содержащего значительную долю мелких фракций. Дальнейшая интенсификация дутья приводит к качественному изменению структуры слоя. Происходит активная перестройка залегания частиц, их вынос усиливается, и при достижении определенной скорости воздуха слой теряет устойчивость, переходя в состояние псевдооживления («кипящий слой»). Характерной чертой такого режима является интенсивное хаотическое движение частиц топлива в ограниченном объеме над решеткой. При сжигании

неоднородного топлива этот переход сопровождается ростом потерь с уносом [74; 86]. Схема организации сжигании твердого топлива в кипящем слое представлена на рисунке 1.10.

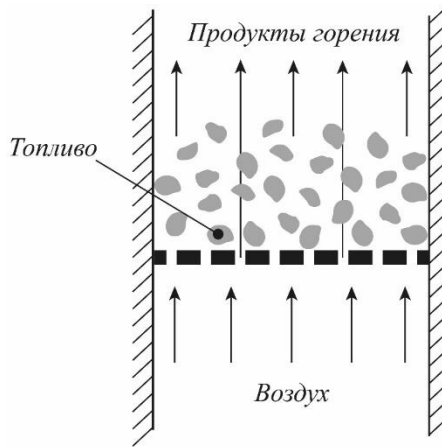


Рисунок 1.10 – Сжигание в кипящем слое (составлено автором)

Образование золошлаковых отходов при сжигании угля в кипящем слое является прямым следствием физико-химических и гидродинамических условий, создаваемых при реализации данного метода. Принципиальное отличие заключается в рабочем температурном режиме, который поддерживается в диапазоне 750-950 °С, что существенно ниже температур факельного сжигания. Данный температурный контроль предотвращает плавление минеральной части топлива и образование классического спекшегося шлака, а также высокотемпературных, химически инертных минеральных фаз, таких как муллит. Вместо этого минеральные компоненты угля (глинистые вещества, кварц, сульфиды железа) претерпевают трансформацию в более реакционноспособные формы, включая аморфные силикатные фазы и оксиды. Одновременно для связывания сернистых соединений непосредственно в объеме слоя инжектируется сорбент, как правило, известняк, который в ходе процессов кальцинирования и сульфатизации переходит в гипс, интегрируясь в состав твердых продуктов [74; 86; 95].

Интенсивное турбулентное движение частиц в псевдоожиженном слое приводит к их гидродинамической сегрегации, формируя два основных потока отходов: крупнодисперсную фракцию, накапливающуюся в нижней части реактора и состоящую из относительно тяжелых минеральных частиц, и мелкодисперсную

фракцию золы уноса, улавливаемую системами газоочистки. Низкотемпературный режим в сочетании с высокой турбулентностью, особенно в схемах с циркуляцией кипящего слоя, обеспечивает высокую степень выгорания углерода, что минимизирует содержание недожога в золе. Таким образом, механизм сжигания в кипящем слое целенаправленно модифицирует процесс образования отходов, переводя их из категории инертного шлака в категорию техногенного сырья с повышенной реакционной способностью и заданным минеральным составом, хотя задача комплексной утилизации этого материала в промышленных масштабах остается актуальной [13].

В целях сравнительного анализа основных способов сжигания в таблице 1.1 систематизированы их технологические характеристики применительно к углям и углеродсодержащим отходам. Приведенные диапазоны значений отвечают типичным конструкциям котлоагрегатов и топочных устройств, ориентированных на использование энергетических углей.

Таблица 1.1 – Характеристики основных способов сжигания твердого топлива [5; 8; 89; 122]

Способ сжигания	Факельное	Вихревое	В стационарном слое	В кипящем слое
Температура в зоне горения, °C	1300-1500	1600-1800	1300-1400	750-950
Размер частиц топлива, мм	<0,09	0-6	0-50	0-25
Коэффициент избытка воздуха	1,15-1,25	1,05-1,15	1,3-1,7	1,1-1,3
Механический недожог, %	0,5-3,0	0,5-2,0	до 60	до 10

Анализ характеристик способов сжигания показывает, что уровень механического недожога является ключевым параметром, определяющим как эффективность проведения сжигания, так и свойства образующихся отходов. Среди рассмотренных технологий сжигание в стационарном слое получило наиболее распространение в котельных агрегатах малой и средней мощности за счет простоты конструкции, возможности сжигания несортированного кускового топлива и низких капитальных затрат. Однако именно данный способ характеризуется высокими потенциальными потерями тепла вследствие

механического недожога, что обусловлено неравномерностью распределения дутья, локальным недостатком окислителя в слое и выносом недогоревших мелких частиц. В результате значительная доля органического углерода концентрируется в золошлаковых отходах. Использование слоевых топок выступает главным фактором накопления углесодержащих отходов с высоким содержанием недогоревшего углерода, что превращает техногенные массивы золошлаков в крупнотоннажные источники вторичного энергетического сырья.

Таким образом, сложность и разнообразие образуемых отходов требуют перехода от универсальной практики захоронения к разработке специализированных, научно обоснованных подходов к их переработке. Создание эффективных технологий должно основываться на изучении специфики происхождения и свойств каждого вида отходов с целью их преобразования во вторичные ресурсы.

1.3 Особенности состава и свойств отходов обогащения угля

Отходы обогащения угля представляют собой гетерогенную систему, свойства которой определяются генезисом исходного сырья и параметрами процесса обогащения. Одним из ключевых показателей, определяющих направление дальнейшего использования отхода в качестве вторичного материала, является зольность. Для отходов этот параметр служит индикатором эффективности процесса обогащения: чем выше извлечение чистого угольного концентрата, тем большая доля минеральной массы направляется в отвальные продукты, поэтому зольность отходов превышает зольность исходного сырья. Однако в технологическом потоке формируются фракции, обладающие сравнительно невысокой зольностью и значительным содержанием горючей массы. Основной причиной появления таких продуктов является неполное извлечение угольного вещества на основных этапах обогащения. Наиболее характерными видами являются шламы и флотохвосты с высоким содержанием углерода. В процессе флотации, особенно при обогащении труднофлотируемых или окисленных углей, часть тонкодисперсных угольных частиц теряется с хвостами. Эти частицы, обладая гидрофильными свойствами или будучи

чрезмерно мелкими, не флотируются, но сохраняют топливную ценность. Вместе с тем, при сухом обогащении или на этапах дробления и грохочения образуются пылевидные фракции, представляющие собой смесь угля и породы. Их зольность часто соответствует зольности рядового угля или лишь незначительно превышает ее. В связи с этим, зольность складываемых отходов углеобогащения может варьироваться в широких пределах: от 30 до 85% [45; 111; 192].

Основу минеральной матрицы отходов формируют оксиды кремния, алюминия и железа с преобладанием алюмосиликатных и сульфидных минералов. Химический состав характеризуется преобладанием кремнезема (SiO_2) в форме кварца и силикатов и глинозема (Al_2O_3), ассоциированного с глинистыми минералами (каолинит, иллит). В комплексе они образуют инертный алюмосиликатный каркас. Количественное содержание указанных оксидов, как и прочих компонентов, в минеральной части отходов не является постоянной величиной и варьируется в значительном диапазоне, что наглядно представлено в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Содержание основных оксидов в минеральной части отходов обогащения угля [108; 133; 189]

Содержание, масс. %						
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
30-80	10-30	1-15	0,5-10	0,5-5	1-5	1-5

Существенную роль играют оксиды железа, что обусловлено присутствием в составе отходов пирита и других сульфидов. Соединения кальция и магния, представленные карбонатными минералами, выступают естественными буферными агентами, тогда как щелочные оксиды влияют на поведение отходов при термообработке. Химические элементы находятся в связанном состоянии в составе минеральных фаз: алюмосиликатной, сульфидной и карбонатной. Наибольшую экологическую опасность представляет наличие спектра микропримесей – тяжелых металлов (свинец, цинк, кадмий, медь, никель), мышьяка, селена. Кроме того, в составе могут находиться редкоземельные элементы и радионуклиды [108; 112; 113].

Органическое вещество же в отходах углеобогащения количественно характеризуют по содержанию органического углерода/общего углерода, а качественно – по составу остаточного угля и продуктов его превращения. Его доля определяет топливный потенциал, склонность к самонагреванию и экологические риски. Содержание органического вещества является величиной переменной и широко варьируется в зависимости от технологии обогащения и гранулометрии отходов. Петрографические исследования показывают, что доля органического вещества в чистом виде (частиц угля) зависит от крупности частиц и технологии обогащения и в среднем составляет от 2 до 13%. Существенную долю составляют угольно-минеральные сростки и тонкодисперсные ассоциации, представляющие собой тесные взаимопрорастания органического и минерального вещества, неразделяемые при стандартном обогащении. На практике совокупное содержание органической составляющей чаще всего оценивается косвенными методами: по величине зольности, предполагая, что остаток после удаления влаги состоит из минеральной (зола) и органической частей, по содержанию органического углерода или по теплоте сгорания. Стоит отметить, что общее содержание углерода в отходах углеобогащения может достигать 80% [112; 113; 192], что определяет их энергетический потенциал.

На практике одним из важных показателей при выборе области применения углесодержащих материалов является их сернистость. Содержание серы в отходах обогащения углей напрямую зависит от ее концентрации в исходном сырье и демонстрирует выраженную региональную специфику. В соответствии с этим выделяются территории с высокой (до 15%, например, Подмосковский бассейн), умеренной (ряд предприятий Восточной Сибири, Печорского бассейна) и низкой (менее 0,7%) сернистостью отходов (Кузнецкий, Челябинский бассейны, месторождения Дальнего Востока). Низкое содержание серы не является лимитирующим фактором для утилизации, тогда как повышенная сернистость требует специального технологического подхода к переработке или использованию данных отходов [115].

Гранулометрический состав отходов обогащения угля характеризуется преобладанием тонкодисперсных частиц с широким, как правило, полимодальным распределением по размерам, что существенно влияет на фильтрационные, реологические и технологические свойства материала. Для отходов гравитационного обогащения, где глубина обогащения, как правило, устанавливается в пределах 0,5-13 мм, состав характеризуется наличием значительной доли класса крупнее 10-13 мм (от 14-16% до 25-30% в зависимости от глубины обогащения), что соответствует кусковой породе. Параллельно формируется мелкозернистая фракция, выход которой возрастает при снижении границы разделения [115].

Для флотохвостов характерен тонкодисперсный состав. Исследовательские данные подтверждают, что основная масса этих отходов (часто 45-95%) представлена частицами размером менее 0,05-0,07 мм, а их дисперсность может коррелировать со степенью метаморфизма исходного угля. Высокая степень измельчения обуславливает их коллоидные свойства, низкую скорость осаждения и сложность обезвоживания [17; 115]. В связи с этим, дисперсность напрямую влияет на потенциал дальнейшего использования отходов.

Влажность отходов обогащения угля является критическим технологическим параметром, определяющим их физико-механическое состояние, возможность транспортировки, складированность и пригодность для дальнейшей переработки. Количественно влажность варьируется в широких пределах – от 5-15% для крупных породных фракций (после дренирования на ленточных конвейерах) до 30-50% и выше для сгущенных шламов и флотохвостов. Наивысшей влагоемкостью (часто более 50%, до состояния текучей пульпы) обладают тонкодисперсные флотохвосты, что объясняется их высокой удельной поверхностью и преобладанием глинистых минералов, способных к набуханию и удержанию воды в межпакетном пространстве. Такие отходы проявляют выраженные тиксотропные свойства, затрудняющие их складирование [115].

Химический состав и свойства отходов углеобогащения в значительной степени определяют направления их возможного использования. Главная

отличительная особенность отходов углеобогащения в сравнении с традиционными сырьевыми материалами, используемыми в различных отраслях промышленности, заключается в наличии органического вещества, представленного частицами углистых пород и высокодисперсных сростков органических и минеральных веществ обогащаемого угля [115].

1.4 Особенности состава и свойств золошлаковых отходов

Золошлаковые отходы являются гетерогенными полиминеральными системами, состав и свойства которых определяются геохимическими характеристиками исходного топлива, технологией сжигания и типом применяемого котлоагрегата. Основные компоненты отходов: зола уноса – тонкодисперсный материал, улавливаемый системами газоочистки, недожог – несгоревшая часть топлива и котельный шлак – более крупный гранулированный или агломерированный остаток. Соотношение золы, недожога и шлака в общем объеме отходов обычно составляет 30-80% : 10-60% : 10-70% соответственно [114].

Химический состав ЗШО зависит от состава минеральной части исходного топлива и условий его термоокислительной деструкции. Количественное содержание основных оксидов варьируется в широких пределах (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Химический состав золошлаковых отходов некоторых электростанций [18; 56; 115]

Источник ЗШО	Марка угля	Химический состав, %								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	ППП
Апатитская ТЭЦ	Д	52,4	22,2	7,7	3,6	2,6	1,9	0,8	0,4	6,1
Северодвинская ТЭЦ	Д	60,8	17,7	5,9	2,1	2,7	2,3	3,5	0,3	2,3
Депутатская ТЭЦ	Д	54,0	26,0	6,0	4,0	0,7	0,08	0,5	1,0	2,1
Усть-Илимская ТЭЦ	Д, Г	47,2	25,0	8,1	13,0	1,7	0,68	0,2	0,1	14
Березовская ГРЭС	Б	9	12,5	12,8	50,6	8,1	0,4	0,5	6,2	5
Абаканская ТЭЦ	Б	33,2	8,3	10,5	32,1	7,1	0,3	0,3	4,0	0,5

Состав золошлаковых отходов, полученных в результате сжигания каменного угля, отличается превалированием кислотных оксидов кремния и алюминия, которые повышают температуры фазовых превращений и формируют устойчивую силикатную матрицу. В свою очередь, особенностью ЗШО бурых углей является высокое содержания основных оксидов – плавней: CaO, MgO. Ключевым критерием, определяющим вяжущие свойства золы и шлака, признано

наличие окиси кальция. В соответствии с ГОСТ 25592-2019 [21] золошлаковые смеси подразделяют на: кислые (образующиеся при сжигании антрацита, тощего каменного угля, каменного угля и бурого угля с содержанием оксида кальция не более 10 %) и основные (образуемые при сжигании бурого угля с содержанием оксида кальция более 10%). Согласно ОДМ 218.2.031-2013 [78] ЗШО можно классифицировать на высококальциевые (сумма оксидов кальция и магния не менее 20%) и низкокальциевые (сумма оксидов кальция и магния менее 20%).

Для прогнозирования вяжущих свойств и устойчивости материалов применяют следующие оценочные показатели:

1) модуль основности (гидросиликатный модуль) по формуле 1.2:

$$M_o = (CaO + MgO + K_2O + Na_2O) / (SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2) \quad (1.2)$$

2) силикатный (кремнеземистый) модуль по формуле 1.3:

$$M_c = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3) \quad (1.3)$$

3) коэффициент качества по формуле 1.4:

$$K = (CaO + Al_2O_3 + MgO) / (SiO_2 + TiO_2) \quad (1.4)$$

На основе данных показателей золошлаковые материалы можно разделить на три группы – активные, скрыто активные и инертные (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Классификация золошлаковых материалов [90]

Химические свойства		Золошлаковые материалы		
		активные	скрыто активные	инертные
Показатели качества	M_o	0,5-2,8	0,1-0,5	< 0,1
	M_c	1,5-7,8	1,4-3,6	1,3-3,2
	K	1,0-3,6	0,5-1,5	0,4-0,9
Содержание форм Са	СаО _{общ}	20-60	5-20	0,5-5
	СаО _{своб}	0-30	0-2	0-1
	СаО _{сульф}	0,5-9	0,2-2	0,1-1,6
	СаО _{карб}	15-45	5-15	0-5

Продолжение таблицы 1.4

Возможные области использования	Самотвердеющий материал. Местное вяжущее, изделия на его основе, преимущественно автоклавного твердения. Дорожное строительство	Требует интенсификации твердения. Производство изделий, твердеющих при тепловой обработке с активизаторами. Дорожное строительство	Сырье для производства кирпича, зольного гравия. Техногенный грунт Дорожное строительство
---------------------------------	---	--	---

Содержание свободного оксида кальция и щелочных оксидов определяют кислотно-основные свойства отхода. Водная вытяжка из высококальциевых ЗШО ($M_0 > 1$) имеет выраженную щелочную реакцию ($pH = 10,5-12,5$). Отходы от сжигания малореакционных углей (например, антрацита) с низким содержанием кальция и высоким содержанием кремнезема и глинозема ($M_0 < 1$) дают нейтральную или слабоокислую реакцию ($pH = 5,5-7,0$). Данный параметр важен для оценки возможного применения ЗШО в сельском хозяйстве и рекультивации нарушенных земель.

Золошлаковые отходы, образующиеся при сжигании углеродсодержащих топлив на теплоэнергетических установках, характеризуются наличием остаточного углерода, представленного преимущественно несгоревшими органическими частицами и продуктами неполного окисления топлива. Содержание углерода в ЗШО является важным технологическим и экологическим показателем, поскольку отражает степень выгорания топлива, эффективность процесса горения, а также потенциальную пригодность отходов к дальнейшей переработке и утилизации. Остаточный углерод в золошлаковых отходах обычно присутствует в двух основных формах: несгоревший фиксированный углерод – твердая углеродистая фаза, включающая частицы кокса, сажи и недожога; органически связанный углерод – остатки органического вещества, не подвергшегося полной термической деструкции.

Массовая доля углерода в ЗШО варьируется в широких пределах (от долей процента до 30-40 масс. % и более) в зависимости от ряда факторов: вида исходного топлива, гранулометрического состава топлива, режима горения, температуры в

топочной камере, времени пребывания частиц в зоне высоких температур и эффективности подачи воздуха.

Количественная оценка углерода в золошлаковых отходах проводится методом определения потерь при прокаливании (ППП) (таблица 1.5). Данный параметр является ключевым при оценке качества ЗШО и их пригодности для различных видов утилизации.

Таблица 1.5 – Классификация ЗШО по содержанию горючих веществ [78]

Содержание горючих веществ (Гор)	Потери массы при прокаливании золошлака по виду сжигаемого угля, % по массе		
	антрацитового	каменноугольного	буроугольного
Низкое (НГор)	меньше 7	меньше 5	меньше 3
Среднее (СГор)	от 7 до 15	от 5 до 10	от 3 до 7
Высокое (ВГор)	более 15	более 10	более 7

Высокое значение PPP указывает на низкую эффективность сгорания угля на ТЭС и повышенное содержание органических примесей в золе. Значительное количество несгоревшего угля снижает способность золы вступать в реакции гидратации, что критично для ее использования в качестве вяжущего материала. Однако высокое содержание горючих веществ означает, что такое сырье сохраняет калорийность. Это обуславливает возможности для его энергетической утилизации, например, сжигания в качестве низкосортного топлива или добавки к основному топливу.

Минеральный состав ЗШО представлен кристаллическими фазами и аморфным силикатным стеклом. К основным кристаллическим минералам относятся: кварц (SiO_2) – остаточный минерал из исходного угля, муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) – образуется при дегидратации глинистых минералов, гематит (Fe_2O_3) и магнетит (Fe_3O_4) – продукты окисления пирита, негашеная известь (CaO) – присутствует в высококальциевых золах. Стеклофаза является наиболее реакционноспособной частью ЗШО и определяет их пуццолановую активность.

Стекло, содержащееся в зольных частицах, может иметь различный химический состав: силикатный, алюмосиликатный или железисто-алюмосиликатный. Химическая активность золы, а также форма и характер поверхности ее частиц во многом определяются наличием аморфных глинистых

компонентов – таких как метакаолинит и слабоспекшееся аморфное вещество, – а также спекшихся и частично остеклованных фрагментов [90].

Если температура сгорания топлива была недостаточной, а зольная часть – тугоплавкой, образуются золы, состоящие преимущественно из аморфного глинистого материала. Их частицы имеют неправильную форму, высокую пористость и способность поглощать влагу. Крупные фракции зол часто представляют собой агрегаты, полученные спеканием множества мелких зерен. Они отличаются неоднородностью и низкой прочностью [90].

Применение золошлаковых отходов в различных сферах хозяйства лимитирует в том числе их гранулометрический состав, на который имеют существенное влияние тип топлива, технологии сжигания на ТЭС, системы золоулавливания и способ удаления шлака. Размер частиц ЗШО варьируется в достаточно широком диапазоне – от менее 1 микрона (мелкодисперсная зола-унос) до нескольких сантиметров (крупные куски шлака). Зола-унос состоит в основном из мелких сферических частиц, большая часть (до 70-80%) которых имеет размер менее 0,1 мм. Шлак характеризуется присутствием более крупных фракций от 0,1 до 10 мм и выше.

Химико-минеральный состав и физические свойства золошлаковых отходов являются основными факторами при оценке целесообразности и эффективности их утилизации. Ключевой особенностью золошлаков выступает наличие остаточного энергетического потенциала, представленного несгоревшим углеродом, и минеральной матрицы, образовавшейся в результате первичного высокотемпературного воздействия. Данная матрица, состоящая из алюмосиликатного стекла, кристаллических фаз и реакционноспособных оксидов, определяет поведение материала при повторном термическом воздействии (склонность к шлакообразованию, спеканию), а также влияет на кинетику дожигания углеродистой составляющей и состав продуктов переработки.

1.5 Оценка применимости существующих способов утилизации отходов обогащения угля

Правительством Российской Федерации в 2025 году утверждена «дорожная карта» по созданию системы и инфраструктуры использования побочных продуктов производства, вторичных ресурсов, отходов угледобывающей промышленности для производства продукции, направленная на реализацию федерального проекта «Экономика замкнутого цикла» и отражающая актуальность повышения объемов утилизации вторичных ресурсов, побочных продуктов производства и уменьшения образования отходов угольной промышленности.

Отходы углеобогащения благодаря своим свойствам являются ценным сырьем для различных отраслей промышленности. Ключевыми направлениями использования в качестве вторичного ресурса являются:

- 1) производство строительных материалов;
- 2) рекультивация нарушенных земель;
- 3) производство композиционных топлив.

Выбор конкретной сферы утилизации отходов определяется комплексом взаимосвязанных факторов: химическим и минеральным составом, физическими свойствами, экономической целесообразностью, экологическими требованиями и доступностью технологий переработки.

1.5.1 Потенциал использования в производстве строительных материалов

Производство керамических изделий

Наиболее перспективным направлением утилизации отходов углеобогащения в сфере производства строительных материалов является изготовление стеновой керамики (кирпич, керамические блоки). Данный сектор выступает крупнейшим потенциальным потребителем рассматриваемого техногенного сырья, что обусловлено наличием в угольных шламах и флотохвостах остаточного углерода. Углеродистые частицы выполняют как функцию внутреннего порообразователя, регулируя пористость продукции, так и служат дополнительным источником тепла в процессе обжига, обеспечивая более равномерное спекание керамической массы. Согласно результатам исследований

[44; 118; 130; 140], введение отходов в шихту позволяет сократить расход основного топлива на 70-80% при одновременном повышении прочностных характеристик готовых изделий за счет оптимизации структуры материала.

Однако именно содержание углеродистой составляющей является и основным лимитирующим фактором. Высокое содержание органики приводит к ее неполному выгоранию в стандартном режиме обжига, что вызывает дефекты структуры, снижает механическую прочность и ухудшает внешний вид продукции. В связи с этим, концентрация углерода в сырьевой смеси не должна превышать 12%, что ограничивает применение высокоуглеродистых отходов обогащения [189].

Производство цемента

В цементной промышленности накоплен значительный опыт утилизации отходов углеобогащения, которые применяются в качестве минеральных добавок или корректирующих компонентов сырьевой смеси. Для вовлечения в производство отходы подвергаются переработке. Ключевым этапом является обжиг при температурах 500-800 °С, в ходе которого происходит дегидратация и аморфизация глинистых компонентов с образованием метакеолининовой фазы, обладающей пуццолановой активностью, а также выгорание органики. Далее обожженные отходы вводят как дополнительное вяжущее в портландцементы. Аморфные оксиды кремния и алюминия в составе угольного шлама вступают в химическую реакцию с гидроксидом кальция, продуктом гидратации клинкера, образуя дополнительные количества вторичных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, что приводит к уплотнению микроструктуры цементного камня. Одновременно частицы добавки выполняют функцию микронаполнителя, оптимизируя гранулометрический состав смеси и снижая ее водопотребность [125; 153; 165; 187].

По сравнению с традиционными добавками термообработанные отходы обогащения угля чаще оказывают ускоряющее действие на твердение цемента и в большей степени способствуют набору прочности на ранних стадиях, что объясняется спецификой их химико-минерального состава после активации.

Однако применение отходов углеобогащения в цементной промышленности сталкивается с рядом существенных ограничений, ключевым из которых является непостоянство химического и минерального состава отходов. Лимитирующим параметром выступает содержание остаточного органического углерода [200]. Его высокое содержание (более 5-10% по массе) нарушает процесс гидратации цемента, адсорбируя молекулы воды, что приводит к значительному снижению прочности и долговечности бетона. Кроме того, частицы угля могут выступать центрами накопления влаги, провоцируя вспучивание и коррозию стальной арматуры. Ограничивает применение отходов и присутствие реакционноспособных форм серы. Соединения серы (например, пирит) при гидратации могут окисляться с образованием сульфатов, которые впоследствии вступают в реакции расширения с алюминатными фазами цемента, вызывая внутренние напряжения, растрескивание и разрушение конструкции [123; 188; 194].

Вместе с тем наличие глинистых минералов и монтмориллонита, обладающих высокой удельной поверхностью и способностью к набуханию, приводит к чрезмерному повышению водопотребности цементной смеси, что в дальнейшем увеличивает пористость затвердевшего камня, снижая его прочность и морозостойкость.

Использование в качестве заполнителя бетона

Отходы обогащения угля могут использоваться в качестве заполнителей в бетоне, что способствует снижению экологической нагрузки и стоимости продукции. Исследования показывают [141; 142], что частичная замена природных заполнителей (песка и гравия) на угольные отходы до 5-10% может улучшить механические свойства бетона, такие как прочность на сжатие и изгиб, а также повысить жесткость.

Ключевым аспектом является разделение отходов по их реакционной способности: инертные хвосты, состоящие преимущественно из стабильных минералов (кварц, полевые шпаты), выполняют роль структурного наполнителя, в то время как хвосты с содержанием глинистых или карбонатных компонентов

могут проявлять слабую пущолановую или гидравлическую активность, способствуя формированию дополнительных контактов на границе раздела «заполнитель-цементная матрица» [1].

Для повышения качества заполнителей из угольных отходов применяют термическую обработку (обжиг), которая увеличивает твердость частиц и улучшает механические характеристики бетона. Однако при высоких долях замещения ($>10-20\%$) возможно снижение прочности и увеличение водопоглощения, что требует использования армирующих волокон или других добавок для компенсации потерь свойств [142].

Критическими факторами для использования отходов в данном направлении являются содержание остаточного органического углерода, сульфидов (в первую очередь пирита) и глинистых фаз. Органические вещества могут замедлять гидратацию цемента и создавать зоны слабого сцепления, в то время как сульфиды, подвергаясь окислению и гидратации во влажной среде, являются источником внутренней сульфатной агрессии, приводящей к расширению и растрескиванию.

Исходя из вышеперечисленного, применение отходов углеобогащения в производстве строительных материалов демонстрирует значительный потенциал, но имеет комплекс ограничений, обусловленных природой самого сырья. Ключевые барьеры, такие как высокое содержание остаточного органического углерода, присутствие реакционноспособных соединений серы и глинистых минералов, существенно сужают область эффективного использования рассматриваемого техногенного сырья в рамках технологических регламентов. Существующие методы обработки, в частности, термическое воздействие, энергозатратны и экономически оправданы лишь для ограниченного перечня углеродсодержащих отходов.

1.5.2 Потенциал использования при рекультивации нарушенных земель

Отходы обогащения угля обладают комплексом агрофизических и агрохимических свойств, что делает их потенциально пригодными для использования в качестве техногенного субстрата при рекультивации нарушенных земель. Основной агрохимический потенциал заключается в наличии в их составе

органического вещества и ряда макроэлементов (азот, фосфор, калий), благодаря чему они могут выступать источником питания для растений и улучшать химические показатели почвы [128; 135].

Кроме того, угольные шламы характеризуются высокой пористостью и влагоудерживающей способностью [128; 155]. Эти свойства позволяют им улучшать структурно-агрегатное состояние и водно-воздушный режим рекультивируемых земель, создавая более благоприятные условия для развития корневых систем. Щелочная реакция некоторых угольных отходов делает возможным их использование в качестве мелиорантов для нейтрализации кислых почв, что является ключевой задачей при восстановлении многих нарушенных территорий [97; 206].

На техническом этапе рекультивации отходы, преимущественно крупные фракции хвостов, выступают в качестве основного планировочного материала для формирования рельефа – засыпки карьерных выемок, отвалов или создания противofильтрационных экранов. Ключевой задачей на данном этапе является послойное уплотнение и изоляция потенциально токсичных компонентов (таких как пиритсодержащие шламы) внутри конструкции, предотвращая их контакт с атмосферными осадками и последующее образование кислотных дренажных вод.

На последующем биологическом этапе отходы выполняют роль минеральной основы для развития растительности. Также в отходах обогащения угля присутствуют гуминовые вещества, составляющие основу для получения гуминовых препаратов и удобрений. Эти продукты способны улучшать агрофизические характеристики почв и стимулировать процессы гумусообразования. Однако технология извлечения данных веществ является достаточно сложной. Получение гуминовых кислот из отходов угля требует проведения таких операций, как экстракция, центрифугирование и осаждение с рядом промежуточных стадий, в результате чего значительная часть исходного сырья переходит в категорию вторичных отходов [59].

Использование отходов обогащения угля в качестве рекультиванта, несмотря на определенный агрохимический и мелиоративный потенциал, сопряжено с рядом

ограничений и экологических рисков. Основным недостатком является потенциальная токсичность подобных материалов. Многие отходы, особенно из пиритсодержащих пород, при контакте с атмосферным кислородом и водой подвергаются окислению с образованием кислых дренажных вод, обогащенных сульфатами, железом и подвижными формами тяжелых металлов. Этот процесс приводит к вторичному загрязнению почв, поверхностных и грунтовых вод.

Технологическим препятствием является и высокая изменчивость состава отходов даже в пределах одного месторождения. Это делает невозможным разработку универсальных рецептур и требует дорогостоящего индивидуального подхода для каждого объекта рекультивации. При этом, с экономической точки зрения, предварительная подготовка отходов часто оказывается сопоставима по затратам или превышает стоимость использования традиционных грунтов.

1.5.3 Потенциал использования в качестве компонента твердых композиционных топлив

Использование отходов обогащения угля в топливных композициях основано на их энергетической ценности, что обеспечивается высоким остаточным содержанием углерода в отходах. Формирование композиционных топлив на основе углесодержащего сырья происходит путем подбора к основному компоненту связующих, функциональных добавок, обеспечивающих требуемые реологические, теплотехнические и экологические характеристики. Выбор дополнительных компонентов зависит от планируемой технологической формы композиционного топлива. На данный момент в мировой практике применяются несколько способов термической утилизации отходов углеобогащения: газификация, получение водоугольных и органоводоугольных суспензий с дальнейшим сжиганием, брикетирование.

Газификация

Газификация отходов обогащения угля представляет собой термохимический процесс конверсии углеродсодержащего сырья в горючий газ путем высокотемпературного нагрева при контролируемом недостатке окислителя. Данная технология рассматривается как один из наиболее перспективных методов

утилизации угольных шламов, флотохвостов и других техногенных отходов, позволяющий извлекать их энергетический потенциал с меньшей экологической нагрузкой по сравнению с прямым сжиганием.

Основными стадиями процесса являются [183]:

1. Сушка при температуре 20-100 °С - происходит удаление влаги;
2. Пиролиз (150-700 °С) - термическое разложение органики без O_2 с образованием твердого остатка (кокс, полукокс, зола) и летучих (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , тяжелые углеводороды, смолы, H_2O);
3. Собственно газификации (800-1200 °С) - взаимодействие углерода и пиролизных продуктов с газифицирующей средой (O_2 , H_2O , CO_2 , иногда CO_2 +пар).

В результате данных реакций твердый углерод превращается в синтез-газ ($CO+H_2$) при одновременном образовании минерального остатка [183].

Кроме того, процесс включает подготовку сырья (обезвоживание, дробление, иногда брикетирование), подачу в газификатор, охлаждение и очистку синтез-газа, утилизацию/переработку золы. Синтез-газ после газификатора охлаждают, отделяют твердые частицы, затем очищают от сероводорода и углекислого газа в абсорбционных системах с циркуляцией абсорбента. Такой газ может использоваться для выработки тепла и электроэнергии, а также как химическое сырье (например, для получения жидких углеводородов или метанола) [213].

Технологическая реализация газификации угольных отходов сопряжена с рядом сложностей, обусловленных спецификой сырья: высокой зольностью, повышенной влажностью, мелкодисперсностью и нестабильностью состава. При термической утилизации низкосортных угольных топлив наблюдаются высокая инерционность зажигания, пониженная температура в зоне горения и, как следствие, повышенный недожог органической части, а также значительные антропогенные выбросы. Для преодоления этих ограничений разрабатываются различные технологические подходы.

В настоящее время предложены разнообразные методы газификации, отличающиеся главным образом, крупностью перерабатываемого топлива, способом его подачи в газогенератор, температурой газификации, давлением в

газогенераторе, составом дутья, а также проведением процесса без подачи тепла из постороннего источника и с подачей тепла – соответственно, адиабатические и аллотропические процессы [116].

Несмотря на развитие новых технологий, утилизация отходов обогащения угля с использованием газификации имеет серьезные технологические, экологические и экономические недостатки. Технологические ограничения выражаются в низкой степени конверсии углерода, образовании смол и невысокой теплоте сгорания синтез-газа, что требует применения сложных методов оптимизации и дорогостоящих катализаторов [184]. Минеральная часть сырья провоцирует шлакование, агломерацию, эрозию и коррозию футеровки, засорение газоходов, что снижает надежность работы газификаторов [184].

Экологические ограничения заключаются в том, что при газификации образуются смолистые вещества (особенно при низкотемпературных режимах), которые требуют улавливания и утилизации. Кроме того, процесс газификации сопровождается эмиссией диоксида углерода, затраты на улавливание которого делают процесс практически нерентабельным. При сжигании полученного синтез-газа образуются оксиды азота, а при наличии серы в исходном сырье - сероводород, который необходимо удалять из газа перед его использованием, что также ведет к удорожанию процесса [159; 184].

Совокупность перечисленных факторов делает широкомасштабное применение газификации угольных отходов проблематичным без кардинального улучшения технологий переработки образующихся вторичных отходов.

Получение водоугольных и органоводоугольных суспензий с дальнейшим сжиганием

Получение водоугольных (ВУТ) или органоводоугольных (ОВУТ) топливных суспензий на основе отходов углеобогащения является одним из наиболее популярных направлений внедрения безотходных технологий в угольной промышленности.

Водоугольные и органоводоугольные суспензии представляют собой дисперсные системы, в которых в качестве дисперсной фазы выступают

тонкоизмельченные отходы обогащения угля (преимущественно фильтр-кеки, флотохвосты, шламы), а дисперсионной средой является вода или смесь воды с жидкими горючими компонентами (например, отработанными минеральными маслами). Исходное сырье для их приготовления характеризуется высокой влажностью (30-45%), зольностью (от 20 до 60%) и тонкодисперсным составом. При этом, пригодными для переработки являются отходы с зольностью не более 40 %, низшей удельной теплотой сгорания не менее 14 МДж/кг и содержанием летучих компонентов не менее 20% [192].

Технология приготовления суспензий включает несколько последовательных стадий. На первом этапе отходы углеобогащения подвергаются мокрому измельчению в гидроударных дезинтеграторах до достижения гранулометрического состава с преобладанием частиц размером менее 100-150 мкм, что обеспечивает необходимые реологические и седиментационные характеристики суспензии. На стадии измельчения часто применяют магнитную сепарацию для извлечения магнетита, который возвращается в технологический цикл обогащения угля. Далее измельченный материал поступает в гомогенизатор (обычно турбинного типа), где смешивается с водой и, при необходимости, с добавками - пластификаторами (до 2%) или горючими компонентами, такими как отработанное моторное масло (до 5-15% от массы твердого компонента) [192; 198]. Содержание твердой фазы в готовой суспензии поддерживается в диапазоне 55-60 масс. %, что обеспечивает оптимальное сочетание текучести, стабильности и теплотворной способности. Для предотвращения расслоения при хранении суспензии подвергают постоянному перемешиванию в накопительных емкостях [76; 192].

Основным достоинством использования ВУТ и ОВУТ является возможность утилизации отходов обогащения угля, что снижает техногенную нагрузку на окружающую среду [41]. Ряд исследователей [158; 166; 192; 198] утверждают, что при факельном сжигании водоугольных суспензий (в отличие от пылеугольного) происходит значительное сокращение выбросов загрязняющих веществ: оксидов азота, оксидов серы, суммы углеводородов. Это обусловлено присутствием воды в

составе топлива: при высоких температурах происходит ее разложение с образованием водорода, который восстанавливает оксиды азота и серы до молекулярных азота и серы, а также усиливается эффект «микровзрывов» капель, интенсифицирующий процессы смесеобразования и догорания углеродного остатка. Добавление масла позволяет повысить теплотворную способность суспензии, улучшить воспламеняемость и седиментационную устойчивость без критического увеличения выбросов.

Однако применение водоугольных и органоугольных суспензий в качестве топлива в энергетических установках имеет ряд критических недостатков. Одним из них является значительные безвозвратные потери тепловой энергии на фазовый переход воды, содержащейся в суспензии. В процессе сжигания вода, составляющая 40-45% массы топлива, не участвует в экзотермической реакции окисления углерода. На ее нагрев до температуры кипения и последующее парообразование затрачивается скрытая теплота парообразования, что приводит к снижению полезного тепловыделения. Как следствие, коэффициент полезного действия котельного агрегата при переходе на ВУТ падает с нормативных 90-92% до 75,9-80,1% [192].

Кроме того, эксплуатация технологий ВУТ и ОВУТ в регионах с отрицательными температурами (характерных для большинства угледобывающих бассейнов России) сталкивается с проблемами, связанными с физико-химическими свойствами дисперсионной среды. Поскольку основой суспензии является вода, при температуре ниже 0°C происходит ее кристаллизация. Замерзание приводит к потере текучести, разрушению структуры суспензии и выходу из строя всего технологического тракта - от емкостей хранения до насосного оборудования и форсунок. Обеспечение круглогодичной работы требует строительства отапливаемых помещений для узлов приготовления и хранения, а также обогрева всех трубопроводов подачи топлива к котлам. Это многократно увеличивает капитальные затраты и эксплуатационные расходы на энергоносители для подогрева [170; 172].

Помимо указанных выше, существуют и другие технологические ограничения. Высокая абразивность тонкодисперсных угольных частиц вызывает интенсивный износ насосного оборудования, запорной арматуры и особенно форсунок, что требует применения дорогостоящих износостойких материалов и частых ремонтов [164]. Суспензии склонны к седиментации (расслоению) при хранении и транспортировке: для частиц крупнее 50 мкм требуется постоянное перемешивание в емкостях и поддержание турбулентного режима в трубопроводах для предотвращения оседания твердой фазы. Добавление в состав ОВУТ отработанных масел, улучшая энергетические характеристики, приводит к увеличению эмиссии непредельных и полиароматических углеводородов, включая бенз(а)пирен, что требует более сложных и дорогих систем очистки дымовых газов. Технология чувствительна к вариабельности состава исходных отходов (зольности, влажности, гранулометрии), что делает необходимым создание усреднительных складов и постоянный лабораторный контроль, усложняя производственный цикл. Таким образом, несмотря на экологическую привлекательность утилизации отходов, метод ВУТ и ОВУТ требует решения сложного комплекса энергетических, климатических и эксплуатационных проблем.

Пеллетирование

Пеллетирование – это процесс прессования топливного сырья в гранулы или пеллеты. Эффективность процесса пеллетирования и качество готовых топливных пеллет напрямую зависят от соблюдения требований к исходному сырью. В качестве сырьевой базы для получения топлива из отходов угольной промышленности, как правило, используют угольные шламы и отсев угля. Ключевыми параметрами, подлежащими контролю и корректировке на этапе подготовки, являются гранулометрический состав, влажность, зольность и теплотворная способность материала.

Гранулометрический состав исходного материала является одним из важнейших факторов, определяющих прочность пеллет. Для эффективного прессования требуется тонкодисперсное сырье. Согласно техническим решениям, описанным в литературе, для пеллетирования обычно используют угольную

мелочь и шламы фракцией до 6 мм [12]. Наличие крупных включений ухудшает структуру пеллет, создавая зоны концентрации напряжений. Наилучшая упаковка частиц и, как следствие, максимальная прочность достигаются при наличии в шихте более мелких фракций. Исследования показывают, что эффективно использование материала, в котором присутствуют частицы размером менее 0,2 мм, так как они обеспечивают большую площадь контакта и лучшее склеивание под действием связующего [12].

Существенное значение имеет влажность исходного материала. Оптимальное содержание влаги в сырье перед пеллетированием, как правило, составляет 8-15% [12; 181]. При более высокой влажности ухудшается формирование пеллет, снижается их прочность и увеличиваются энергетические затраты на сушку. В то же время слишком низкая влажность может препятствовать эффективному связыванию частиц при прессовании [161].

Зольность отходов определяет теплотворную способность будущих пеллет и, соответственно, область их применения. Повышенное содержание минеральной части снижает теплотворную способность и может отрицательно влиять на их эксплуатационные характеристики при сжигании. Как правило, для производства топливных пеллет предпочтительно использовать сырье с зольностью не выше 35%, однако допустимые значения могут варьироваться в зависимости от технологии пеллетирования и требований к конечному продукту. Дополнительным параметром является содержание летучих веществ и фиксированного углерода, определяющих энергетическую ценность топлива. Чем выше содержание углерода и ниже доля инертных компонентов, тем выше низшая теплота сгорания получаемых пеллет.

На данный момент в мировой практике используется два способа пеллетирования: с добавкой связующих веществ и без связующих.

В основе технологии пеллетирования без применения связующих веществ лежат естественные физико-химические механизмы сцепления частиц, которые активируются под действием высокого давления и температуры. В зависимости от свойств исходного угля и условий процесса, связывание может происходить по

нескольким механизмам, которые в научной литературе сформулированы в виде пяти основных теорем: капиллярной, адгезионных молекул, битумов и гуминовых кислот, коллоидной, а также теоремы плотной воды и катионной мембраны.

Капиллярная теорема описывает механизм, при котором связующую роль выполняет вода, содержащаяся в капиллярах угля. В процессе прессования под действием внешнего давления капилляры разрушаются, и вода выдавливается на поверхность частиц, заполняя промежутки между ними и образуя водяную пленку. После снятия давления происходит небольшое расширение капилляров, и часть воды втягивается обратно, в то время как другая часть остается на поверхности частиц, формируя под действием сил поверхностного натяжения мениски вогнутой формы. Именно эти мениски создают капиллярные силы, которые стягивают частицы друг к другу, обеспечивая прочность пеллет. Данный механизм особенно эффективен для лигнитов, характеризующихся развитой капиллярной структурой [169; 204].

Теорема адгезионных молекул делает акцент на силах молекулярного взаимодействия между частицами. Согласно этой теореме, связывание обусловлено давлением воды, заполняющей первичные капиллярные поры в промежутках между частицами, что приводит к возникновению поверхностного натяжения и, как следствие, вторичных капиллярных сил адсорбции. Основными силами, удерживающими частицы вместе, являются капиллярные силы и силы Ван-дер-Ваальса.

Теорема битумов и гуминовых кислот заключается в том, что бурые угли содержат значительное количество асфальтенов и гуминовых кислот. При нагреве до температуры около 70 °С асфальтены размягчаются и переходят в пластическое состояние, начиная выполнять функцию связующего вещества, скрепляющего угольные частицы. Гуминовые кислоты, в свою очередь, характеризуются коллоидной структурой и сильной полярностью. Под действием внешнего давления сильное полярное взаимодействие между молекулами гуминовых кислот усиливает сцепление частиц, что способствует формированию прочного брикета [138; 169].

Коллоидная теорема рассматривает уголь и отходы его обогащения как сложную коллоидную систему, состоящую из жидких и твердых компонентов, причем твердая фаза представлена мельчайшими гранулами гуминовых кислот. Под воздействием внешнего давления эти гранулы гуминовых кислот образуют межмолекулярные коагуляционные связи, скрепляющие частицы угля [169].

Теорема плотной воды и катионной мембраны объясняет способность влажных измельченных углей к формованию под давлением. В процессе переработки на поверхности частиц образуется слабый отрицательный заряд, что связано с разрывом части кристаллических решеток и мостиковых связей. Уголь также содержит ионы натрия и кальция. Эти катионы растворяются в воде, заставляя полярные молекулы воды упорядоченно двигаться вокруг них, формируя так называемую катионную мембрану [147; 150; 169].

Все пять теорем описывают различные, но зачастую взаимодополняющие механизмы естественного связывания угольных частиц, что позволяет получать pellets без введения дополнительных связующих материалов.

Основным недостатком pelletирования отходов углеобогащения без связующих является его ограниченная применимость: технология эффективна преимущественно для молодых бурых углей, содержащих природные битумы и гуминовые кислоты, тогда как каменные угли и антрациты, составляющие значительную часть отходов, с трудом поддаются формованию без связующих. Процесс требует создания специальных условий (давление до 100-120 МПа, нагрев до 400-500 °С), что ведет к высоким энергозатратам, интенсивному износу оборудования и необходимости строгого контроля влажности сырья. Кроме того, полученные pellets часто обладают низкой водостойкостью, разрушаясь при контакте с водой.

Для обеспечения достаточной механической прочности и устойчивости pellet при транспортировке и хранении, как правило, требуется использование связующих веществ. Выбор связующего определяется свойствами исходного сырья, технологией pelletирования и экономическими факторами. Связующие вещества, применяемые при переработки углеродсодержащих отходов,

подразделяются на три основные группы: неорганические связующие, органические связующие и композиционные связующие.

Неорганические связующие вещества, к которым относятся глина, бентонит, известь, цемент, силикат натрия и другие минеральные компоненты, занимают важное место в технологии брикетирования и пеллетирования углеродсодержащих материалов благодаря совокупности уникальных физико-химических свойств. Их применение обусловлено такими преимуществами, как широкая ресурсная база, невысокая стоимость, хорошая термостойкость, обеспечивающая сохранение прочностных характеристик брикетов при высоких температурах, и выраженная гидрофильность, способствующая эффективному смешиванию с увлажненным угольным сырьем. Вместе с тем, использование неорганических связующих сопряжено с рядом существенных ограничений, главным из которых является неизбежное повышение зольности готового продукта. Поскольку эффективное связывание частиц требует введения значительных количеств связующего (от 6-8% для бентонита до 25-30% для извести), возрастает доля минеральной составляющей, что закономерно приводит к снижению удельной теплоты сгорания топливных брикетов и пеллет. При содержании неорганического связующего свыше 15% наблюдается ухудшение полноты выгорания топлива, особенно выраженное для глинистых связующих [211].

Органические связующие вещества представляют собой обширную группу материалов, классифицируемую на четыре основные категории: связующие на основе биомассы, каменноугольные пеки и нефтяные битумы, лигносульфонатные связующие, а также полимерные связующие [3; 12; 77; 91; 211]. К связующим на основе биомассы относят сельскохозяйственные отходы (солому, стебли кукурузы, рисовую шелуху), водные растения и отходы деревообработки. Ключевую роль в формировании прочной структуры брикета или пеллет играют целлюлозные волокна биомассы. Волокна формируют пространственную сетчатую структуру, в которую включаются и удерживаются частицы угля. При этом механическое зацепление усиливается за счет проникновения волокон в поры и неровности поверхности угольных частиц [207].

Каменноугольные пеки, нефтяные битумы и смолистые остатки благодаря химическому сродству с углем обладают высокой смачивающей способностью и после отверждения надежно скрепляют частицы. Лигносульфонаты, являясь побочным продуктом целлюлозно-бумажных производств, содержат лигнин и его производные, что обеспечивает высокую адгезионную способность. Полимерные связующие, среди которых наиболее распространены крахмалы различных видов (кукурузный, пшеничный, картофельный, рисовый), а также карбоксиметилкрахмал и поливиниловый спирт, считаются эффективными, причем модифицированные формы, такие как желатинизированный или щелочной крахмал, демонстрируют улучшенные технологические свойства.

Органические связующие обладают рядом существенных преимуществ. Они обеспечивают высокую механическую прочность пеллет, не увеличивая зольность топлива и сохраняя его теплотворную способность, а также характеризуются низкой температурой воспламенения и хорошей горючестью.

Однако органические связующие на основе крахмала обладают недостаточной водостойкостью, вызывая разрушение брикетов при контакте с водой и ограничивая условия их хранения и транспортировки. Высокая стоимость крахмала и синтетических полимеров значительно увеличивает себестоимость готовой продукции. Использование же пеков и битумов сопровождается выделением с отходящими газами специфических загрязняющих веществ в процессе сжигания. К основным недостаткам лигносульфонатных связующих относятся низкая термостойкость и потеря прочности при нагреве, слабая водостойкость готовых брикетов, а также ограниченная связующая способность, требующая комбинирования с другими компонентами.

В качестве комбинированных связующих используются композиции, сочетающие органические и неорганические компоненты для достижения синергетического эффекта. Применяются следующие основные типы комбинированных связующих: гумато-глинистые композиции (гумат натрия с бентонитом и каолином), цементно-известково-поливиниловые смеси, лигносульфонатные композиции с глиной, битумно-эмульсионные составы с

катионными эмульгаторами, а также многокомпонентные системы на основе лигносульфоната натрия, карбоксиметилцеллюлозы, карбоксиметилкрахмала и бентонита.

Основные недостатки комбинированных связующих включают повышенную зольность готовых брикетов вследствие введения неорганических компонентов, а также высокую стоимость некоторых органических составляющих. Кроме того, отдельные композиции характеризуются низкой термической стабильностью при высоких температурах или сложностью технологического процесса приготовления [211].

Совокупность технологических, экономических и экологических преимуществ делает связующие на основе биомассы наиболее предпочтительным вариантом для практической реализации.

В общем виде технология пеллетирования включает несколько последовательных этапов. Первым этапом является подготовка сырья, которая заключается в измельчении угольных отходов до оптимальной крупности и, при необходимости, их сушке до требуемой влажности. Параллельно осуществляется подготовка связующего компонента, которая может включать его нагрев, растворение или эмульгирование [4].

Второй этап – дозирование и смешивание компонентов. Подготовленное связующее в заданной пропорции тщательно перемешивается с угольной шихтой для обеспечения равномерного распределения связующего по поверхности частиц. Оптимальное содержание связующего зависит от его типа и свойств исходного углесодержащего сырья [4; 119; 193].

Ключевым этапом является прессование (гранулирование) подготовленной шихты. Формование осуществляется на пресс-грануляторах различных типов – с плоской или кольцевой матрицей, валковых, штемпельных или экструзионных прессах. Давление прессования варьируется в широких пределах (от 20 до 300 МПа) в зависимости от типа связующего и требуемых характеристик продукта. Механизм формирования пеллет описывается теорией твердых и жидких мостиков:

связующее проникает в поры и неровности поверхности, а после отверждения образует прочные «связующие мостики» в точках контакта частиц [4; 119; 193].

Заключительным этапом является отверждение и охлаждение готовых пеллет. В зависимости от типа связующего этот процесс может происходить естественным путем при охлаждении, либо требовать дополнительной термической обработки или выдержки. Стоит учитывать, что технологическая схема, включающая подготовку сырья, дозирование, смешение, прессование и отверждение, должна быть оптимизирована с учетом свойств конкретного сырья и выбранного типа связующего для получения конкурентоспособного топлива.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что каждое из направлений утилизации отходов обогащения угля имеет свои технологические ограничения и экологические риски. Применение отходов в строительной промышленности и рекультивации лимитируется нестабильностью состава, повышенным содержанием органического углерода, сульфидов и глинистых минералов, что требует сложной предварительной обработки и не гарантирует стабильного качества конечной продукции. В сфере производства топлив технологии газификации и получения водоугольных суспензий сопряжены с высокими энергозатратами, проблемами эксплуатации в зимних условиях и образованием вторичных загрязнителей. В этом контексте пеллетирование отходов углеобогащения с применением связующих на основе растительной биомассы представляет собой наиболее перспективное направление. Данный подход позволяет не только утилизировать отходы, но и получать востребованное топливо с регулируемыми характеристиками, при этом использование биомассы в качестве связующего не повышает зольность, обеспечивает высокую механическую прочность пеллет и способствует вовлечению возобновляемых ресурсов в производственный цикл.

1.6 Оценка применимости существующих способов утилизации золошлаковых отходов

В Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2050 года установлен целевой показатель использования золошлаков (в % от годового объема

образования): 50% к 2036 г. и 90% к 2050 г. Распоряжением Правительства Российской Федерации №1557-р от 15.06.2022 утвержден комплексный план по повышению объемов утилизации золошлаковых отходов V класса опасности. В рамках исполнения данного плана в 16 регионах России реализуются региональные программы по повышению объемов использования золошлаков ТЭС.

Практически весь объем ЗШО, потребляемый непосредственно на объектах энергетики, используется для рекультивации нарушенных земель, объектов размещения отходов (60-65%); строительства, ремонта золошлакоотвалов (около 25%), ликвидации отработанных горных выработок (около 8%). Объемы потребления отходов для собственных нужд ТЭС имеют тенденцию к снижению, так как золошлаки не применяются в основных производственных процессах, а потребности предприятий в строительстве, реконструкции, ремонте золоотвалов, рекультивации земель и ликвидации горных выработок носят непостоянный, эпизодический характер. Основной объем утилизируемых ЗШО приходится на сторонние организации и применяется в основном для строительных нужд, производства стройматериалов; ликвидации отработанных горных выработок; рекультивации нарушенных земель и объектов размещения отходов [60].

1.6.1 Потенциал использования в дорожном строительстве

Научно-технический потенциал применения золошлаковых отходов теплоэнергетики в дорожном строительстве реализуется по нескольким направлениям, включающим использование тонкодисперсной золы-уноса в качестве пуццолановой добавки, оптимизирующей микроструктуру цементных и асфальтобетонных композитов, а также применение более крупных фракций в роли инертных заполнителей при устройстве оснований и дополнительных слоев дорожной одежды. ЗШО также применяются для стабилизации местных грунтов, улучшая их деформационные характеристики и снижая пластичность.

В соответствии с действующей нормативной базой золошлаковые материалы классифицируются как дисперсионные антропогенные грунты и допускаются к использованию при сооружении насыпей земляного полотна автомобильных дорог [20; 78]. Исследования физико-механических свойств ЗШО из различных регионов

подтверждают их пригодность для данных целей: материалы характеризуются низкой связностью, высокой пористостью и малым морозным пучением, однако требуют учета хрупкости частиц при уплотнении и контроля влажности в процессе эксплуатации [145].

Практическая апробация технологии, проведенная в ходе реализации ряда проектов по реконструкции и строительству федеральных трасс, показала, что участки дорог с использованием ЗШО в теле насыпи обладают эксплуатационными характеристиками не ниже традиционных, при этом отмечаются улучшенные теплоизоляционные свойства и необходимость укрепления откосов для предотвращения влагонакопления [94; 100].

Несмотря на значительный потенциал применения золошлаковых отходов в дорожном строительстве, данное направление утилизации сопряжено с рядом существенных ограничений, основным из которых является потенциально высокое содержание несгоревшего углерода, которое критически влияет на эксплуатационные характеристики дорожных конструкций. Высокое содержание углерода снижает пуццолановую активность золы, делая ее малоэффективной в качестве активной минеральной добавки, и увеличивает водопотребность смесей, что приводит к необходимости повышения расхода вяжущих материалов. При использовании таких ЗШО в асфальтобетонах углеродистые частицы, обладая развитой пористостью и высокой адсорбционной способностью, поглощают битум, увеличивая его расход и снижая прочностные характеристики покрытия. Кроме того, нестабильность содержания остаточного углерода, обусловленная вариабельностью режимов сжигания угля на ТЭС, делает невозможным прогнозирование свойств материала и требует постоянного дорогостоящего контроля качества каждой партии.

1.6.2 Потенциал использования в производстве строительных материалов

Цементная промышленность и производство бетона являются крупнейшими потенциальными потребителями золошлаковых отходов. Согласно ГОСТ 31108-2020 [22], зола-унос допускается в качестве минеральной добавки в различных

типах цемента: от 6 до 20% в портландцементе, от 21 до 35% в пуццолановом и от 11 до 30% в композиционном цементе.

Научные исследования и промышленные испытания подтверждают техническую возможность частичной замены клинкера и природного заполнителя золошлаковыми материалами при производстве цементов и бетонов. Оптимальный уровень замещения варьируется в диапазоне 10-30% в зависимости от типа отходов (зола-унос, шлак), условий твердения и требуемых характеристик конечного продукта. Установлено, что бетоны с золошлаковыми добавками демонстрируют более высокие прочностные показатели при длительных сроках твердения за счет протекания вторичной пуццолановой реакции, несмотря на возможное снижение ранней прочности. Микроструктурные исследования подтверждают образование дополнительных количеств гидросиликата кальция, что приводит к формированию более плотной и прочной структуры цементного камня [54; 175].

Помимо применения в качестве добавки к цементу, золошлаковые отходы могут использоваться как частичная замена природного песка в бетонных смесях, что позволяет не только сократить потребление природных ресурсов, но и снизить массу готовых изделий, классифицируя их как легкие бетоны. В производстве ячеистых бетонов (газоблоков) содержание золошлаковой смеси может достигать 30%, обеспечивая отличные теплоизоляционные и прочностные характеристики продукции [120; 144; 163].

Реализация потенциала золошлаковых отходов в цементной и бетонной промышленности сдерживается комплексом технологических ограничений. Ключевым фактором выступает вариабельность состава материала, обусловленная нестабильностью характеристик исходного угля и режимов его сжигания. Повышенное содержание несгоревшего углерода приводит к снижению пуццолановой активности, росту водопотребности смесей и замедлению гидратационных процессов. Присутствие сульфидов и свободного оксида кальция создает риск внутренней сульфатной коррозии и деформаций, ухудшающих долговечность конструкций. Дополнительные сложности связаны с высокой исходной влажностью отвальных смесей, требующей предварительной сушки или

модернизации помольного оборудования, что повышает энергозатраты. Наличие тонкодисперсных глинистых компонентов также негативно сказывается на реологических свойствах бетонных смесей, увеличивая их водопотребность.

1.6.3 Потенциал использования при рекультивации нарушенных земель

Эффективность использования ЗШО при рекультивации нарушенных земель обусловлена их физико-химическими свойствами: дисперсным и песчаным составом, позволяющим формировать стабильные дренируемые слои, улучшающие водно-воздушный режим рекультивируемых земель, а также наличием макро- и микроэлементов, способных выступать в роли мелиорантов и источников питания для растений [105].

На техническом этапе рекультивации золошлаки применяются в качестве планировочного материала для засыпки карьеров, провалов, оврагов, формирования откосов и иных техногенных форм рельефа. Как свидетельствует практика реализации проектов в различных регионах [92; 93], использование золошлаковых материалов позволяет эффективно восстанавливать нарушенные территории, утилизируя при этом значительные объемы отходов. ЗШО также могут служить материалом для создания противофильтрационных экранов и изолирующих слоев при санации промышленных площадок и полигонов.

На биологическом этапе рекультивации ЗШО используются в качестве компонента искусственных почвогрунтов. Для создания плодородного субстрата их смешивают с органическими и минеральными добавками: торфом, черноземом, осадками сточных вод, лигнином. Результаты вегетационных экспериментов показывают, что многокомпонентные смеси на основе ЗШО могут обеспечивать удовлетворительные условия для произрастания многолетних трав (клевера, овсяницы, мятлика). Оптимальные соотношения компонентов подбираются экспериментально с учетом локальных условий и позволяют минимизировать фитотоксическое действие, достигая всхожести семян и энергии прорастания, сопоставимых с контролем (например, смесь чернозема, торфа и золы в пропорции 1:1:0,5) [62]. Кроме того, золошлаки без внесения мелиорантов могут выступать в

качестве самостоятельного субстрата, пригодного для начального развития травянистой растительности [110].

Основным недостатком применения золошлаковых отходов для рекультивации нарушенных земель является их потенциальная экологическая опасность, что требует тщательной предварительной оценки воздействия на биоту и разработки специальных рецептур почвогрунтов с использованием органических и минеральных добавок. Технологические ограничения связаны с низкой фильтрационной способностью и дефицитом питательных элементов в ЗШО, что осложняет формирование плодородного слоя и увеличивает затраты на подготовку материалов. Также можно отметить, что недостаточная изученность долговременных последствий применения ЗШО в различных климатических условиях не позволяет гарантировать экологическую безопасность рекультивированных территорий в перспективе.

1.6.4 Потенциал использования в качестве компонента твердых композиционных топлив

Высокоуглеродистые золошлаковые отходы, характеризующиеся высокой теплотой сгорания, могут рассматриваться в качестве вторичного топливного ресурса. Использование ЗШО на объектах энергетики основано на вовлечении остаточного углерода в процессы повторного сжигания. В настоящее время существует несколько подходов к осуществлению термической утилизации золошлаковых отходов, рассмотренных далее.

Получение водоугольных суспензий с дальнейшим сжиганием

Высокоуглеродистые ЗШО представляют интерес как техногенное сырье для получения водоугольных суспензий. В отличие от традиционных ВУС, получаемых из рядовых углей или отходов углеобогащения, суспензии на основе золошлаков характеризуются сложным многокомпонентным составом, включающим углеродистую фазу, минеральные частицы золы, растворимые соли и следовые количества металлов, что определяет специфику их получения и эксплуатации.

Технология приготовления таких суспензий обычно включает предварительную сушку исходного материала, измельчение и классификацию по крупности, а при необходимости обогащение с целью повышения доли углерода и снижения содержания инертной минеральной массы. После подготовки твердую фазу смешивают с водой и функциональными добавками, выполняющими роль диспергаторов, пластификаторов и стабилизаторов структуры. Основной задачей является формирование концентрированной дисперсной системы с достаточно высокой массовой долей твердой фазы при сохранении приемлемой вязкости, текучести и седиментационной устойчивости.

Получение ВУС из золошлаковых отходов сопровождается рядом существенных ограничений. Ключевой проблемой является высокая зольность исходного материала. Даже при повышенном содержании углерода значительная часть массы представлена инертной минеральной фазой, которая не участвует в тепловыделении и снижает теплоту сгорания суспензии. Это приводит к увеличению удельного расхода топлива и росту количества твердого остатка после сжигания. Кроме того, присутствие золы повышает нагрузку на системы золоулавливания, шлакоудаления и газоочистки.

Серьезной технологической проблемой является сложная реология подобных систем. Частицы золы обладают развитой поверхностью, неправильной формой и широким распределением по размерам, вследствие чего резко возрастает межчастичное трение и структурообразование в объеме суспензии, что проявляется в увеличении динамической вязкости. Для обеспечения требуемой текучести необходимо дополнительное введение поверхностно-активных веществ и диспергирующих реагентов, что повышает стоимость топлива. При недостаточной стабилизации возможно расслоение системы в процессе хранения, седиментация тяжелых минеральных частиц и образование плотного трудноразрушаемого осадка.

Дополнительным недостатком является высокая абразивность суспензий на основе ЗШО. Содержание кварца, муллита, оксидов железа и других твердых минералов ускоряет износ насосного оборудования, трубопроводов, арматуры и

форсуночных устройств. Это особенно критично при эксплуатации на высоких скоростях потока и в режимах непрерывной циркуляции.

Кроме того, минеральная часть ЗШО может содержать серу, хлор, а также микроэлементы и тяжелые металлы, часть которых при термической переработке переходит в газовую или мелкодисперсную твердую фазу. Поэтому применение ВУС на основе золошлаковых отходов требует оснащения установок эффективными системами очистки дымовых газов и постоянного контроля состава выбросов.

Таким образом, промышленная эффективность данного подхода определяется необходимостью предварительного обогащения сырья, регулирования реологических свойств, снижения абразивного воздействия и адаптации топочного оборудования. Наиболее перспективным представляется использование не исходных золошлаковых отходов, а предварительно концентрированных углеродсодержащих фракций, позволяющих повысить теплотехнические характеристики суспензии и уменьшить влияние минеральной части.

Получение твердого композиционного топлива

Одним из перспективных направлений термической утилизации ЗШО является создание композиционных топлив на их основе с добавлением растительных отходов различного происхождения. Такой подход позволяет одновременно вовлекать в хозяйственный оборот несколько видов отходов. К числу наиболее распространенных отходов растительного сырья относятся древесные опилки, солома, лузга подсолнечника и иные органические материалы с достаточным содержанием летучих веществ. Совместное использование данных компонентов формирует синергетический эффект, при котором недостатки каждого вида сырья частично компенсируются преимуществами другого.

Самостоятельное применение золошлаковых отходов в качестве топлива ограничивается высокой зольностью, низкой реакционной способностью углерода, неоднородностью состава и затрудненным воспламенением. Введение растительных отходов позволяет существенно улучшить топливные свойства

смеси за счет высокого содержания летучих веществ и повышенной реакционной способности биомассы. При нагреве растительные компоненты быстро проходят стадии сушки, пиролиза и воспламенения, образуя горючие газы и локальные высокотемпературные зоны, которые интенсифицируют последующее выгорание углеродистой фазы ЗШО. В результате улучшаются характеристики зажигания, сокращается время выхода на устойчивый режим горения и повышается полнота использования остаточного углерода.

Технологически создание такого топлива обычно включает предварительную подготовку компонентов: сушку до требуемой влажности, измельчение, классификацию по крупности и гомогенизацию смеси. В зависимости от способа применения композиционное топливо может выпускаться в виде порошкообразных смесей, брикетов либо гранул. Для прессованных форм часто используются природные связующие вещества, содержащиеся в самой биомассе, прежде всего лигнин, который при повышенной температуре проявляет термопластические свойства и способствует упрочнению брикетов без значительного расхода дополнительных реагентов. Это улучшает механическую прочность топлива, снижает пылеобразование и облегчает транспортировку.

Существенным преимуществом добавления растительных отходов является снижение средней зольности композиционного топлива по сравнению с использованием ЗШО самостоятельно. Минеральная часть золошлаковых отходов разбавляется органическим компонентом, что повышает теплоту сгорания смеси и уменьшает объем зольных остатков после сжигания. Одновременно биомасса обычно содержит меньше серы, чем ископаемые углеродистые материалы, поэтому при рациональном подборе состава возможно снижение удельных выбросов диоксида серы. Часть щелочных и щелочноземельных элементов, содержащихся в растительном сырье, может участвовать в процессе активирования окисления углеродистой фазы, дополнительно повышая скорость горения.

Также следует учитывать, что биомасса относится к условно возобновляемым источникам углерода, поэтому частичная замена ископаемого

топлива композициями на основе ЗШО и растительных отходов способствует сокращению чистого углеродного следа энергетической системы.

Экономическая привлекательность данного подхода обусловлена низкой стоимостью исходного сырья. Высокоуглеродистые ЗШО и растительные отходы во многих случаях являются побочными продуктами, требующими затрат на хранение или утилизацию. Их использование в составе топлива переводит расходы на обращение с отходами в потенциальную добавленную стоимость. При локальном размещении энергетических объектов рядом с источниками аграрных или лесопромышленных отходов возможно существенное снижение транспортной составляющей и формирование региональных энергетических кластеров.

В целом создание топлива из высокоуглеродистых ЗШО с растительными отходами представляет собой эффективное направление комплексной переработки техногенного и биогенного сырья. Сочетание высокой реакционной способности биомассы и остаточного энергетического потенциала золошлаковых отходов позволяет получать композиционные топлива с улучшенными характеристиками воспламенения, повышенной полнотой выгорания, сниженной зольностью и более благоприятными экологическими показателями. Наиболее перспективным является подбор оптимального соотношения компонентов и технологической формы топлива с учетом специфики используемого оборудования и региональной сырьевой базы.

1.7 Выводы к главе 1

1. Проблема накопления углесодержащих отходов в Российской Федерации характеризуется устойчивым ростом объемов их образования (до 59,8 млн тонн отходов обогащения и свыше 19 млн тонн золошлаковых отходов ежегодно) при критически низком уровне утилизации (не более 18,5 % и 12 % соответственно). Преобладающая практика складирования данных видов отходов в шламо- и золохранилищах сопряжена с масштабным негативным воздействием на компоненты природной среды, включая загрязнение гидросферы, атмосферного воздуха, а также безвозвратное отчуждение земельных ресурсов.

2. Как отходы углеобогащения, так и высокоуглеродистые золошлаковые отходы обладают значительным остаточным энергетическим потенциалом, обусловленным высоким содержанием горючей органической массы. Это позволяет классифицировать их как техногенное топливное сырье и определяет энергетическую утилизацию в качестве приоритетного направления вовлечения в хозяйственный оборот.

3. Ключевым лимитирующим фактором прямой энергетической утилизации данных отходов традиционными методами (прямое сжигание, газификация, получение водоугольных суспензий) является комплекс их негативных технологических свойств: высокая зольность, тонкодисперсность, абразивность и склонность к шлакованию. Эти характеристики приводят к низкой эффективности и экономической нерентабельности термических процессов без предварительного кондиционирования сырья.

4. Обобщение существующих технологических подходов к утилизации техногенного сырья указывает на то, что наиболее эффективным способом преодоления выявленных ограничений выступает производство композиционных топливных пеллет на основе углесодержащих отходов и отходов растительной сырья. Данный способ позволяет взаимно компенсировать недостатки компонентов: высокая реакционная способность и содержание летучих в биомассе интенсифицируют воспламенение и выгорание углеродистой фазы отходов, а природные полимеры (лигнин) выступают в качестве экологически безопасного связующего, не повышающего зольность.

5. Промышленная реализация технологии пеллетирования углесодержащих отходов с растительными отходами требует проведения целенаправленных исследований по оптимизации рецептурно-технологических параметров с учетом вариабельности свойств конкретных видов техногенного и растительного сырья.

ГЛАВА 2 ОЦЕНКА НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КОМПОНЕНТЫ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ОТ ОБЪЕКТОВ РАЗМЕЩЕНИЯ УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Объекты размещения углесодержащих отходов представляют собой масштабные техногенные массивы, негативное воздействие которых на компоненты природной среды проявляется как в период эксплуатации, так и сохраняется в течение продолжительного постэксплуатационного периода. Захоронение отходов сопровождается интенсивным техногенным выветриванием – совокупностью процессов разрушения частиц и химической трансформации веществ, скорость которых многократно превышает естественные показатели из-за геохимического контраста среды (по сравнению с глубинной обстановкой), высокой проницаемости и неоднородного гранулометрического состава шламонакопителей и отвалов. Экзотермическое окисление сульфидов и органического вещества ведут к самовозгоранию отходов с температурами до 1000 °С, длительному пиролизу и поступлению газообразных поллютантов в воздушную среду. Наряду с пирогенным загрязнением атмосферы развиваются механическая, водная и воздушная миграция токсикантов, в ходе которой мелкодисперсная пыль, высокоминерализованные кислые фильтрационные стоки и газообразные соединения формируют обширные потоки и ореолы техногенного загрязнения [67].

2.1 Воздействие объектов размещения углесодержащих отходов на водные объекты

Согласно статистическим данным [80] сброс загрязненных сточных вод в водные объекты на территории крупнейшего в Российской Федерации угледобывающего региона – Кемеровской области в 2024 году составил 135 млн м³. При этом доля предприятий угольной промышленности в общем объеме сброса составляет 43,7% [102]. Приведенные статистические данные отражают лишь организованный сброс сточных вод через контролируемые выпуски. Однако данный учет не охватывает неорганизованное поступление загрязнителей, которое формируется за счет инфильтрации атмосферных осадков через техногенных

массивы, образованные отходами обогащения углей или золошлаковыми отходами. Фильтрационные воды, просачиваясь через толщу отходов, поступают в подземные горизонты и далее дренируют в поверхностные водотоки, существенно увеличивая реальную антропогенную нагрузку на водные объекты.

Поступление поллютантов в поверхностные и подземные воды от объектов размещения углесодержащих отходов представляет собой многостадийный процесс, включающий физико-химическое выщелачивание и окислительные преобразования минеральной части, а также последующие сорбционные и десорбционные взаимодействия в зоне аэрации и водоносных горизонтах. Ключевым механизмом является окисление сульфидных минералов, прежде всего пирита, которые в значительных количествах присутствуют в угольных материалах. Взаимодействие пирита с атмосферным кислородом и инфильтрационными водами приводит к образованию сульфатов, формируя кислые дренажные воды с величиной pH до 2,6-3,4 ед. pH и минерализацией до 2130 мг/дм³ [127]. При этом в таких водах наблюдается высокое содержание железа, алюминия, цинка, меди и свинца. Образующиеся в процессе окисления вторичные минералы (например, гипс) способны временно фиксировать часть металлов, однако при изменении гидрохимических условий сами становятся источниками вторичного загрязнения [127].

Основным фактором вымывания загрязняющих веществ из отвалов и шламохранилищ служат атмосферные осадки. Для поверхностного стока характерны более низкие концентрации поллютантов, чем в фильтрате или постоянных водных объектах у подножия техногенных массивов. Данное явление обусловлено кратковременностью контакта и отсутствием равновесных отношений между твердой и жидкой фазами во временных потоках с поверхности отвала. В фильтрате же наблюдается корреляция между элементами (например, Ca-Na-Mg-Sr-Li), которая свидетельствует о возникновении устойчивого гидрохимического равновесия [151]. Инфильтрационные воды, просачиваясь через толщу отходов, постепенно выщелачивают легкорастворимые соли, а затем более стойкие

минеральные фазы. Эффективность выноса веществ зависит от пористости материала, степени его уплотнения и водопроницаемости.

Стоит отметить, что перенос поллютантов носит нелинейный характер, так как вымываемые элементы взаимодействуют с сорбирующими материалами, присутствующими в отходах. Например, глинистые минералы могут выступать в качестве сорбентов для тяжелых металлов, но их емкость снижается вследствие поглощения ионов кальция и магния. Осаждение таких элементов, как As, Cr, Cu и Zn может происходить за счет присутствия оксидов и гидроксидов железа и алюминия в щелочных условиях, однако при возникновении зон окисления пирита происходит их растворение и поступление в водную фазу ранее связанных элементов. Органическое вещество, присутствующее в отходах, связывает металлы путем комплексообразования (особенно активно Cu, Hg и Cd), однако при биodeградации органического вещества или изменении кислотно-основных условий возможно высвобождение данных элементов обратно в раствор [173].

Важными факторами, влияющими на растворимость и, следовательно, на поступление поллютантов в водные объекты, являются кислотность среды и окислительно-восстановительный потенциал раствора. Как показано в исследовании [173] по кислотному выщелачиванию отходов от сжигания угля, с увеличением кислотности (снижением pH с 12 до 2 ед. pH) возрастает вымываемость Ca, Sr, B, Ti и Cr. Для объектов размещения отходов угольных предприятий характерно сохранение высокой подвижности таких элементов, как B, Mo, Se, даже при нейтральных значениях pH (7,0-7,5 ед. pH). Сравнительный анализ различных видов отходов показывает, что для золоотвалов углей, характеризующихся высокощелочной средой (pH до 12,6 ед. pH), основными загрязняющими компонентами в фильтрационных водах являются Ca, Sr, Cr и Se, тогда как для угольных отходов характерно присутствие SO_4^{2-} , Cl^- , Fe, Mn, Zn и Al.

Кроме того, в процессе инфильтрации атмосферных осадков через техногенные массивы, сложенные отходами флотации угля, происходит попадание в фильтрат остаточных флотореагентов и тонкодисперсных взвешенных частиц. Поступление реагентов (вспенивателей, модификаторов) обусловлено их

десорбцией с поверхности угольных и минеральных частиц, а также растворением реагентных пленок под действием нисходящего потока воды. Параллельно происходит вынос высокодисперсных твердых фаз – угольных частиц, глинистых минералов и сульфидных включений. Взвешенные вещества, обладая развитой удельной поверхностью и гидрофобными свойствами, выступают в качестве активных сорбентов и носителей флотореагентов, обеспечивая миграцию загрязнителей. Интенсивность вымывания определяется водно-физическими свойствами массива, кислотностью и окислительно-восстановительным потенциалом среды, а также микробиологической активностью, способствующей как деградации углеводородных веществ, так и диспергированию агрегатов. В результате фильтрующиеся воды обогащаются не только растворенными органическими соединениями, но и коллоидно-дисперсными суспензиями, которые при последующем осаждении в водных объектах способны формировать вторичный пролонгированный источник загрязнения за счет медленной десорбции аккумулированных поллютантов.

Некоторые исследователи [162] приходят к выводу, что даже после проведения рекультивационных мероприятий, включающих планировку угольного отвала, известкование поверхности и перекрытие отходов слоем суглинка, качество поверхностного стока может оставаться неудовлетворительным. Спустя два года после рекультивации фиксируется увеличение кислотности стока и концентрации сульфатов, железа и марганца.

2.2 Воздействие объектов размещения углесодержащих отходов на атмосферный воздух

Негативное влияние объектов размещения углесодержащих отходов на атмосферный воздух заключается в двух основных процессах: выносе пылевых частиц с поверхности техногенных массивов и поступлении загрязняющих веществ при возникновении эндогенных пожаров.

Проблема эндогенных пожаров на объектах складирования угольных отходов остается одной из наиболее острых в сфере обеспечения экологической безопасности угольной промышленности. Накопление значительных объемов

углесодержащих материалов в сочетании с доступом кислорода создается условия для развития экзотермических реакций, приводящих к самонагреванию и последующему возгоранию [15; 16]. Самовозгорание является многостадийным процессом, ключевую роль в котором играют реакции окисления органического вещества угля и сернистых соединений, сопровождающееся выделением тепла [15; 87]. Температура внутри техногенного массива на стадии устойчивого горения может превышать 1000 °С [174; 180]. Вероятность и интенсивность самовозгорания определяется как внутренними, так и внешними факторами: высоким содержанием угольных частиц (особенно низкой степени метаморфизма – бурые и длиннопламенные угли), присутствием пирита и тонкодисперсной фракции, а также циклическими процессами увлажнения и высыхания, способствующими растрескиванию и интенсификации окислительных процессов [15; 16; 156; 174; 180].

В результате горения техногенных массивов происходит поступление в атмосферный воздух загрязняющих веществ, при этом эмиссия поллютантов носит неорганизованный характер, что затрудняет их учет при мониторинге стационарных источников [47; 156]. Среди поступающих веществ преобладают токсичные газы, прежде всего угарный газ (CO), который является продуктом неполного окисления углерода. Одновременно наблюдается выделение сероводорода (H₂S) и диоксида серы (SO₂), образующихся при окислении пирита и органической серы [87; 174]. Наличие данных газов в выбросах подтверждает участие серы в процессах самовозгорания отвалов. Кроме того, эндогенные пожары вносят существенный вклад в эмиссию метана (CH₄). Расчеты на основе наземной газовой съемки показывают, что с площади в несколько тысяч квадратных метров в результате пожаров в отвалах на территории Кузбасса за год в атмосферу может выделяться до 210,5 тысяч тонн CH₄ [156]. В продуктах термического разложения угля при низких температурах (пиролиз) также идентифицированы полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), например, бенз(а)пирен, обладающий мутагенными и канцерогенными свойствами. Согласно Докладу о состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области – Кузбасса в 2025

году на территории региона наблюдается превышение по бен(а)пирену до 15,4 ПДК_{м.р.}[47].

Также результатом низкотемпературного пиролиза и тления углесодержащих отходов в условиях ограниченного доступа кислорода внутри отвалов также является поступление в атмосферу сажи. Тлеющий режим способствует образованию дисперсных сажистых частиц, характеризующихся высокой удельной площадью поверхности и выступающих переносчиками ПАУ. Как показывают прямые измерения на объектах с эндогенными пожарами, на долю сажи может приходиться значительная часть массы выбрасываемой тонкодисперсной фракции PM_{2,5}, при этом ее выход существенно варьируется в зависимости от стадии термической деструкции угольного вещества и степени метаморфизма отходов [129; 190]. Попадая в атмосферу, данный поллютант не только приводит к загрязнению компонентов природной среды, но и создает повышенные риски для здоровья населения вследствие глубокого проникновения частиц в дыхательную систему человека.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что проблема эндогенных пожаров на объектах складирования угольных отходов характеризуется сочетанием физико-химических механизмов самовозгорания и многокомпонентного состава выбросов, где наряду с газообразными токсикантами существенную роль играют твердые продукты низкотемпературного пиролиза.

Помимо поступления загрязняющих веществ в результате горения отходов рассматриваемые техногенные массивы являются существенными источниками поступления пылевых частиц в атмосферный воздух. Значительная площадь открытых поверхностей объектов, сложенных мелкодисперсным материалом, создает условия для интенсивного развития процессов ветровой эрозии. Технологические операции, связанные с намывом, перемещением и рекультивацией отходов, приводят к возникновению вторичного пылеобразования.

Одним из факторов, определяющих уровень поступления твердых веществ в атмосферный воздух, являются объемы угледобычи. Увеличение разработки угольных месторождений сопровождается расширением площади нарушенных

земель, ростом объема вскрышных пород и отходов обогащения. Для оценки зависимости выбросов твердых веществ от объемов добычи угля выполнен анализ статистических данных по основным угледобывающим регионам Российской Федерации (рисунок 2.1).

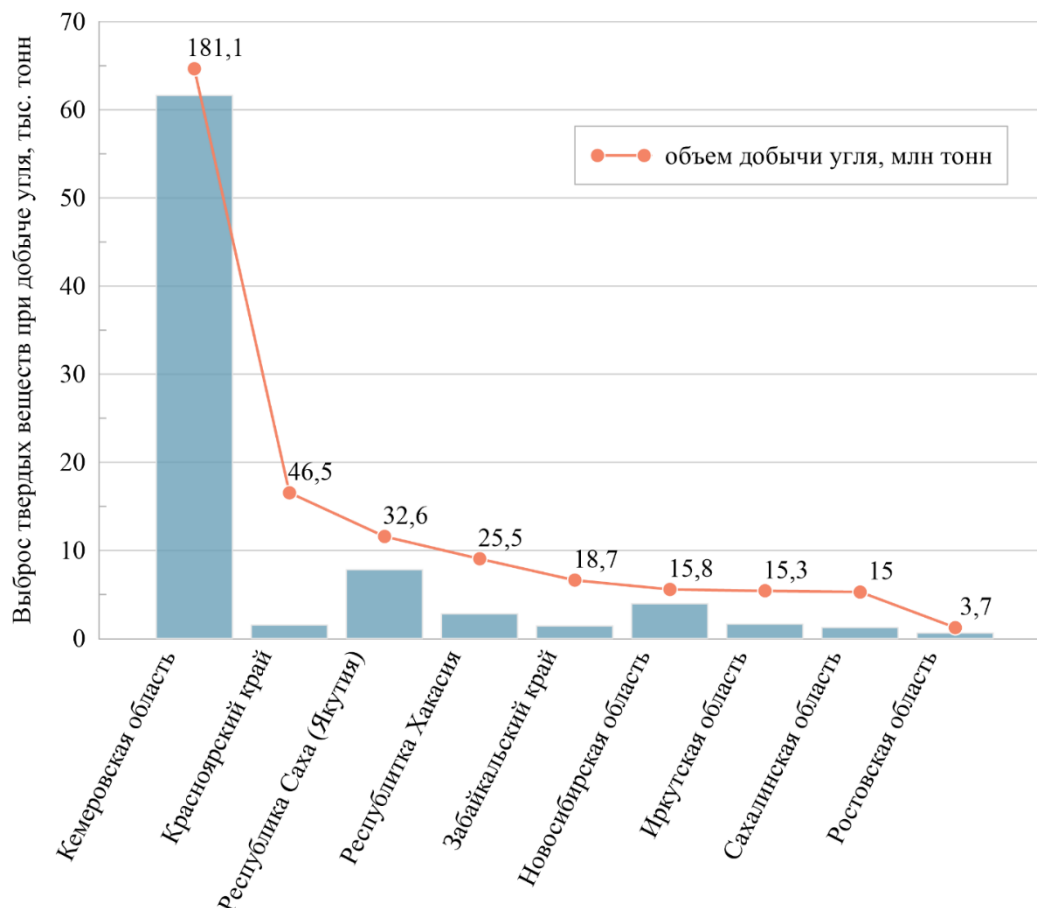


Рисунок 2.1 – Выбросы твердых веществ при добыче угля в основных угледобывающих регионах России в 2023 году [составлено по данным [38; 58]]

Данные, представленные на рисунке 2.1, свидетельствуют о наличии выраженной зависимости между объемами добычи угля и величиной выбросов твердых веществ в атмосферный воздух. Максимальный выброс характерен для Кемеровской области, где масштабы разработки угольных месторождений значительно превышают добычу в остальных угледобывающих регионах.

Основным механизмом поступления взвешенных частиц в атмосферный воздух является эрозия поверхности техногенных массивов под действием ветровых потоков. При снижении влажности поверхностного слоя материала и достижении критической скорости ветра происходит отрыв и перенос частиц различного размера. В результате твердые частицы распространяются на

расстояния от нескольких сотен метров до нескольких километров от источника образования [146].

Пыль, поступающая в результате ветровой эрозии угольных шламохранилищ и отвалов, характеризуется широким гранулометрическим составом и включает как крупнодисперсные частицы, так и фракции PM10 и PM2,5. Минеральный состав пыли определяется характеристиками исходного сырья и технологией обогащения. Для отходов углеобогащения характерно повышенное содержание углеродистого материала, обладающего высокой способностью к воздушному переносу. Исследования [154; 186; 208] показывают, что в составе аэрозолей могут также присутствовать тяжелые металлы и иные загрязнители, способные накапливаться в объектах окружающей среды.

Интенсивность пыления определяется совокупностью климатических и техногенных факторов. К основным можно отнести влажность отходов, гранулометрический состав материала, скорость и направление ветра, количество осадков, наличие растительного покрова, а также площадь открытых участков. Наиболее неблагоприятные условия формируются в периоды длительного отсутствия атмосферных осадков, что приводит к высыханию пляжей шламохранилищ и поверхностей отвалов.

2.3 Воздействие объектов размещения углесодержащих отходов на почвенно-растительный покров

Рассмотренные выше особенности формирования и интенсивность пылевого загрязнения атмосферного воздуха в районах размещения углесодержащих отходов определяют необходимость оценки изменения качества почвенно-растительного покрова. Пылевые частицы, поступающие с поверхностей угольных техногенных массивов, после переноса воздушными потоками осаждаются на почву, растительный покров и снеговую поверхность. В результате почвенно-растительный покров становится основным местом депонирования пылевых частиц и связанных с ними загрязнителей.

Интенсивность осаждения пыли на подстилающую поверхность зависит от ряда природных и техногенных факторов. Наибольшее значение имеют размер

частиц, скорость и направление ветра, количество осадков и влажность воздуха. Более крупные частицы как правило оседают вблизи источника загрязнения, поэтому их влияние носит локальный характер. Мелкодисперсная пыль, характеризующаяся повышенным содержанием металлов и других химических элементов, переносится воздушными потоками на большие расстояния, что обуславливает ее экологическую опасность.

Воздействие на почвы

После осаждения на поверхность почвы пылевые частицы включаются в процессы миграции загрязняющих веществ. При пылевыносе с поверхностей техногенных массивов, сложенных углесодержащими отходами, характерно поступление в почвенный покров широкого спектра химических компонентов, в том числе породообразующих элементов, тяжелых металлов, соединений серы. В связи с этим, атмосферное осаждение пыли рассматривается как один из значимых путей загрязнения почв в районах размещения объектов угольной промышленности.

Ряд исследователей [98; 136] приходит к выводу о том, что пылевые частицы с объектов размещения отходов способны оказывать влияние на химический состав почв. При поступлении пыли в почву изменяется ее кислотнo-щелочная реакция, состав почвенного раствора и доступность отдельных элементов для растений. В небольших дозах материал способен проявлять мелиоративные свойства, однако при его избыточном накоплении происходит ухудшение качества почв, что выражается в процессах засоления, нарушения азотного питания растений и токсическом действии тяжелых металлов.

Наиболее устойчивыми загрязняющими веществами, попадающими в почву с пылевыми выбросами, являются тяжелые металлы. После осаждения частиц металлы аккумулируются в верхнем гумусовом горизонте, связываясь с органическим веществом, глинистыми минералами или переходя в почвенный раствор. Наибольшую экологическую опасность представляют подвижные формы металлов, доступные для усваивания растениями и активно действующие на почвенную микробиоту. В районах размещения объектов угольной

промышленности в почвах чаще всего фиксируется накопление As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn, при этом средние содержания токсичных элементов превышают фоновые значения [152; 208]. Действие тяжелых металлов проявляется в нарушении биохимических процессов, снижении активности почвенных ферментов, изменении численности и состава почвенных микроорганизмов. При увеличении содержания подвижных форм металлов происходит их поступление в корневую зону, что приводит к снижению активности корневой системы и угнетению роста растений [168].

Данные полевых исследований [107] подтверждают, что влияние углесодержащих отходов на почвы проявляется не только в накоплении тяжелых металлов, но и в изменении содержания отдельных элементов, которые могут выступать в качестве индикаторов техногенного воздействия. В почвах, расположенных в зоне влияния породного отвала шахты «Воркутинская», было выявлено повешенное содержание Ba и Sr по сравнению с фоновыми участками. Данное явление авторы связывают с седиментацией пыли, содержащей данные элементы. Одновременно на прилегающей территории отмечались изменения растительного покрова и состава почвенной микробиоты, что указывает на комплексный характер воздействия отходов на почвенно-растительную среду.

Воздействие на растительный покров

Влияние пылевых частиц на растения реализуется за счет протекания физических и химических механизмов. Физическое действие связано с осаждением твердых частиц на листовую пластину, что сопровождается снижением поступающего света и устьичной проводимости, затруднением водо- и газообмена. Химическое воздействие пыли обусловлено токсичностью компонентов, содержащихся в ее составе [48].

Основными ксенобиотиками, поступающими с пылевыми выбросами от углесодержащих отходов в растительный покров, являются тяжелые металлы, соединения серы и фтора, а также растворимые соли. Их действие заключается в нарушении работы ферментных систем, изменении pH листовой пластины и

почвенного раствора, снижении фотосинтеза, развитии хлорозов, некрозов и нарушении обменных процессов [131].

Поступление химических элементов в растения может осуществляться не только через корневую систему, но и через надземные органы [103]. Корневое питание зависит от форм нахождения элементов в почве, кислотно-щелочных условий, содержания органического вещества, влажности и окислительно-восстановительной обстановки. Фолиарное поступление обусловлено поглощением веществ через кутикулу и связано со структурой листовой пластины, погодными условиями, концентрацией вещества. Данный процесс обычно осуществляется при высоких концентрациях загрязнителей в атмосфере и их оседании на листовой аппарат

Значительная часть поллютантов, поступающих в почвенно-растительный покров вследствие седиментации пыли из атмосферного воздуха, может вовлекаться в процессы биоаккумуляции в растительных тканях [43; 98]. Интенсивность накопления химических элементов определяется как свойствами среды, так и видовыми особенностями растений. В научной литературе получила распространение классификация растений по способности к аккумуляции металлов [7; 121]:

- 1) аккумуляторы – накопление происходит в надземных частях растения;
- 2) индикаторы – содержание элемента зависит от его концентраций в окружающей среде;
- 3) исключатели – аккумуляция происходит в корневом аппарате растения.

Наиболее распространенные на территории России виды растений являются исключателями, то есть содержание металлов убывает в ряду корневая система – стебель – листовые пластины – семена/плоды [103].

В исследовании [14] авторы отмечают, что наибольшей способностью к биоаккумуляции при полиэлементном загрязнении почвенного покрова обладают рапс (*Brassica napus* L.), овес посевной (*Avena sativa* L.) и горчица полевая (*Sinapis arvensis*). Среди наиболее распространенных видов травянистой растительности, произрастающей на урбанизированных территориях, предрасположенностью к

накоплению тяжелых металлов обладают клевер луговой (*Trifolium pratense* L.), подорожник большой (*Plantago major* L.) [42; 53; 68].

Осаждение пыли из атмосферного воздуха приводит не только к депонированию ксенобиотиков в почвенном и растительном покровах, но и к механическому перекрытию листовых пластин твердыми частицами [98]. При накоплении пылевых частиц на листовых пластинах уменьшается интенсивность газообмена и транспирации, снижается содержание фотосинтетических пигментов и повышается температура листа. Одновременно отмечается угнетение роста надземной и корневой биомассы, что связано как с механическим перекрытием листьев и снижением поступления света, так и с токсическим действием компонентов пыли. В совокупности данные изменения приводят к ухудшению физиологического состояния растений и снижению их продуктивности в зонах воздействия объектов угольной промышленности.

На уровне растительных сообществ длительное поступление пыли и связанных с ней поллютантов приводит к изменению видового состава и увеличению доли устойчивых и пионерных видов. В районах угледобычи ухудшение качества почв может сопровождаться снижением видового разнообразия и изменением соотношения древесных и травянистых форм [107].

Величина пылевой нагрузки

Одним из показателей оценки техногенного воздействия источников пыления на атмосферный воздух и почвенно-растительный покров является пылевая нагрузка. В отличие от концентраций взвешенных веществ в воздухе пылевая нагрузка характеризует суммарное поступление твердых частиц на единицу площади за определенный период времени.

Для оценки степени загрязнения в отечественной практике используется следующая градация пылевой нагрузки: менее 250 мг/(м²·сут) – низкая степень загрязнения; 251-450 мг/(м²·сут) – средняя; 451-850 мг/(м²·сут) – высокая; более 850 мг/(м²·сут) – очень высокая [73]. Данная шкала применяется как сравнительный критерий и позволяет выделить зоны повышенного воздействия источников пылевыведения.

Для территорий, расположенных в угледобывающих районах, характерно значительное пространственное изменение пылевой нагрузки. В районе г. Междуреченска максимальные значения вблизи угольного разреза и шахты составили 459 и 422 мг/(м²·сут), что соответствует высокой и средней степени загрязнения. При этом превышение фоновых значений достигало 2,9-24,8 раза. В составе атмосферной пыли преобладали частицы угля и золошлаков, доля которых вблизи источников достигала 85-88 % [79].

Исследование снежного покрова в различных районах города Киселевск продемонстрировало, что уровни пылевой нагрузки существенно превышают фоновые значения и часто соответствуют высокой и очень высокой степени загрязнения. В ряде точек наблюдений фиксировались значения от 451 до 850 мг/(м²·сут), а на отдельных участках – более 850 мг/(м²·сут). Наиболее высокие значения пылевой нагрузки отмечались вблизи действующих угольных разрезов, породных отвалов и транспортных коммуникаций, используемых для перевозки угля и вскрышных пород. Существенный вклад в загрязнение вносили процессы ветровой эрозии открытых поверхностей отвалов, пересыпка угольной массы, движение тяжелой техники и недостаточная рекультивация нарушенных земель. В условиях сухой и ветреной погоды интенсивность вторичного пыления значительно возрастала, что приводило к увеличению площади распространения загрязняющих веществ [39]. Полученные результаты свидетельствуют о значительном поступлении твердых частиц в окружающую среду и интенсивном воздействии объектов угольной промышленности на атмосферный воздух и прилегающие территории.

2.4 Оценка степени воздействия объектов размещения углесодержащих отходов на природные компоненты

Для определения величины нагрузки на атмосферный воздух и почвенно-растительный покров в районах размещения объектов складирования углесодержащих отходов выполнен расчет рассеивания пыли от техногенных массивов предприятий угольной промышленности, а также определена величина пылевой нагрузки. Исследования проведены для объектов, расположенных в двух

угледобывающих регионах Российской Федерации: Ростовской и Кемеровской областях.

Оценка степени воздействия угольного предприятия в Ростовской области

Предприятие, располагающееся в Ростовской области, ведет подземную разработку угольного месторождения Донецкого угольного бассейна. Производственная мощность шахты составляет 2,45 млн тонн ежегодно. Добытая горная масса по стволу шахты подается на сортировочный комплекс, расположенный на поверхности. После сортировки, рассчитанной на рассев на классы 0-6 и 6-150 мм, горная масса поступает на обогатительную фабрику, предназначенную для обогащения антрацита с получением сортовых концентратов и необогащенного отсева. Обогащение осуществляется в магнетитовых и водношламовых суспензиях с использованием сепараторов.

Образующиеся в результате обогащения угольные шламы частично направляются на сгущение с использованием флокулянтов и дальнейшее обезвоживание на ленточном фильтр-прессе. Кек фильтр-пресса совместно с породой углеобогащения транспортируется автосамосвалами на породный отвал. Ежегодный объем образующейся отвальной массы составляет 1260 тыс. тонн. Шламы в виде необогащенного класса 0-6 мм и некондиционной магнетитовой суспензии складировются в хвостохранилище.

На территории предприятия также располагается комплекс котельной, оборудованный пятью котлами слоевого сжигания, на котором используется уголь марки АС. Образующийся в результате сжигания шлак и уловленные в циклонах твердые частицы через систему гидрошлакоудаления поступают в хвостохранилище. Общий объем образования золошлаковых отходов на предприятии составляет 357,6 тонн ежегодно.

Хвостохранилище представляет собой гидротехническое сооружение проектной площадью 4400 м². Однако после прорыва дамбы в 2016 году площадь, занимаемая хвостохранилищем, увеличилась до 21300 м². На объекте проводится складирование отходов обогащения с влажностью 10-15%, при этом потеря влаги с поверхности техногенного массива приводит к образованию сухих участков

пляжа, которые являются источником поступления пылевых частиц в атмосферный воздух.

Породный отвал располагается на территории площадью 400000 м². Его проектный объем составляет 6,21 млн м³, высота – 42,5 м. Планировка отвала производится бульдозерами. Под действием климатических факторов происходит постепенная эрозия массива, что сопровождается интенсивным пылевыносом с его поверхности.

Для расчета рассеивания поступающей от объектов пыли проведен расчет удельных выбросов согласно Методическому пособию по расчету выбросов от неорганизованных источников в промышленности строительных материалов [70] для хвостохранилища и Отраслевой методике расчета количества отходящих, уловленных и выбрасываемых в атмосферу вредных веществ предприятиями по добыче угля [81] для отвала. Рассчитанные значения удельных выбросов пыли представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Величина удельных выбросов пыли от объектов складирования углесодержащих отходов, расположенных в Ростовской области (по данным автора)

Объект	Максимальный разовый выброс, М_{хр}, г/с
Хвостохранилище	3,7
Отвал	179,5

Построение атмохимических ореолов осуществлялось при помощи УПРЗА «Эколог» (версия 4.6) для летнего периода, характеризующего наиболее неблагоприятные погодные условия. Климатические характеристики выбраны в соответствии с районом расположения предприятия и представлены в таблице 2.2. Таблица 2.2 – Климатические характеристики в районе расположения объектов складирования углесодержащих отходов в Ростовской области (по данным автора)

Метеорологические параметры	
Средняя годовая скорость ветра, м/с	4,2
Расчетная средняя максимальная температура воздуха наиболее холодного месяца, °С	-8,2
Расчетная средняя максимальная температура воздуха наиболее жаркого месяца, °С	30,1
Коэффициент, зависящий от стратификации атмосферы, А	200

Продолжение таблицы 2.2

Средняя годовая повторяемость ветра и штилей, %								
С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ	Штиль
9	12	22	11	12	12	12	10	7

Результаты моделирования рассеивания пыли от хвостохранилища и отвала на высоте 2 метра представлены в Приложении Г (рисунок Г.1). Анализ полученного атмохимического ореола свидетельствует о формировании зоны максимального загрязнения атмосферного воздуха в непосредственной близости от объектов размещения отходов. На границе санитарно-защитной зоны (ССЗ) отмечается превышение установленного норматива по содержанию пыли, достигая 6,6 ПДК_{м.р.}, что указывает на недостаточную эффективность рассеивания пылевых выбросов на установленном расстоянии от источников. Следует отметить, что в границах ССЗ располагаются сельскохозяйственные поля, что указывает на потенциальную возможность миграции и аккумуляции загрязняющих веществ в агроландшафтах. В расчетных точках на границах жилых зон содержание пыли в атмосферном воздухе превышает предельно допустимую концентрацию и составляет до 4,4 ПДК_{м.р.}, что подтверждает негативное воздействие от техногенных массивов не только на компоненты природной среды, но и на человека.

Для определения величины пылевой нагрузки на территории, подверженной влиянию угольных техногенных массивов, были проведены полевые мониторинговые исследования. Интенсивность осаждения пыли устанавливалась в летний период гравиметрическим методом, который позволяет оценить суммарное поступление пылевых частиц на единицу площади и охарактеризовать пространственные различия пылевой нагрузки.

Размещение пробных площадок осуществлялось с учетом положения источников пыления, преобладающего направления ветра, особенностей рельефа и рассчитанных атмохимических ореолов загрязнения. Дополнительно была выбрана фоновая площадка, расположенная вне зоны влияния техногенных массивов. Местоположение площадок опробования представлено на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Расположение пробных площадок в зоне влияния угольного предприятия (Ростовская область) (составлено автором)

Площадки №1, 2, 3, 4, 5 соответствуют границе санитарно-защитной зоны, площадки № 6, 7 и 8 расположены на расстоянии 500, 750 и 1000 м от источников загрязнения по преобладающему направлению ветра соответственно, площадки № 9 и №10 находятся на границах жилых зон. Площадка №11 выбрана в качестве фонового участка.

На каждой пробной площадке устанавливались две воронки диаметром 180 мм со сложенным бумажным фильтром «синяя лента» внутри. Фильтры предварительно высушивались до постоянной массы и взвешивались. Воронки размещались на открытом участке на высоте 1,5 метра и на расстоянии 1,5 метра друг от друга (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Внешний вид пылеуловителей (фото автора)

Продолжительность экспозиции составляла 24 часа для того, чтобы обеспечить накопление измеримого количества пылевых частиц. В период проведения полевых исследований отсутствовали осадки, а форма воронки предотвращала вынос пыли с поверхности фильтра. После завершения сбора пылевого материала воронки демонтировались и транспортировались в индивидуальных зип-пакетах. Далее фильтры с осевшими частицами высушивались до постоянной массы и взвешивались. Масса пылевого осадка определялась как разница между массой высушенного фильтра с осадком и массой чистого сухого фильтра.

Величина пылевой нагрузки рассчитывалась по формуле 2.1:

$$P_n = \frac{m}{S \cdot t}, \quad (2.1)$$

где m – масса осадка, мг;

S – площадь поверхности, м²;

t – время экспозиции, сут.

Для каждой пробной площадки рассчитывалось среднее арифметическое значение пылевой нагрузки по двум параллельным измерениям. Результаты представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Величина пылевой нагрузки в районе расположения угольного предприятия Ростовской области (по данным автора)

Номер площадки	Расположение	P_n , мг/(м ² ·сут)	Уровень загрязнения
1	граница СЗЗ (север)	462	высокий
2	граница СЗЗ (северо-восток)	498	высокий
3	граница СЗЗ (восток)	524	высокий
4	граница СЗЗ (юг)	502	высокий
5	граница СЗЗ (запад)	873	очень высокий
6	500 м (запад)	638	высокий
7	750 м (запад)	476	высокий
8	1000 м (запад)	277	средний
9	граница жилой зоны	292	средний
10	граница жилой зоны	154	низкий
11	фоновая	76	низкий

Результаты полевых исследований согласуются с результатами моделирования рассеивания пыли и подтверждают наличие ореола пылевого загрязнения. Значения пылевой нагрузки на площадках, расположенных на границе

санитарно-защитной зоны, изменяются в диапазоне от 462 до 873 мг/(м²·сут) и соответствуют высокому и очень высокому уровню загрязнения. Полученные значения превышают фоновое в 6,1-11,5 раз. Наибольшая пылевая нагрузка установлена на площадке, расположенной на западной границе СЗЗ, что указывает на более интенсивный перенос пылевых частиц в западном направлении и согласуется с розой ветров района.

По полученным данным можно сделать вывод о постепенном снижении интенсивности пылеосаждения при удалении от источников. Однако даже на расстоянии 1000 метров наблюдается средний уровень загрязнения, что подтверждает способность пылевых частиц перемещаться на значительные расстояния. На площадке №9, которая находится на границе жилой зоны на расстоянии 1 километра от отвала, пылевая нагрузка превысила фоновое значение в 3,8 раза. Площадка №10 на границе жилой зоны характеризуется низким уровнем загрязнения, но пылевая нагрузка также превышает фоновое значение в 2 раза. Результаты исследования подтверждают наличие техногенного воздействия на жилые зоны. Расчетные и экспериментальные данные указывают на то, что объекты техногенные массивы предприятия являются источниками пылевого загрязнения атмосферного воздуха и почвенно-растительного покрова на прилегающих территориях.

Оценка степени воздействия угольного предприятия в Кемеровской области

Основным видом деятельности предприятия Кемеровской области является обогащения угля Кузнецкого угольного бассейна, добываемого подземным способом. Производственная мощность обогатительной фабрики составляет более 8 млн тонн рядового угля в год. Технологическая схема предприятия основана на гравитационном методе обогащения и предусматривает обогащение угля класса 0-100 мм при помощи гидравлической отсадки.

В процессе обогащения происходит разделение исходного сырья на концентрат и отходы. Концентрат после предварительного обезвоживания на грохотах классифицируется по крупности, дополнительно обезвоживается в центрифугах и направляется на склад готовой продукции.

Отходы отсадочных машин представлены преимущественно пустой породой, которая после обезвоживания на элеваторах и грохотах при помощи автотранспорта поступает на объекты складирования. Подрешетный продукт грохотов, фугат центрифуг и шламовые воды совместно образуют водно-шламовую смесь, которая проходит процесс двухстадийной гидроциклонной классификации. На первой стадии из шламов выделяется класс крупностью 0,1-0,15 мм, который направляется на обогащение в спиральные сепараторы. В результате спиральной сепарации образуются угольный концентрат и отходы, которые транспортируются в шламохранилище. Слив гидроциклонов следует в радиальные сгустители для осветления оборотной воды и сгущения тонкодисперсного шлама. Осадок радиальных сгустителей направляется на обезвоживание на ленточных фильтр-прессах. После обезвоживания образующийся кек отгружается автотранспортом и размещается в шламохранилищах совместно с отходами углеобогащения.

Для складирования отходов обогащения на территории предприятия и прилегающих промышленных площадках расположено несколько шламовых отстойников, сформированных в результате многолетней эксплуатации фабрики. Данные объекты представлены техногенными массивами, содержащими угольные шламы, пустую породу и осадки водно-шламового хозяйства. Площади, занимаемые объектами складирования, отражены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Площади объектов складирования углесодержащих отходов предприятия Кемеровской области (по данным автора)

Объект	Площадь, м²
Шламовые отстойники 1	356 959
Шламовый отстойник 2	214 348
Шламовый отстойник 3	77 269
Шламовый отстойник 4	37 437

Под воздействием климатических факторов происходит постепенное уплотнение и эрозия техногенных массивов, сопровождающаяся выносом мелкодисперсных частиц с сухих участков поверхности. Для оценки величины негативного воздействия от объектов размещения углесодержащих отходов на

атмосферный воздух проведен расчет удельных выбросов пыли и построение атмохимических ореолов загрязнения с применением методик и программного обеспечения, описанных ранее.

По результатам расчета величина максимального разового выброса для рассматриваемых объектов составила от 11,2 до 94,0 г/с (таблица 2.5). На основе полученных данных и с учетом климатических характеристик района размещения предприятия (таблица 2.6) построена карта рассеивания пыли, поступающей в атмосферу от шламовых отстойников (рисунок Г.2 Приложения Г).

Таблица 2.5 – Величина удельных выбросов пыли от объектов складирования углесодержащих отходов, расположенных в Кемеровской области (по данным автора)

Объект	Максимальный разовый выброс, $M_{\text{хр}}$, г/с
Шламовые отстойники 1	94,0
Шламовый отстойник 2	38,9
Шламовый отстойник 3	14,2
Шламовый отстойник 4	11,2

Таблица 2.6 – Климатические характеристики в районе расположения объектов складирования углесодержащих отходов в Кемеровской области (по данным автора)

Метеорологические параметры								
Средняя годовая скорость ветра, м/с								2,1
Расчетная средняя максимальная температура воздуха наиболее холодного месяца, °С								-18,0
Расчетная средняя максимальная температура воздуха наиболее жаркого месяца, °С								25,7
Коэффициент, зависящий от стратификации атмосферы, А								200
Средняя годовая повторяемость ветра и штилей, %								
С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ	Штиль
7	5	4	3	20	41	13	7	26

Наиболее интенсивное загрязнение воздуха наблюдается в непосредственной близости от источников пылеобразования. В пределах санитарно-защитной зоны концентрация пыли превышает нормативные значения и составляет от 2,5 до 5,0 ПДК_{м.р.}. По мере удаления от источников наблюдается постепенное снижение содержания загрязняющего вещества, однако даже на расстоянии 2 км не достигаются предельно допустимые концентрации. Анализ распространения пыли

показывает, что жилая застройка, расположенная вблизи шламонакопителей, находится в зоне устойчивого загрязнения атмосферного воздуха. Наибольшая расчетная концентрация пыли на границе жилой зоны составляет 4,6 ПДК_{м.р.}. Расчетные данные указывают на невозможность обеспечения санитарно-эпидемиологических норм на данной территории без ликвидации источника пыления.

В целях выявления величины пылевой нагрузки на территории, подверженной влиянию шламовых отстойников предприятия, были проведены полевые мониторинговые исследования согласно методике, описанной ранее. Расположение пробных площадок изображено на рисунке 2.4.

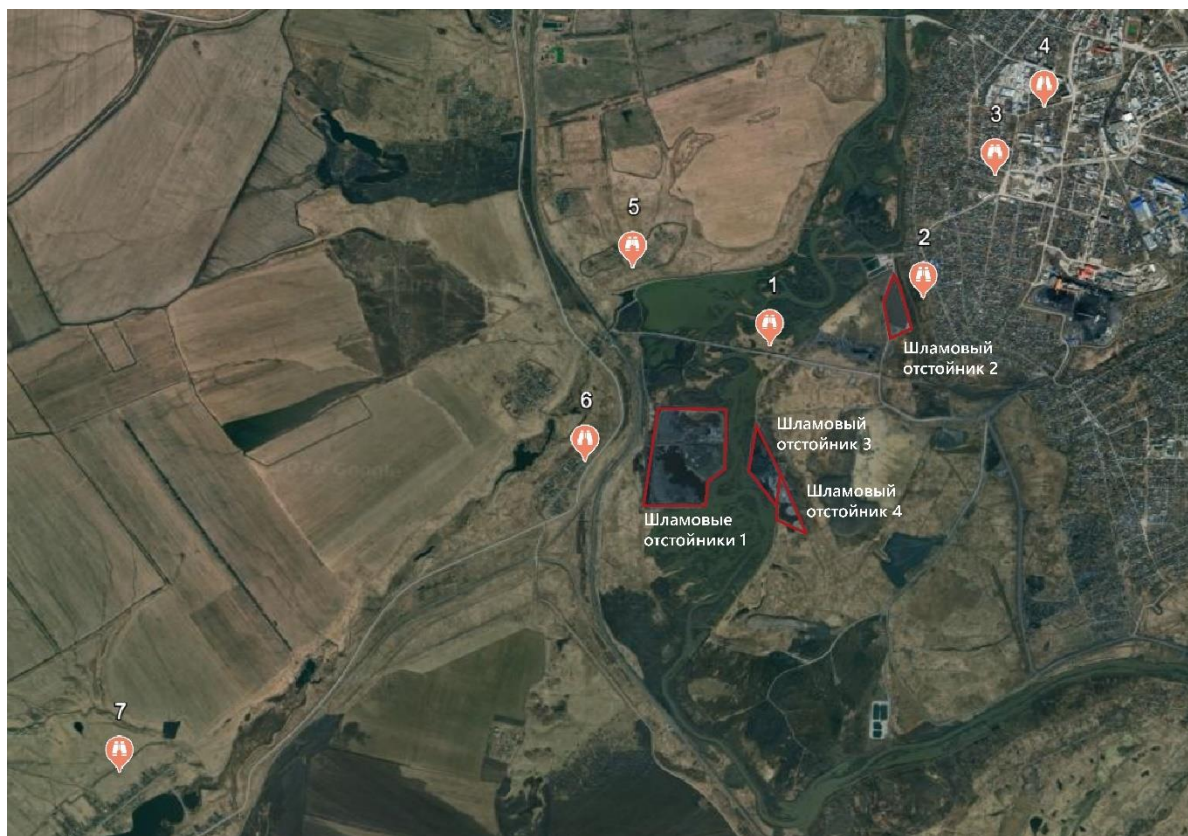


Рисунок 2.4 – Расположение пробных площадок в зоне влияния угольного предприятия (Кемеровская область) (составлено автором)

Площадка №1 находится на удалении 500-800 м от шламовых отстойников. Площадки №2, 5, 6 располагаются на границах жилых зон. Площадки №3 и №4 находятся на территории жилой застройки города на расстоянии 1000 и 1600 м соответственно от шламового отстойника 2. Площадка №7 принята за фоновый участок. Результаты исследований представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Величина пылевой нагрузки в районе расположения угольного предприятия Кемеровской области (по данным автора)

Номер площадки	Расположение	P, мг/(м ² ·сут)	Уровень загрязнения
1	между источниками	1100	очень высокий
2	граница жилой зоны	708	высокий
3	жилая зона 1000 м	511	высокий
4	жилая зона 1600 м	386	средний
5	граница жилой зоны	583	высокий
6	граница жилой зоны	615	высокий
7	фоновая	174	низкий

Величина пылевой нагрузки на площадке №7 отражает повышенный региональный фон, что связано с расположением участка в пределах угледобывающего района. Формирование фоновых значений обусловлено наличием обогатительных фабрик, отвалов, угольных складов и транспортной инфраструктуры в районе проведения мониторинговых исследований.

Максимальная пылевая нагрузка установлена для площадки №1, расположенной между источниками пылевыделения. Полученное значение превышает фоновое в 6,2 раза, что свидетельствует о влиянии шламовых отстойников на поступление пылевых частиц в атмосферный воздух. На границах жилых зон наблюдается пылевая нагрузка в диапазоне 563-708 мг/(м²·сут). Наибольшее значение среди данных участков отмечено на площадке №2, что связано с ее близким расположением к шламовому отстойнику. Высокий уровень загрязнения на площадках указывает, что территории жилой застройки находятся в зоне интенсивного воздействия источников пыления.

В пределах жилой застройки города на площадках №3 и №4 наблюдается снижение пылевой нагрузки по мере увеличения расстояния от шламовых отстойников. Несмотря на снижение пылеосаждения, величина пылевой нагрузки остается выше фоновое уровня. Данный факт может быть обусловлен не только формированием протяженного атмохимического ореола загрязнения от рассматриваемых объектов размещения отходов обогащения угля, но и присутствием иных источников пылевыделения, связанных с объектами производственной инфраструктуры района.

Результаты моделирования распространения пыли и полевые исследования по определению пылевой нагрузки для предприятий Ростовской и Кемеровской областей показали формирование устойчивых атмохимических ореолов загрязнения с многократным превышением нормативов качества атмосферного воздуха как на границах санитарно-защитных зон, так и на территориях жилой застройки. Полученные данные свидетельствуют о высокой экологической опасности объектов размещения отходов угольной промышленности и необходимости проведения мероприятий по снижению антропогенной нагрузки, в том числе путем утилизации данных отходов.

2.5 Определение величины воздействия пыли на растительный покров в лабораторных условиях

Почвенно-растительный покров является одним из ключевых компонентов экосистем, обеспечивающим поддержание биогеохимических циклов. При антропогенном воздействии почва и растительность выступают в качестве депонирующей среды для поллютантов. В связи с этим исследование качества почвенно-растительного покрова в условиях пылеосаждения позволяет оценить степень нарушения природных процессов и определить последствия длительного накопления загрязнителей в окружающей среде.

Комплексная оценка воздействия пылевой нагрузки на почвенно-растительный покров предполагает исследование трансформаций, происходящих как в почвенной среде, так и в растительных объектах. Традиционный подход к оценке техногенного загрязнения основан на определении степени накопления загрязняющих веществ в почвенном слое. Однако оценка почв не в полной мере отражает воздействие загрязнителей и перераспределение элементов на функционирование системы «почва-растение». Исследование реакций растительных организмов позволяет оценить и прямое влияние пылевых частиц, связанное с осаждением на поверхность листьев, и косвенное воздействие, обусловленное изменением свойств почвы. В связи с этим показатели всхожести, морфологических изменений и элементный состав растений рассматриваются как

интегральные критерии, отражающие общее состояние почвенно-растительного покрова.

Для оценки изменений, происходящих под воздействием пылеосаждения, на разных этапах развития растительных объектов проведен лабораторный вегетационный опыт по выращиванию газонных трав в почвах при различных уровнях пылевой нагрузки. Выбор газонных трав в качестве тест-культуры обусловлен распространенностью данной растительности в различных регионах и климатических условиях, высокой чувствительностью к изменению условий произрастания и быстрым формированием надземной фитомассы.

Проведение опыта в лабораторных условиях позволило исключить влияние внешних факторов среды и выявить зависимости качества растительного покрова от величины поступления пылевых частиц.

2.5.1 Характеристика пыли, полученной из отходов обогащения угля

Получение пыли проводилось путем измельчения отходов обогащения угля Кузнецкого угольного бассейна. Основные характеристики отходов определялись в соответствии с принятыми методиками [25; 34–36] и указаны в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Основные характеристики отходов обогащения угля, используемых для получения пыли (по данным автора)

$A^d, \%$	$V^d, \%$	$C^d, \%$	$H^d, \%$	$N^d, \%$	$S^d, \%$
32,0	14,5	58,50	3,00	1,51	0,35

где A^d – зольность на сухое состояние; V^d – выход летучих веществ на сухое состояние; C^d , H^d , N^d , S^d – содержание углерода, водорода, азота и серы на сухое состояние соответственно.

Для комплексного изучения влияния пылевых частиц на почвенно-растительный покров, в том числе для выявления процессов перераспределения и аккумуляции элементов, проведен анализ по определению химического состава минеральной части отходов (таблица 2.9).

Пыль, образующаяся из отходов обогащения угля, характеризуется сложным органоминеральным составом. Высокое содержание углерода свидетельствует о наличии выраженной углеродсодержащей составляющей. Минеральная часть отходов имеет преимущественно алюмосиликатный состав. Присутствие

микроэлементов в составе, включая тяжелые металлы, необходимо учитывать при оценке воздействия пылевых частиц, поскольку при длительном пылеосаждении возможно накопление отдельных элементов в почвах и растительной массе.

Таблица 2.9 – Состав минеральной части отходов обогащения угля, используемых для получения пыли (по данным автора)

Компонент	Массовая доля, % на сухое состояние золы	Массовая доля, % на сухое состояние отхода
SiO ₂	60,95	19,50
Al ₂ O ₃	21,17	6,77
CaO	4,95	1,58
Fe ₂ O ₃	4,73	1,51
K ₂ O	3,43	1,10
Na ₂ O	1,54	0,49
TiO ₂	1,15	0,37
MgO	1,05	0,34
Cr	0,0018	0,0006
Cu	0,0016	0,0005
Ni	0,0023	0,0007
Pb	0,0025	0,0008
V	0,0060	0,0019
Zn	0,0072	0,0023
Cd	0,0004	0,0001
Co	0,0004	0,0001

Для оценки соответствия полученных пылевых частиц размерным характеристикам пыли, поступающей с поверхностей объектов складирования углесодержащих отходов, определен их гранулометрический состав. По данным анализа научной литературы установлено, что размеры пыли, образующейся на предприятиях угольной отрасли, изменяются в диапазоне от 0,1 до 500 мкм. При этом распределение частиц по фракциям является неравномерным, а основная часть представлена фракцией менее 50 мкм [40; 178]. Результаты анализа, представленные на рисунке 2.5, показали, что размер частиц полученной пыли находится в диапазоне от 1 до 352 мкм. Следовательно, пыль соответствует характерному диапазону крупности пылевых частиц, распространяющихся от угольных техногенных массивов, и может быть использована для моделирования пылевой нагрузки в лабораторном вегетационном опыте.

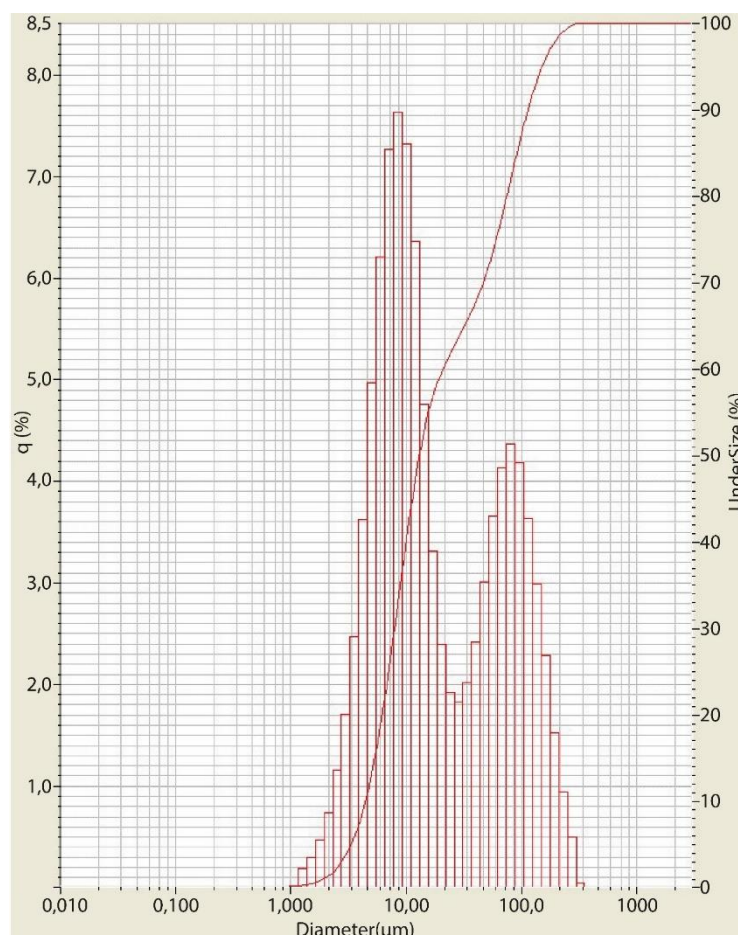


Рисунок 2.5 – Гранулометрический состав полученной пыли (составлено автором)

2.5.2 Проведение вегетационного опыта

В качестве субстрата при проведении вегетационного опыта использовалась почва, отобранная на территории Кемеровской области. Образцы представляли собой верхний слой слабоподзолистых почв, характеризующихся слабокислой реакцией ($5,6 \pm 0,1$ ед. рН).

Для проведения вегетационного опыта использовалась смесь семян газонных трав, представленная овсяницей красной (*Festuca rubra*), мятликом луговым (*Poa pratensis*), овсяницей луговой (*Festuca pratensis*), тимофеевкой (*Phleum pratense*), райграсом однолетним (*Lolium multiflorum*) и райграсом многолетним (*Lolium perenne*). Норма высева семян была принята с учетом рекомендации производителя и составляла 40 г/м².

Выращивание осуществлялось в вегетационных сосудах в виде пластиковых лотков размером 30х16 см, оснащенных перфорированным дном. Для поддержания постоянных параметров микроклимата опыт проводился в фитостеллажах NL 79-

03-04 LD. Температура окружающей среды составляла 20 °С, световой период – 16 часов, влажность почв в сосудах поддерживалась на уровне 60% от полной влагоемкости субстрата путем нижнего капиллярного полива для избегания смыва пылевых частиц с поверхности надземной части растений.

Моделирование условий пылеосаждения с различными уровнями пылевой нагрузки проводилось с использованием пылевой камеры, позволяющей вносить пылевые частицы как в почвенный слой, так и на поверхность растительности (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Внешний вид пылевой камеры (фото автора)

Обработка образцов пылью осуществлялась для всех опытных вариантов за исключением контроля. В эксперименте моделировались различные уровни среднесуточной пылевой нагрузки: 100, 250, 450, 850, 1100 мг/(м²·сут). Выбранные значения соответствуют результатам проведенных мониторинговых исследований и общепринятой градации, используемой при оценке степени загрязнения территорий по величине пылевой нагрузки. Для подтверждения фактического уровня нагрузки в пылевой камере размещались пылеулавливающие поверхности с известной площадью, массу которых определяли до и после экспозиции.

Каждый вариант, включая контроль и образцы с различными уровнями пылевой нагрузки, закладывались в четырехкратной повторности, что позволило обеспечить воспроизводимость результатов и провести последующую статистическую обработку (рисунок 2.7).

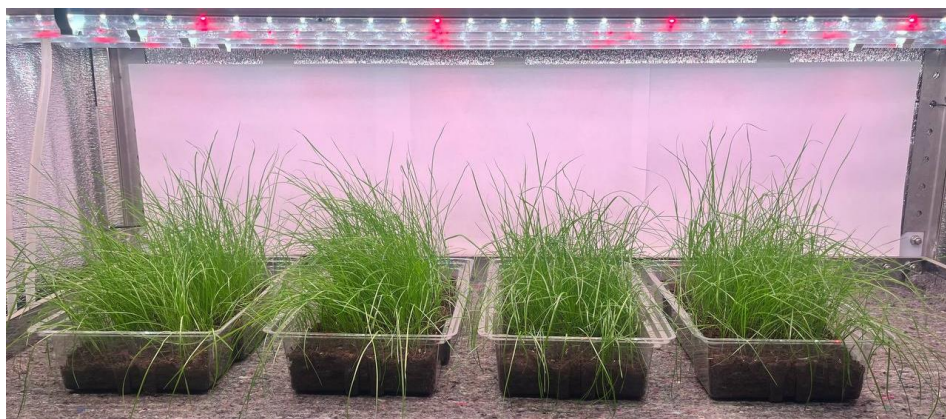


Рисунок 2.7 – Внешний вид контрольных образцов (фото автора)

2.5.3 Определение величины пылеосаждения

С целью количественной оценки фактического поступления пылевых частиц на поверхность растений при различных уровнях пылевой нагрузки проводилось определение величины пылеосаждения. Анализ осуществлялся гравиметрическим методом по массе пылевых частиц, осевших на надземную часть растений за установленный период экспозиции. Для этого на 21-е сутки после посадки проводился срез фитомассы с пяти участков, размерами 5x5 см каждый, распределенных равномерно по площади вегетационного сосуда. Далее пробы с участков объединялись.

Смыв пылевых частиц с листовых пластин проводился путем обработки срезанной части растений в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде в течение 5 минут. Далее вода с твердыми частицами фильтровалась с помощью вакуумного насоса через предварительно высушенный до постоянной массы и взвешенный мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. Листья дополнительно промывались дистиллированной водой, которая далее также фильтровалась. После окончания процесса фильтрации мембранный фильтр высушивался до постоянной массы и взвешивался. Масса пылевых частиц определялась как разница массы фильтра после фильтрации и исходной массы.

Растительные образцы просушивались фильтровальной бумагой, раскладывались на подложке и фотографировались. Полученное изображение использовалось для определения площади листовых пластин при помощи программного обеспечения ImageJ.

Величина пылеосаждения рассчитывалась по формуле 2.2:

$$D = \frac{(m_2 - m_1)}{S \cdot t}, \quad (2.2)$$

где m_2 – масса фильтра после фильтрования, мг;

m_1 – масса фильтра до фильтрования, мг;

S – общая площадь листовых пластин растений, см²;

t – продолжительность проведения эксперимента, равная 21 сут.

Определение пылеосаждения проводилось для каждой повторности, затем значения усреднялись. Полученные результаты представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Величина пылеосаждения на газонные травы при разных уровнях пылевой нагрузки (по данным автора)

Уровень пылевой нагрузки, мг/(м ² ·сут)	Пылеосаждение за 21 сутки, мкг/см ²	Суточное пылеосаждение, мкг/(см ² ·сут)
Контроль (0)	7	0,3
100	21	1,0
250	56	2,7
450	106	5,1
850	204	9,7
1100	256	12,2

Данные, представленные в таблице 2.10, подтверждают увеличение пылеосаждения на газонные травы по мере возрастания уровня пылевой нагрузки. Наличие в контрольном варианте пылевых частиц может быть обусловлено присутствием частиц почвы и частиц растительного происхождения, оседающих на листовых пластинах во время проведения опыта. Суточное пылеосаждение при рассматриваемых уровнях пылевой нагрузки находится в диапазон от 1,0 до 12,2 мкг/(см²·сут), при этом наиболее выраженное накопление пылевых частиц отмечено при пылевой нагрузке выше 450 мг/(м²·сут). Запыление ассимиляционной поверхности растений может приводить к механическому экранированию листовых пластин, нарушению водо- и газообмена, уменьшению фотосинтетической активности.

2.5.4 Определение всхожести семян и морфологических изменений растений

Для оценки негативного воздействия пылевых частиц на растительный покров в качестве индикаторных признаков исследовались всхожесть семян, высота растений, морфологические изменения, включая появление деформаций,

изменение окраски, а также наличие хлорозов и некрозов. Всхожесть семян оценивалась на 14-е сутки после посадки в процентном выражении. Для определения максимальной высоты растений на 21-е сутки после посадки проводился срез 5 наиболее высоких организмов в каждом вегетационном сосуде. Объекты раскладывались рядом на листе бумаги и фотографировались. Полученные изображения обрабатывались с использованием программного обеспечения ImageJ (рисунок 2.8). После определения высоты каждого объекта рассчитывались средние арифметические значения по каждому вегетационному сосуду и по четырем повторностям.

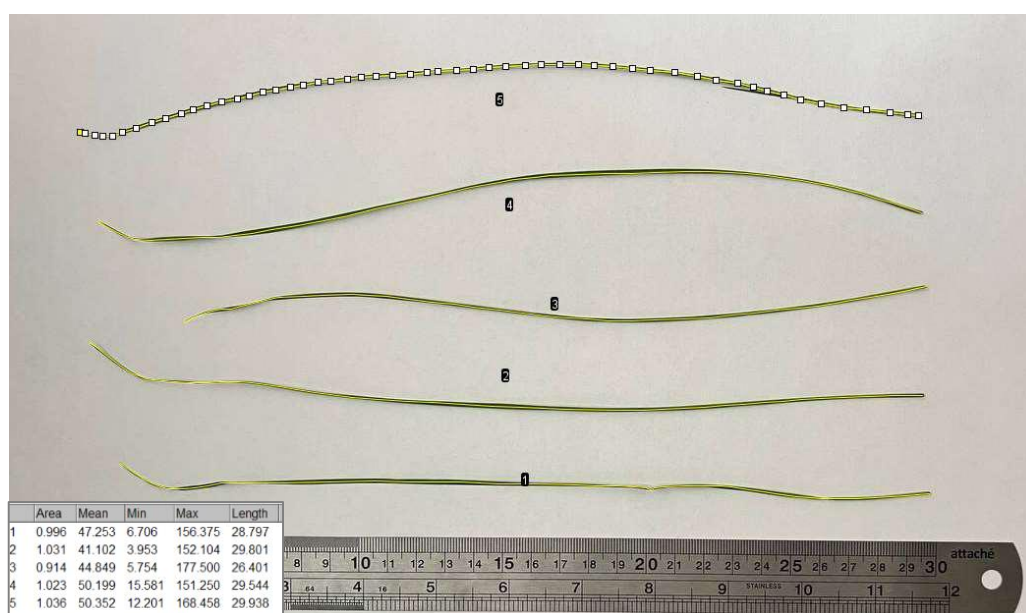


Рисунок 2.8 – Измерение высоты растений с использованием ПО ImageJ
(составлено автором)

Преждевременное увядание (усыхание) и изменение окраски трав рассчитывалось в процентах от общего количества организмов в вегетационном сосуде, иные признаки угнетения отсутствовали. Усредненные результаты оценки влияния пылевого воздействия на рост и развитие растительных объектов представлены в таблице 2.11.

С целью подтверждения полученных результатов и количественной оценки характера зависимости между уровнем пылевой нагрузки и максимальной высотой растений проведена статистическая обработка данных с применением регрессионного анализа. Оценка достоверности полученных зависимостей

проводилась на основании коэффициента детерминации R^2 , значения критерия Фишера (F) и уровня статистической значимости $p < 0,05$. Результаты статистической обработки представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.11 – Изменение всхожести семян и морфологии растений при увеличении пылевой нагрузки (по данным автора)

Уровень пылевой нагрузки, мг/(м ² ·сут)	Всхожесть семян, %	Максимальная высота растений, см	Преждевременное увядание (усыхание), %	Изменение окраски (пожелтение), %
Контроль (0)	88,6	28,9	отсутствовало	отсутствовало
100	81,4	28,3	отсутствовало	отсутствовало
250	72,9	27,5	отсутствовало	отсутствовало
450	70,0	25,7	3,4	5,1
850	68,6	25,1	5,3	6,7
1100	68,6	24,9	11,1	7,4

Таблица 2.12 – Результаты статистической обработки изменения высоты растений (по данным автора)

уравнение линейной регрессии	R^2	F	p
$Y = 28,426 - 0,003671203 \cdot X$	0,88	29,4	0,006

Полученные данные указывают на негативное воздействие пылевых частиц на прорастание семян и рост газонных трав. С увеличением уровня пылевой нагрузки наблюдается снижение всхожести семян. Для выявления зависимости между уровнем пылевой нагрузки и всхожестью семян был проведен корреляционный анализ с использованием коэффициента корреляции Спирмена, который составил $r_s = -0,986$. Полученное отрицательное значение коэффициента корреляции свидетельствует о наличии обратной зависимости между рассматриваемыми показателями. При оценке роста и развития отмечалось уменьшение максимальной высоты растений, что может быть вызвано угнетением процессов роста и развития растительности. Результаты регрессионного анализа подтвердили наличие статистически значимой отрицательной зависимости между уровнем пылевой нагрузки и максимальной высотой растений. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,88$ свидетельствует о том, что 88 % изменчивости высоты растений объясняется изменением величины пылевой нагрузки. Визуальные признаки повреждения растительного покрова проявлялись начиная с пылевой

нагрузки 450 мг/(м²·сут) и выражались в преждевременном увядании, усыхании и пожелтении травостоя.

2.5.5 Определение содержания фотосинтетических пигментов

Хлорофиллы и каротиноиды относятся к основным фотосинтетическим пигментам растений, обеспечивающим поглощение световой энергии и участие в фотохимических реакциях фотосинтеза. Их содержание в растительной массе является одним из информативных показателей физиологического состояния и продуктивности растений. Под действием внешних факторов, в том числе техногенной нагрузки, в фотосинтетическом аппарате могут происходить изменения, выражающиеся в изменении содержания пигментов, их соотношения, а также структурных особенностей листового аппарата. В связи с этим определение содержания фотосинтетических пигментов позволяет оценивать фотохимическую активность растений и прогнозировать их продуктивность в различных условиях произрастания [55; 61].

Хлорофилл *a* является основным фотосинтетическим пигментом и присутствует у всех фотосинтезирующих растений, выполняя центральную функцию в процессе преобразования световой энергии. Хлорофилл *b* относится к вспомогательным пигментам и участвует в расширении спектра поглощаемого света, передавая энергию хлорофиллу *a*. Его содержание, как правило, ниже содержания хлорофилла *a*. Каротиноиды представляют собой группу желтых, оранжевых, красных и коричневых пигментов, интенсивно поглощающих свет в сине-фиолетовой области спектра и выполняющих как светособирающую, так и защитную функцию.

Условия среды в большей степени влияют на количественное содержание хлорофиллов в листьях, чем на качественный состав пигментного комплекса. Одним из основных факторов, регулирующих содержание фотосинтетических пигментов, является освещенность. При затенении увеличивается содержание хлорофиллов в расчете на единицу массы листа, возрастает относительная доля хлорофилла *b* и снижается доля каротиноидов [55; 61].

Хлорофиллы характеризуются избирательным поглощением света: максимумы их поглощения расположены преимущественно в красной и сине-фиолетовой областях спектра. При этом хлорофилл *a* имеет сине-зеленую окраску, а хлорофилл *b* – желто-зеленую, что связано с особенностями их спектральных характеристик и роли в фотосинтетическом аппарате растений (рисунок 2.9) [106].

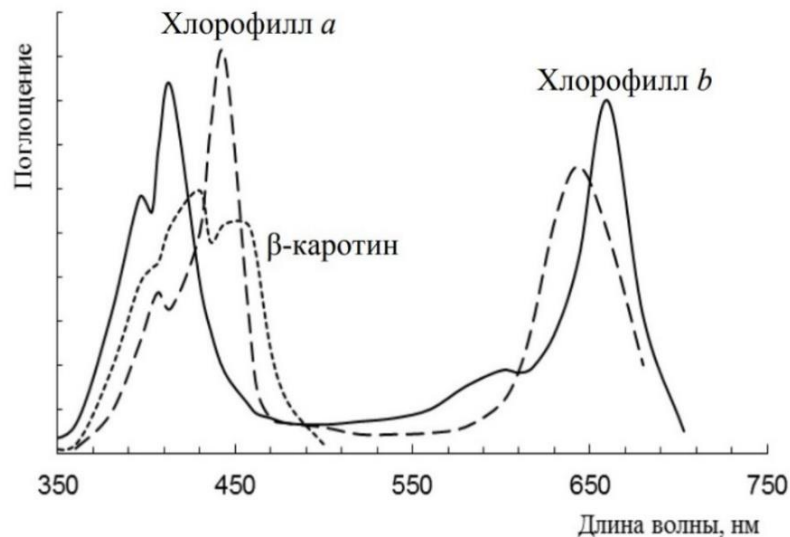


Рисунок 2.9 – Спектры поглощения пигментов растений [106]

Для определения содержания пигментов срезанная на 21-е сутки биомасса измельчалась. Навеска массой 0,5 г растиралась в фарфоровой ступке в присутствии CaCO_3 и кварцевого песка с постепенным введением ацетона в количестве 3-5 мл. Далее полученная вытяжка фильтровалась через бумажный фильтр «красная лента». Экстракция пигментов проводилась до обесцвечивания растительной массы, объем вытяжки доводился ацетоном до 25 мл. Этапы пробоподготовки представлены на рисунке 2.10.

Количественный анализ заключался в определении оптической плотности растворов с помощью спектрофотометра при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения определяемых пигментов. Так как для экстракции использовался ацетон (100 %-ый), то определение проводилось при 662, 644 и 440 нм. Полученные значения оптической плотности пересчитывались с помощью эмпирических формул на концентрации растворов.

Количественный анализ заключался в определении оптической плотности растворов с помощью спектрофотометра при длинах волн, соответствующих

максимумам поглощения определяемых пигментов. Так как для экстракции использовался ацетон (100 %-ый), то определение проводилось при 662, 644 и 440 нм. Полученные значения оптической плотности пересчитывались с помощью эмпирических формул на концентрации растворов.

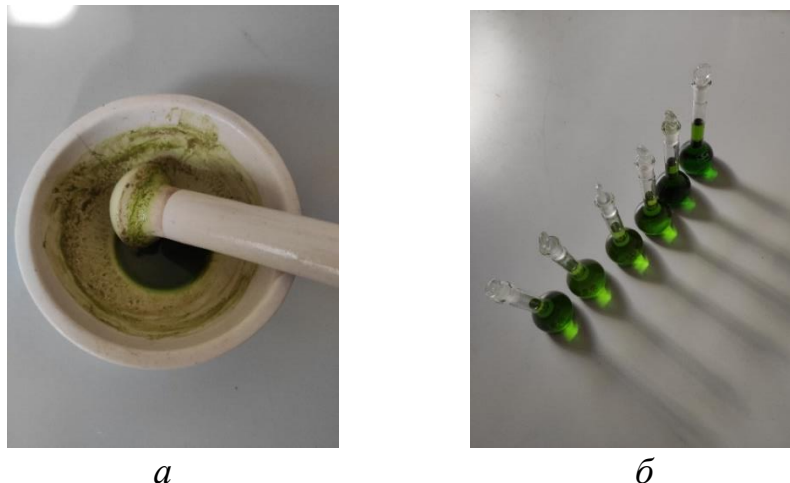


Рисунок 2.10 – Этапы пробоподготовки биомассы для определения содержания пигментов: *а* – процесс экстрагирования; *б* – внешний вид вытяжек (фото автора)

Концентрация хлорофилла *a* по формуле 2.3:

$$C_a = 9,784 \cdot D_{662} - 0,99 \cdot D_{644}, \text{ мг/дм}^3 \quad (2.3)$$

где D_x – оптическая плотность раствора при установленной длине волны.

Концентрация хлорофилла *b* по формуле 2.4:

$$C_b = 21,426 \cdot D_{644} - 4,65 \cdot D_{662}, \text{ мг/дм}^3 \quad (2.4)$$

Общее содержание хлорофилла *a + b* по формуле 2.5:

$$C_{a+b} = C_a + C_b, \text{ мг/дм}^3 \quad (2.5)$$

Концентрация каротиноидов по формуле 2.6:

$$C_k = 4,695 \cdot D_{440} - 0,268 \cdot C_{a+b}, \text{ мг/дм}^3 \quad (2.6)$$

Полученные значения концентраций пересчитывались в содержания пигментов на массу растений. Средние арифметические значения представлены на рисунке 2.11.

Результаты анализа указывают на выраженное отрицательное воздействие пылевых частиц на содержание фотосинтетических пигментов в фитомассе газонных трав. С увеличением пылевой нагрузки наблюдается снижение

содержания хлорофилла *a*, хлорофилла *b*, их суммарного содержания, а также каротиноидов.

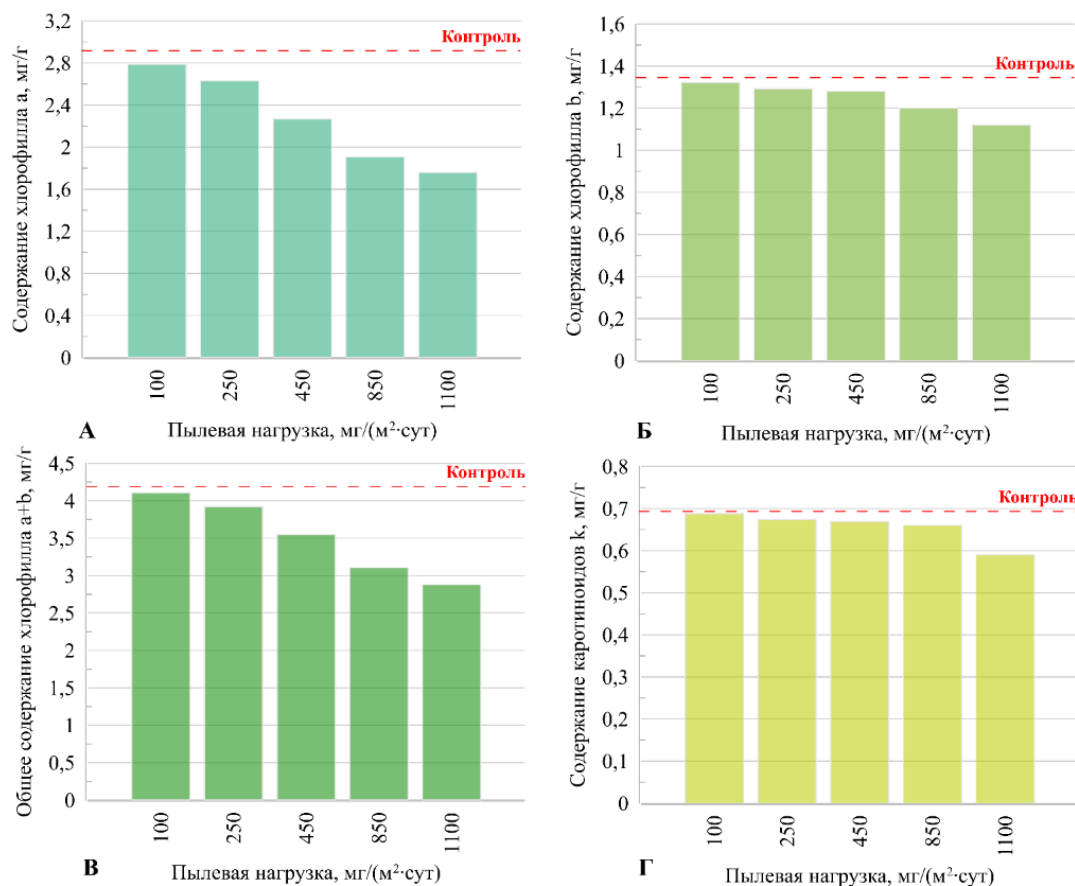


Рисунок 2.11 – Изменение содержания пигментов при увеличении пылевой нагрузки: А – хлорофилла *a*; Б – хлорофилла *b*; В – общего хлорофилла *a+b*; Г – каротиноидов (составлено автором)

Наиболее выражено уменьшение содержания для хлорофилла *a* и общего содержания хлорофилла *a+b*, что свидетельствует о нарушении функционирования фотосинтетического аппарата растений при усилении пылеосаждения. В варианте с максимальной пылевой нагрузкой (1100 мг/(м²·сут)) содержание хлорофилла *a* снизилось на 37%, хлорофилла *b* – на 15%, суммы хлорофиллов – на 30%, каротиноидов – на 14% по сравнению с контрольным вариантом.

Для оценки достоверности полученных зависимостей проведена статистическая обработка данных с применением регрессионного анализа. Результаты представлены в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Результаты статистической обработки изменения содержания пигментов (по данным автора)

	Уравнение линейной регрессии	R ²	F	p
Содержание хлорофилла <i>a</i>	$Y = 2,847 - 0,000602 \cdot X$	0,97	138,7	0,0003
Содержание хлорофилла <i>b</i>	$Y = 1,350 - 0,000221 \cdot X$	0,91	41,3	0,0030
Общее содержание хлорофилла <i>a+b</i>	$Y = 4,196 - 0,000823 \cdot X$	0,98	258,1	$8,8 \cdot 10^{-5}$
Содержание каротиноидов	$Y = 0,704 - 0,000106 \cdot X$	0,73	10,9	0,0297

Результаты регрессионного анализа подтверждают наличие статистически значимой отрицательной зависимости между величиной пылевой нагрузки и содержанием всех исследуемых пигментов. Для хлорофилла *a*, хлорофилла *b* и их суммы получены высокие значения коэффициента детерминации, что свидетельствует о сильной связи между увеличением пылевой нагрузки и снижением содержания пигментов. Зависимость для каротиноидов также является статистически значимой, однако характеризуется меньшей связью, что может указывать на менее выраженную реакцию данных пигментов на пылевое воздействие.

Одним из показателей, используемых для оценки состояния фотосинтетического аппарата растений, является соотношение хлорофилла *a* к хлорофиллу *b*. Поскольку хлорофилл *a* выполняет ключевую роль в процессах фотосинтеза, снижение данного соотношения может свидетельствовать об уменьшении фотохимической активности растений и частичном разрушении хлорофилла *a* под действием неблагоприятных факторов среды. Дополнительным показателем устойчивости растительности к воздействию факторов внешней среды является соотношение суммарного содержания хлорофиллов и каротиноидов [83]. Уменьшение данного показателя может рассматриваться как признак стрессового состояния растений и снижения эффективности фотосинтетических процессов. На рисунке 2.12 представлено изменение данных соотношений.

Анализ соотношения фотосинтетических пигментов показал, что при воздействии пылевой нагрузки во всех опытных вариантах значения отношения хлорофилла *a* к хлорофиллу *b* ниже контрольного уровня. Наиболее выраженное снижение данного показателя отмечено при пылевой нагрузке 850 мг/(м²·сут), что

может свидетельствовать о нарушении состояния фотосинтетического аппарата и снижении доли хлорофилла *a* под воздействием пылевых частиц. Аналогичная тенденция прослеживается и для отношения суммарного содержания хлорофиллов *a+b* к каротиноидам. С увеличением пылевой нагрузки наблюдается снижение показателя относительно контроля, что указывает на развитие стрессовой реакции растений и усиление роли каротиноидов как защитных пигментов.

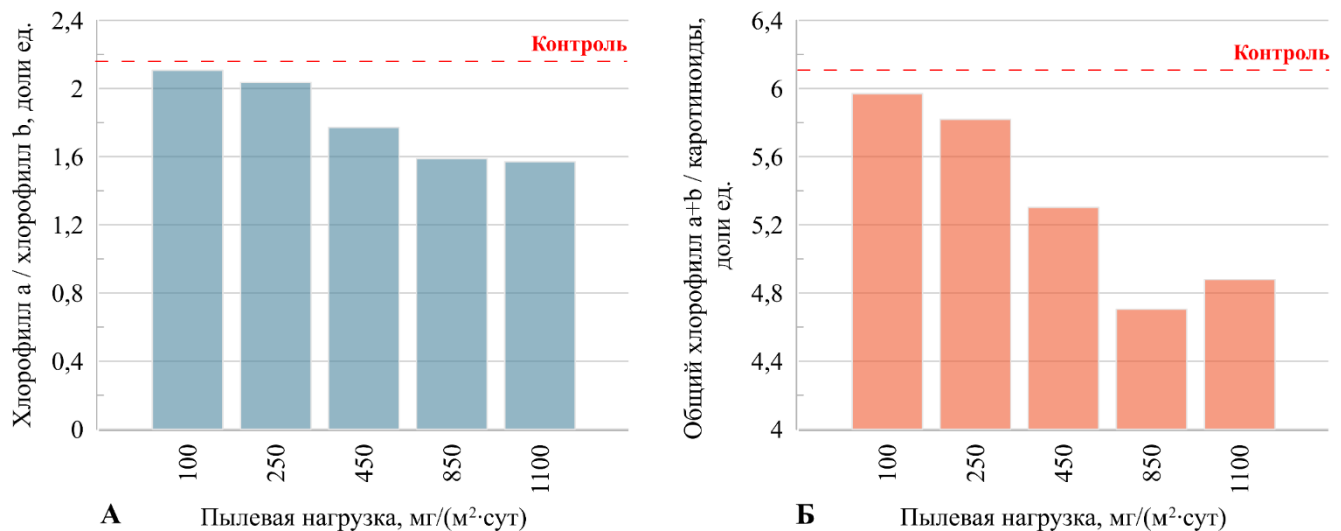


Рисунок 2.12 – Изменение соотношений пигментов при увеличении пылевой нагрузки: А – хлорофилл *a*/хлорофилл *b*; Б – общий хлорофилл *a+b*/каротиноиды (составлено автором)

Увеличение соотношения при максимальном уровне пылевой нагрузки (1100 мг/(м²·сут)) может быть связано с развитием адаптационных реакций растений, направленных на поддержание фотосинтетической активности в условиях экстремального стрессового воздействия. Данный эффект может объясняться более интенсивным разрушением хлорофилла *b*, селективной устойчивостью хлорофилла *a*, а также перераспределением пигментов в сохранившихся активных тканях [83].

2.5.6 Определение элементного состава почвенных и растительных образцов

В целях выявления процессов аккумуляции и перераспределения элементов в системе «почва-растение» после завершения вегетационного опыта проведен элементный анализ почвенных и растительных образцов. Исследование почв осуществлялось после завершения вегетационного опыта и уборки фитомассы.

Почвы высушивались до воздушно-сухого состояния, производились операции их последовательного измельчения и сокращения. Далее навеска почвы массой 0,2 грамма помещалась в сосуд, куда добавлялись 1 см³ HCl, 5 см³ HNO₃, 4 см³ HF и 10 см³ дистиллированной воды. Разложение проводилось с использованием системы микроволнового разложения Multiwave 3000. После окончания процесса сосуды охлаждались до комнатной температуры, добавлялось 15 см³ 4%-ого раствора H₃BO₃ для растворения образовавшихся фторидов. Затем сосуды снова помещались в микроволновую печь и нагревались в течение 25 минут. После разложения растворы переливались в пластиковые пробирки, объем доводился дистиллированной водой до 50 см³.

Надземная часть растений срезалась на 21-е сутки после посадки, высушивалась до воздушно-сухого состояния и измельчалась. Далее образцы подвергались разложению. Для этого к навеске массой 0,1 грамма приливались 3 см³ HNO₃ и 3 см³ H₂O₂, далее пробы выдерживались в системе термической пробоподготовки ED36S DigiBlock при температуре 70 °C в течение 180 минут. По истечении времени добавлялось 3 см³ HCl, далее образцы выдерживались при данной температуре еще 60 минут. После разложения пробы переливались в пластиковые пробирки, объем раствора доводился дистиллированной водой до 30 см³.

Анализ на содержание Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, Zn осуществлялся при помощи атомно-эмиссионного спектрометра ICPE 9000 и атомно-абсорбционного спектрометра AA-7000 способом электротермической атомизации согласно М-МВИ-80-2008 [72]. Выбор элементов обусловлен их нахождением в составе пыли, полученной из отходов обогащения угля, а также необходимостью некоторых из них для жизнеобеспечения растений.

Для выявления процессов накопления и перераспределения элементов в почвенно-растительной среде были рассчитаны коэффициенты биоаккумуляции по формуле 2.7:

$$K_6 = \frac{C_i}{C_n}, \quad (2.7)$$

где C_i – концентрация элемента в растении, мг/кг;

C_p – концентрация элемента в почве, мг/кг.

Полученные значения представлены в таблице Д.1 приложения Д.

По результатам анализа состава почвенных и растительных образцов выявлено, что выраженного накопления большинства элементов в почве при увеличении пылевой нагрузки не наблюдается. В почвенных образцах содержание основных макроэлементов изменяется в незначительных пределах, что может быть связано с исходной неоднородностью почвенного субстрата и ограниченной продолжительностью эксперимента. При этом для отдельных элементов (Fe, K, P и Mn) наблюдается увеличение содержания в вариантах с пылевой нагрузкой ≥ 450 мг/(м²·сут), что указывает на возможное поступление данных элементов с пылевыми частицами и их перераспределение в верхнем почвенном слое.

В растительных образцах при увеличении уровня пылевой нагрузки отмечается снижение содержания Ca, Fe, Mg и Sr в растительной массе, что может свидетельствовать о нарушении процессов минерального питания и снижении доступности отдельных элементов для растений. Одновременно наблюдается увеличение содержания P, наиболее выраженное при нагрузках 850 и 1100 мг/(м²·сут).

Результаты расчета коэффициентов биоаккумуляции демонстрируют, что наибольшей способностью к накоплению в растительной массе характеризуются сера и фосфор. Для фосфора содержание в растительности превышает содержание в почвах во всех вариантах опыта и возрастает при увеличении пылевой нагрузки до $K_6=1,6$, что подтверждает активное вовлечение фосфора в биогенный круговорот.

Повышенное накопление серы в растительной массе ($5,0 \leq K_6 \leq 6,0$) может быть связано тем, что при осаждении пыли на поверхность почвы и растений часть серосодержащих соединений переходит в более подвижные формы и поступает в растения преимущественно в виде сульфат-ионов. Кроме того, накопление серы может быть обусловлено развитием стрессовой реакции растений на воздействие пылевых частиц. При ухудшении условий газообмена, снижении фотосинтетической активности и нарушении водного режима возрастает значение

серосодержащих соединений, участвующих в защите клеток от окислительного повреждения.

2.6 Выводы к главе 2

1. Объекты размещения углесодержащих отходов оказывают негативное воздействие на компоненты природной среды, включая атмосферный воздух, почвы, растительный покров и водные объекты. Основными факторами воздействия являются пылевынос с открытых поверхностей техногенных массивов, поступление загрязняющих веществ в результате эндогенных пожаров, миграция поллютантов с водными потоками, пылеосаждение на почвенно-растительный покров.

2. По результатам расчета рассеивания пыли, источниками поступления которой являются техногенные массивы угольной промышленности, выявлено формирование устойчивых атмохимических ореолов загрязнения на прилегающих территориях. Для исследуемых объектов установлено превышение нормативных концентраций взвешенных веществ в атмосферном воздухе на границах жилых зон в диапазон от 1,2 до 4,64 ПДК_{м.р.}

3. Оценка интенсивность осаждения пыли из атмосферного воздуха, проведенная путем полевых мониторинговых исследований, продемонстрировала, что территории, прилегающие к объектам размещения углесодержащих отходов, испытывают существенную техногенную нагрузку. Величина пылевой нагрузки на исследуемых площадках изменялась в широких диапазонах – от 154 до 1100 мг/(м²·сут), что соответствует уровням загрязнения от низкого до очень высокого. Наибольшие значения зафиксированы в непосредственной близости от источников пылевыведения. По мере удаления от техногенных массивов уровень пылевой нагрузки снижался, однако на границах жилых зон сохранялись значения до 615 мг/(м²·сут), что соответствует высокому уровню загрязнения.

4. Результаты исследования по определению пылеосаждения показали, что при увеличении уровня пылевой нагрузки возрастает количество пылевых частиц, накапливающихся на листовой поверхности газонных трав. В опытных вариантах суточное пылеосаждение находилось в диапазоне от 1,0 до 12,2 мкг/(см²·сут), при

этом наиболее интенсивное накопление пыли отмечено при нагрузках 850 и 1100 мг/(м²·сут). Полученные данные подтверждают, что повышение пылевой нагрузки сопровождается усилением запыленности ассимиляционной поверхности растений, что может приводить к нарушению водо- и газообмена и снижению фотосинтетической активности.

5. В ходе вегетационного опыта выявлено, что увеличение пылевой нагрузки оказывает выраженное угнетающее воздействие на рост и физиологическое состояние газонных трав. Всхожесть семян снижается на 8-23%, общее содержание хлорофиллов $a+b$ уменьшается на 3-30% относительно контроля в зависимости от величины пылевой нагрузки. Полученные данные подтверждают, что поступление пылевых частиц приводит к снижению прорастания семян, угнетению фотосинтетического аппарата и ухудшению общего состояния растительного покрова.

ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТОПЛИВ ИЗ УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

3.1 Оценка возможности использования углесодержащих отходов в качестве сырья для получения композиционных топлив

В качестве компонентов топливных смесей рассматривались отходы обогащения углей (ООУ) и золошлаковые отходы (ЗШО). Отходы обогащения представляют собой мелкодисперсные угольные частицы и пустую породу, полученные в ходе сепарации различных марок угля Кузнецкого угольного бассейна на обогатительной фабрике. В основном цикле фабрики осуществляется обогащение энергетических углей средней и тяжелой категории обогатимости. Глубина обогащения составляет до 25 мм.

На первом этапе происходит дробление поступающего угольного сырья до класса 0-200 мм. Далее уголь направляется на рассев с помощью грохотов по зерну 25 мм и последующее обогащение в тяжелосредних сепараторах. Продуктами обогащения являются концентрат, который дополнительно сортируется на грохотах по классам 50 и 25 мм, и отходы. Некондиционная магнетитовая суспензия регенерируется в электромагнитных сепараторах. Шламы, образующиеся в результате магнитной сепарации, направляются в шламовый отстойник.

Обогащение коксующихся углей проводится во втором технологическом комплексе. Угольное сырье поступает на рассев по классу 150 мм. Надрешетный продукт направляется на дробление и затем возвращается в основной цикл. Дальнейшим этапом является мокрый рассев по классу 13 мм. Уголь размером 13-150 мм обогащается в тяжелосредних сепараторах, после чего продукты промываются и обезвоживаются, а магнетитовая суспензия поступает на регенерацию. Класс 2-13 мм после дешламации направляется на обогащение в тяжелосредних гидроциклонах с последующей промывкой, обезвоживанием продуктов и восстановлением суспензии. Уголь класса 0-2 мм классифицируется в

гидроциклонах по размеру 0,2 мм. Фракция 0,2-2 мм обогащается на спиральных сепараторах с последующим обезвоживанием концентрата и отходов. Частицы менее 0,2 мм обогащаются методом флотации с получением флотоконцентрата и отходов. Флотоконцентрат обезвоживается на напорных фильтрах. Отходы проходят стадии сгущения и обезвоживания, после чего направляются на складирование.

Золошлаки являются смесью шлаков, недожога и зол уноса, образующейся в результате функционирования котельного цеха тепловодоснабжения одного из горнодобывающих предприятий. В котельных агрегатах проводится слоевое сжигание угля различных марок. На котельной действует механическая система транспорта золошлаковой смеси. После удаления из котельных установок отходы направляют на захоронение в золоотвал, внешний вид которого представлен на рисунке 3.1.

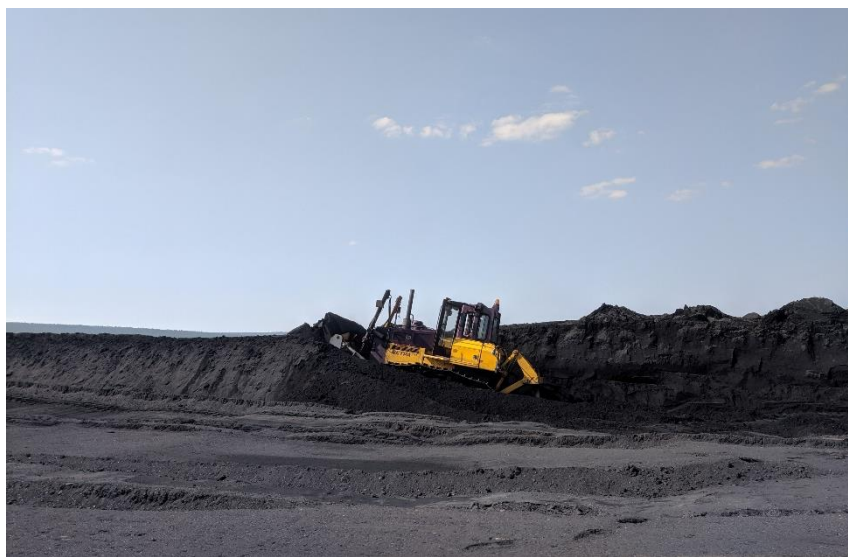


Рисунок 3.1 – Внешний вид золоотвала (фото автора)

Для оценки возможности использования отходов в качестве топливных компонентов проведен комплексный анализ по определению основных характеристик.

На первом этапе осуществлялось сокращение образцов и отбор аналитических проб для определения гранулометрического состава и технических характеристик. Анализ гранулометрического состава проводился при помощи лазерного анализатора размеров частиц HORIBA LA-950.

Результаты анализа отходов обогащения угля продемонстрировали, что размер частиц материала изменяется в широком диапазоне от 2,5 до 1100 мкм. По максимумам распределения частиц выявлено, что в отходах содержится три фракции: 0-30 мкм, 30-200 мкм и 200-1100 мкм. При этом в материале преобладает крупнодисперсная фракция. Гранулометрический состав золошлаковых отходов характеризуется наибольшим содержанием частиц 0,5-2,0 мм, доля которых составляет более 70%. Содержание частиц менее 0,5 мм находится на уровне 7%. Остальное приходится на фракцию >2 мм, однако частиц крупнее 20 мм зафиксировано не было.

Последующая пробоподготовка образцов ООУ и ЗШО заключалась в измельчении при помощи щековой дробилки и шаровой мельницы до размера частиц менее 100 мкм. Измельчение и сокращение проб проводились сразу после поступления образцов в лабораторию без потери влаги для дальнейшего определения общей влажности.

Определение основных характеристик отходов проводилось согласно стандартным методам анализа. Для установления величины влажности и зольности материалов использовался термогравиметрический анализатор LECO TGA-701 согласно ГОСТ Р 52911-2013 [33] и ГОСТ Р 55661-2013 [35]. Анализ на содержание летучих компонентов проводился в соответствии с ГОСТ Р 55660-2013 [34]. Содержание С, Н, N, S определялось при помощи элементного анализатора с модулем для определения серы LECO CHN628S согласно ГОСТ 32979-2014 [25] и ГОСТ 32465-2013 [23]. Установление высшей теплоты сгорания проводилось с использованием бомбового калориметра ИКА С2000 basic в соответствии с ГОСТ 147-2013 [19]. Значения низшей теплоты сгорания и содержания кислорода были получены расчетным методом по формулам 3.1 и 3.2:

$$Q_i^a = Q_s^a - 22,42 \cdot (W^a + 8,94 \cdot H^a), \quad (3.1)$$

где 22,42 – теплота парообразования при 25°C в расчете на 1% выделившейся воды, кДж/кг;

8,94 – коэффициент пересчета массовой доли водорода на воду;

Q_s^a – высшая теплота сгорания пробы топлива, кДж/кг;

W^a – массовая доля влаги аналитической пробы, %;

H^a – массовая доля водорода в аналитической пробе, %.

$$O_d^a = 100 - (W^a + A^a + C^a + H^a + N^a + S_t^a), \quad (3.2)$$

где A^a – зольность аналитической пробы, %;

C^a – массовая доля углерода в аналитической пробе, %;

N^a – массовая доля азота в аналитической пробе, %;

S_t^a – массовая доля общей серы в аналитической пробе, %.

Результаты, полученные в ходе испытаний, представлены в таблице 3.1 на сухое состояние образцов.

Таблица 3.1 – Основные характеристики углесодержащих отходов (по данным автора)

Отход	$W^a, \%$	$A^d, \%$	$V^d, \%$	$C^d, \%$	$H^d, \%$	$N^d, \%$	$S^d, \%$	$O^d, \%$	$Q^d_i, \text{МДж/кг}$
ООУ	1,7	32,0	14,5	58,50	3,00	1,51	0,35	3,32	22,78
ЗШО	6,6	32,2	12,3	57,70	1,54	0,54	0,19	1,44	20,90

Высокие значения удельной теплоты сгорания и содержания топливных элементов подтверждают возможность использования рассматриваемых отходов в качестве компонентов топливных смесей. Основным топливным элементом является углерод, содержание которого составляет 58,5% для ООУ и 57,7% для ЗШО. Сравнительно низкий выход летучих веществ свидетельствует о том, что углерод в составе отходов преимущественно представлен фиксированным низкорекреационным углеродом. Нахождение углерода в таком виде в отходах обогащения угля связано с процессом обогащения, при котором в отходах накапливаются высокозольные угольно-минеральные сростки и плотные углистые частицы с низкой обогатимостью. Для золошлаковых отходов данное явление обусловлено термической обработкой. В процессе сжигания исходного угля наиболее реакционноспособные органические компоненты и летучие вещества выгорают, тогда как в составе твердого остатка сохраняется углерод, не полностью окисленный в топке котла. Для эффективного вовлечения фиксированного углерода в термические процессы требуется повышение реакционной способности топливной смеси. Зольность отходов свыше 30% ограничивает их самостоятельное

применение в качестве топлива. В связи с этим, для вовлечения углерода в термические процессы и получения топлива с удовлетворительной зольностью необходимо внесение добавок.

3.2 Установление активирующей способности карбонатов щелочных металлов на термическую деструкцию углеродсодержащих отходов

Особый интерес представляют добавки на основе соединений щелочных и щелочноземельных металлов, которые характеризуются активностью по отношению к процессу окисления углеродных материалов и источником которых могут служить отходы деревообработки и сельского хозяйства. Действие подобных активаторов связано со снижением температуры окисления, уменьшением кажущейся энергии активации и увеличении скорости протекания процесса.

Наиболее эффективными добавками при газификации и горении углерода являются карбонаты, гидроксиды и оксиды щелочных металлов. Карбонат и гидроксид калия обладают схожей по величине активностью, что связано с переходом KOH в K_2CO_3 в присутствии углекислого газа [197; 205]. При газификации угольных материалов в CO_2 активность щелочных металлов возрастает в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Однако в процессе изучения взаимодействия добавок карбонатов щелочных металлов с графитом установлена следующую последовательность $\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{Cs}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$ [160; 205]. Данное явление авторы связывают с различной способностью карбонатов к образованию интеркаляционных соединений. Для реакции кислородного горения отношение активностей щелочных соединений имеет вид нитрат < ацетат < бикарбонат < сульфат < хлорид < карбонат [149]. Щелочноземельные металлы (Ca и Mg) также проявляют активность по отношению к процессу окисления углерода, но с меньшей эффективностью, что связано с более высокими энергиями ионизации и разным типом связывания с макромолекулярной структурой угля [149].

В настоящее время в научной среде существуют различные мнение о механизмах действия соединений щелочных и щелочноземельных металлов на окисление углерода. Большая часть исследователей склоняется к окислительно-

восстановительному механизму, в котором катализатор циклически восстанавливается углеродом и окисляется газообразным окислителем (CO_2 , H_2O , O_2) [157; 160; 197]. Лимитирующей стадией процесса горения является диффузия кислорода.

Карбонат металла взаимодействует с углеродом по реакции (формула 3.3):



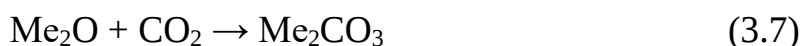
Окисление металла кислородом приводит к образованию пероксида (формула 3.4):



Пероксид выступает в качестве активного транспорта кислорода к атомам углерода. При взаимодействии пероксида с углеродом образуется монооксид углерода, который далее окисляется до CO_2 (формулы 3.5, 3.6):



Непрерывное ускорение реакции горения достигается за счет регенерации карбоната металла по формуле 3.7:



То есть металл находится в цикле на протяжении всего процесса.

В исследовании [126] представлена схема каталитического механизма интенсификации окисления углеродного материала при введении активирующих добавок (рисунок 3.2).

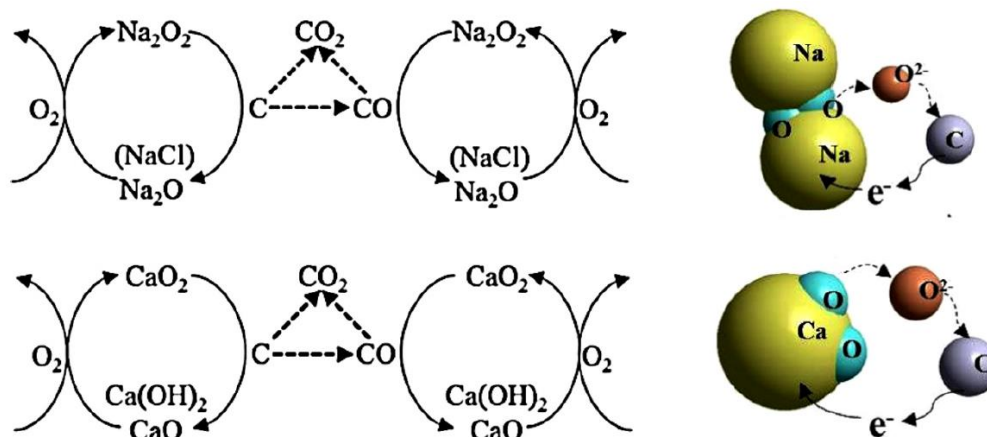


Рисунок 3.2 – Каталитические механизмы отдельных промоторов горения угля

Часть авторов [139; 182] приходит к выводу, что щелочной металл в процессе катализа существует не в виде свободного металла, а в форме поверхностных кислородсодержащих комплексов. Согласно механизму, представленному в работе [182], в ходе восстановления K_2CO_3 углеродом последовательно образуются три типа поверхностных групп:

- CO_2K (полностью окисленная форма, карбоксилатная структура);
- $СОК$ (частично восстановленная форма, фенолятная структура);
- $СК$ (полностью восстановленная форма, карбидоподобная структура).

В работах [203; 205] активирующее действие добавок рассматривается с точки зрения механизма интеркаляции. Щелочные металлы, особенно калий, способны внедряться между графитоподобными слоями углерода, образуя соединения внедрения (интеркалаты) – C_8K , $C_{24}K$, $C_{60}K$. Процесс интеркаляции происходит при температурах выше $500^\circ C$ и приводит к раздвижению углеродных слоев, увеличению межслоевого расстояния и формированию микропор [171; 210]. Кроме того, при температурах процесса выше точки плавления частицы промотора становятся подвижными и начинают перемещаться по поверхности углерода, образуя каналы в направлении графитовой решетки. Жидкие капли расплавленной соли вырезают каналы в поверхности графита при окислении [160; 210] (рисунок 3.3). Размер пор, образующихся при таком каналировании, соответствует размеру каталитических частиц.

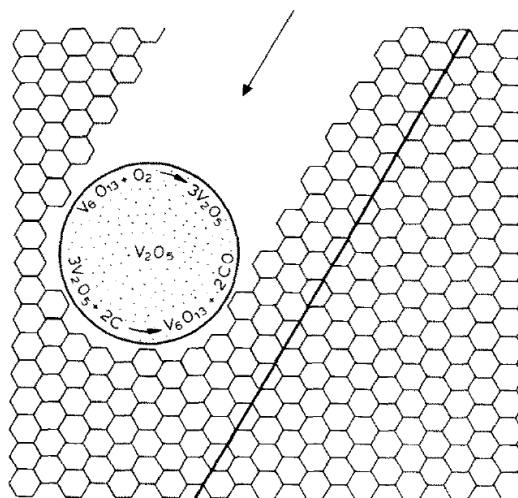


Рисунок 3.3 – Схематическое изображение поведения подвижной частицы катализатора при окислении графита [160]

Таким образом, соединения щелочных и щелочноземельных металлов оказывают комплексное активирующее действие за счет нескольких взаимосвязанных механизмов на процессы окисления углеродсодержащих материалов. Наиболее выраженный эффект характерен для соединений калия и натрия, тогда как кальций- и магнийсодержащие добавки проявляют меньшую активность. В результате введение добавок приводит к снижению температуры воспламенения, увеличению скорости выгорания углерода и формированию более развитой пористой структуры.

3.2.1 Термогравиметрический анализ

В целях оценки влияния соединений щелочных и щелочноземельных металлов на скорость горения углеродсодержащих отходов был проведен термогравиметрический анализ ООУ и ЗШО, модифицированных добавками. К исходным отходам добавлялись порошкообразные Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 и MgCO_3 путем механического перемешивания. Содержание карбонатов в смесях составляло 0,5, 1, 3, 5, 10, 15, 20 масс. %. Гомогенизация образцов проводилась на лабораторном блендере. Анализ осуществлялся с использованием термогравиметрического анализатора LECO TGA-701. Экспериментальные параметры: сжигание в воздухе, I этап – нагрев образцов от комнатной температуры до 105°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, II этап – нагрев образцов до 900°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

В качестве показательного критерия было выбрано время полного озоления образцов, графики изменения которого от количества вносимой добавки представлены на рисунке 3.4.

Внесение карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов сокращает время полного озоления отходов обогащения угля и золошлаковых отходов. Выраженный эффект наблюдается при массовой доле добавки ≥ 1 масс. %. Наибольшей эффективностью характеризуется карбонат калия, обеспечивающий максимальное ускорение процесса как для ООУ, так и для ЗШО. Эффективность активаторов возрастает в ряду $\text{MgCO}_3 < \text{CaCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3$. Однако при

увеличении содержания добавок свыше 10 масс. %. скорость горения снижается [52].

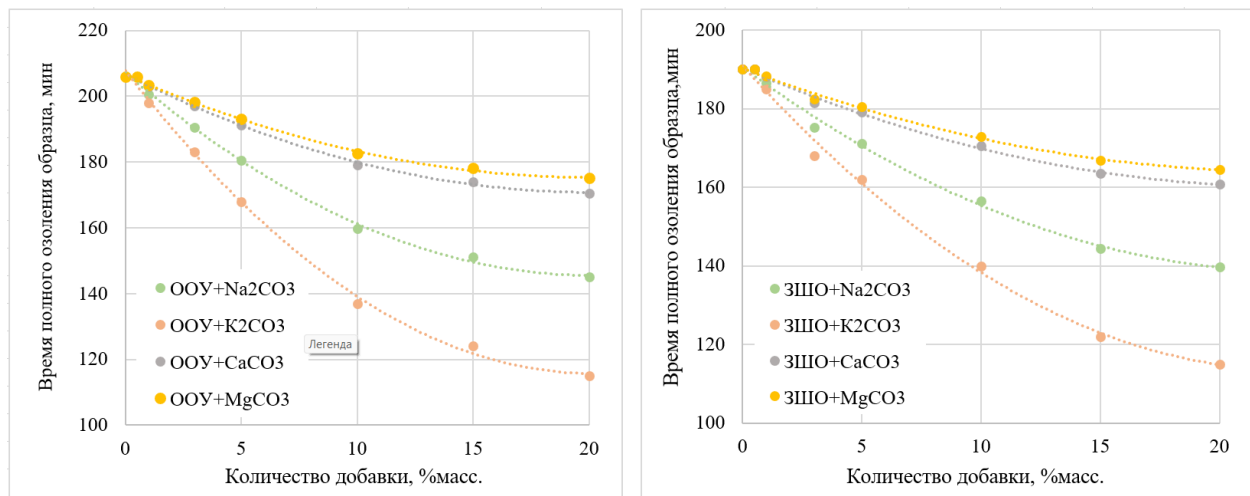


Рисунок 3.4 – Графики зависимости времени озоления образцов от содержания добавки (составлено автором)

В связи с тем, что соединение калия характеризуется наибольшей активностью в процессе горения углеродсодержащих отходов на основе результатов анализа была рассчитана относительная активность металлов по отношению к калию по формуле 3.8:

$$\eta_i = \frac{t_0 - t_i}{t_0 - t_K}, \quad (3.8)$$

где t_0 – время полного озоления образца без добавки, мин;

t_i – время полного озоления образца с добавкой карбоната металла, мин;

t_K – время полного озоления образца с добавкой карбоната калия, мин.

Полученные расчетные данные по ООУ и ЗШО были усреднены. Относительная активность для Na составила $\eta_{Na} = 0,67$, для Ca $\eta_{Ca} = 0,39$, для Mg $\eta_{Mg} = 0,34$.

Стоит отметить, увеличение массовой доли добавок в составе смесей приводит к интенсификации процесса шлакообразования при термической обработке, что можно наблюдать на рисунке 3.5.

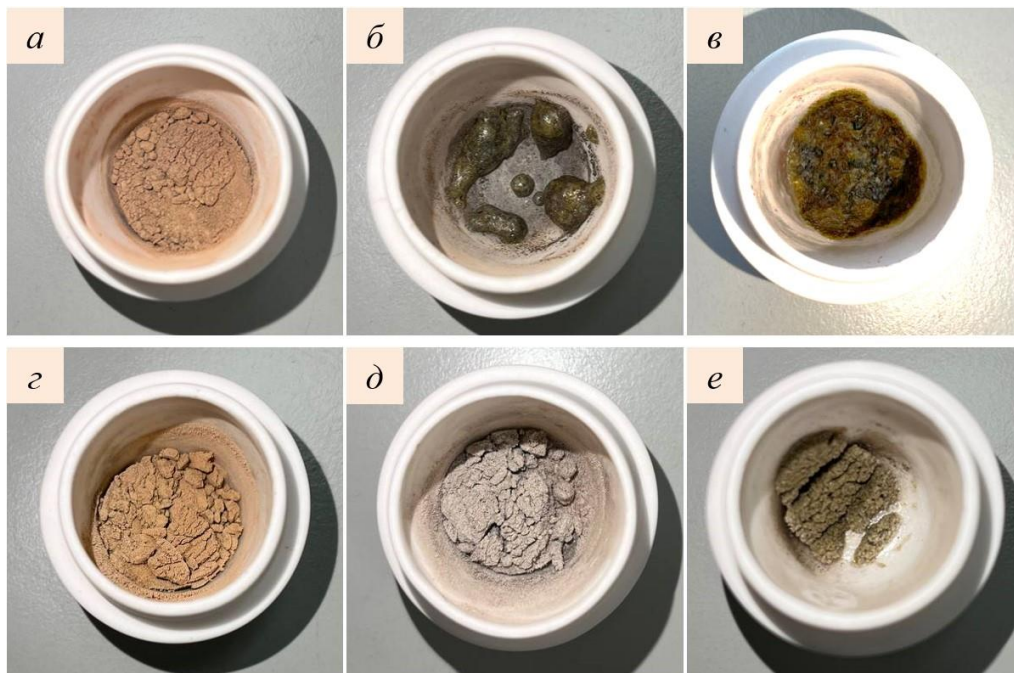


Рисунок 3.5 – Внешний вид зольного остатка смесей на основе ЗШО: *а* – ЗШО + Na_2CO_3 3%; *б* – ЗШО + Na_2CO_3 10%; *в* – ЗШО + Na_2CO_3 20%; *г* – ЗШО + K_2CO_3 3%; *д* – ЗШО + K_2CO_3 10%; *е* – ЗШО + K_2CO_3 20% (фото автора)

При содержании добавок 3 масс. % плавление не наблюдается. При добавлении 10 масс. % образец с карбонатом натрия после сжигания образовал стекловидный остаток, а зола образца содержащего карбонат калия не изменила свою структуру. Добавка 20 масс. % Na_2CO_3 привела к полному сплавлению образца, в том числе и с материалом тигля, а в зольном остатке, содержащем K_2CO_3 только начались процессы сплавления, о чем свидетельствует уменьшение объема в сравнении с образцами на рисунке 3.4 г, д [50].

Добавление более 3 масс. % карбоната натрия может привести к повреждению футеровки печи котельного агрегата и шлакованию поверхностей нагрева и колосниковых решеток. Внесение в состав топлива карбоната калия в количестве более 10 масс. % не оказывает существенных негативных последствий при сжигании.

Исходя из полученных результатов, оптимальным диапазоном содержания активатора является 1-10 масс. %. В связи с тем, что максимальный эффект был установлен для 10 масс. % K_2CO_3 , дальнейшее исследование характеристик

горения и кинетических параметров реакции проводилось для образцов отходов обогащения угля и золошлаковых отходов, модифицированных данной добавкой.

3.2.2 Исследование поверхности

Для подтверждения гипотезы об изменении структуры углеродсодержащих материалов при термической обработке совместно с карбонатами щелочных металлов было проведено измерение удельной поверхности отходов и их смесей. Предварительно осуществлялся нагрев проб без доступа O_2 от комнатной температуры до $900^\circ C$ со скоростью $50^\circ C/мин$.

Удельная площадь поверхности материалов определялась на установке Клячко-Гурвича. Анализ заключался в измерении количества адсорбированного на поверхности образца азота из воздуха при температуре жидкого азота. Количество сорбированного газа определялось путем регистрации изменения давления в установке. Далее проводился пересчет на площадь поверхности материала.

Результаты измерения удельной площади поверхности образцов после термической обработки представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Удельная площадь поверхности образцов после нагревания (по данным автора)

Образец	Удельная поверхность, m^2/g
ЗШО	140 ± 14
ЗШО + 10 масс. % K_2CO_3	230 ± 23
ООУ	64 ± 6
ООУ + 10 масс. % K_2CO_3	79 ± 8

Наблюдается увеличение удельной площади поверхности при добавлении карбоната калия, что свидетельствует о формировании пустот на поверхности частиц и их фрагментации. Полученные результаты подтверждаются фотографиями поверхности образцов, полученными с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6460LV Jeol с энергодисперсионным спектрометром Inca X-act Oxford Instruments Analytical (рисунок 3.6).

Исследование поверхности образцов подтверждает, что механизм взаимодействия углеродсодержащих отходов с щелочными добавками заключается

в нарушении структурных связей С-С материала за счет происходящих реакций окисления и последующем образовании более мелких частиц с увеличенной площадью поверхности [50].

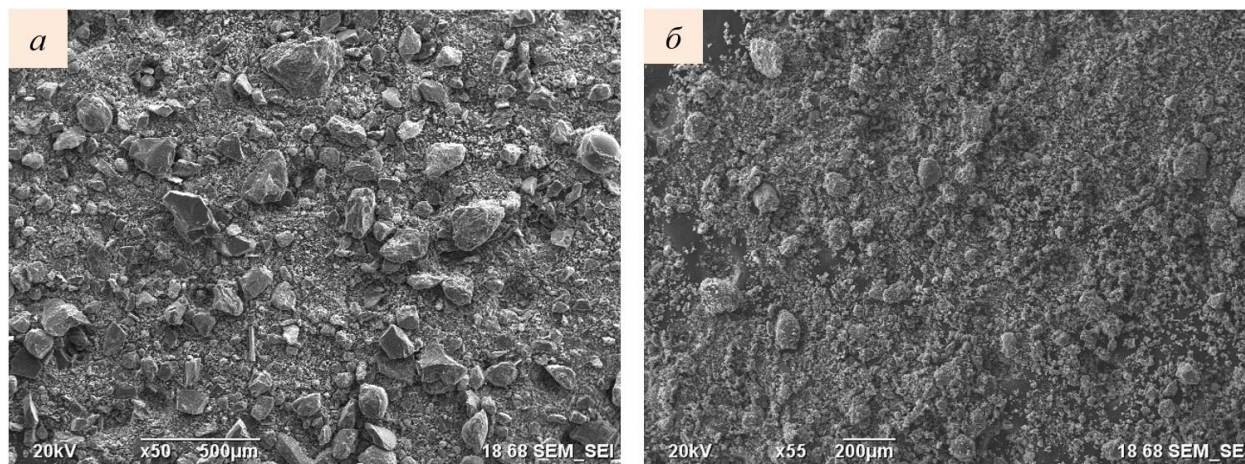


Рисунок 3.6 – Поверхность образцов после нагрева:

a – ООУ; *б* – ООУ+ K_2CO_3 10 масс. % (фото автора)

3.2.3 Определение характеристик горения

Для определения характеристик горения низкореакционных углеродсодержащих отходов, модифицированных щелочной добавкой, выполнялся ТГА-ДСК анализ на анализаторе TGA/DSC1 LF/1600 METTLER-TOLEDO. Сжигание проводилось в воздухе при постоянной скорости потока $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Для анализа использовались корундовые тигли, масса навески образца составляла $30 \pm 1 \text{ мг}$.

На первом этапе происходил нагрев образца от 25°C до 105°C (скорость $5^\circ\text{C}/\text{мин}$) для удаления влаги. Далее проба нагревалась до 1000°C и выдерживалась при изотермическом режиме 15 минут. Анализ проводился при трех скоростях нагрева 5, 15 и $30^\circ\text{C}/\text{мин}$. Регистрация изменения массы и теплового потока проводилась непрерывно в динамических условиях.

По полученным в ходе ТГА-ДСК анализа кривым потери массы (ТГ) и скорости потери массы (ДТГ) определялись характеристики горения. Для оценки процесса устанавливались следующие параметры: температура воспламенения (T_i), температура выгорания (T_b), температура максимальной потери массы ($T_{\max}$), максимальная скорость потери массы ($R_{\max}$), средняя скорость потери массы (R_{mean}) [50].

Максимальная скорость потери массы ($R_{\max}$) представляет собой скорость потери массы в точке пика ДТГ, а максимальная температура потери массы ($T_{\max}$) - соответствующую температуру.

Индекс горения рассчитывался по формуле 3.9:

$$C_b = \frac{R_{\max}}{T_i^2} \quad (3.9)$$

Индекс воспламеняемости, отражающий способность топливной смеси к воспламенению, рассчитывался по формуле 3.10:

$$G = \frac{R_{\max}}{T_i \cdot T_{\max}} \quad (3.10)$$

Анализ интенсивности и скорости процесса горения проводился методом расчета комплексного индекса горения [26,27] по формуле 3.11:

$$S = \frac{R_{\max} \cdot R_{\text{mean}}}{T_i^2 \cdot T_{\max}} \quad (3.11)$$

Термогравиметрические кривые (ТГ) и дифференциальные термогравиметрические кривые (ДТГ) исследуемых образцов представлены на рисунке 3.7.

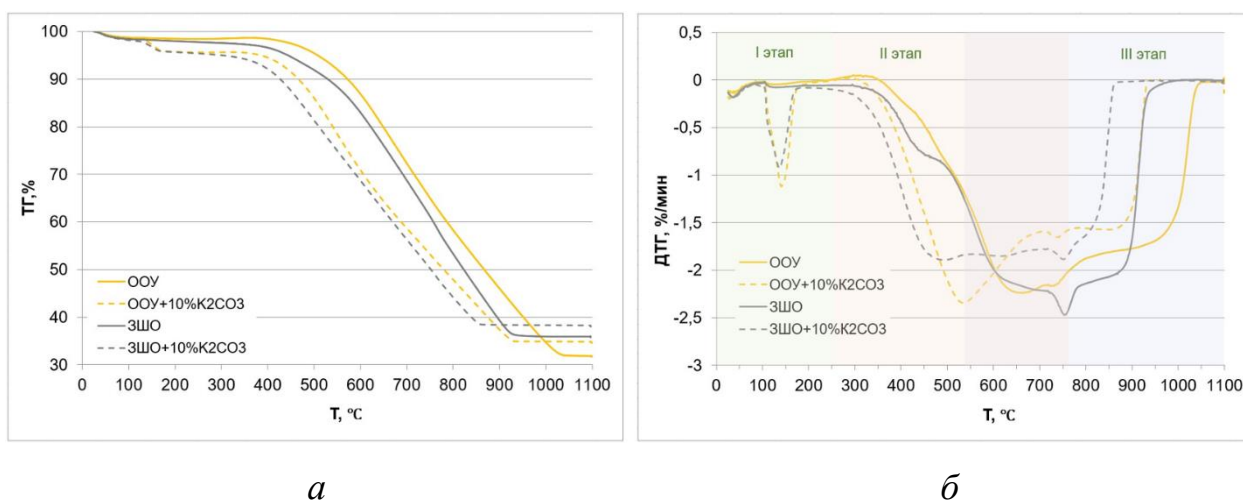


Рисунок 3.7 – Кривые потери массы (а) и скорости потери массы для отходов, модифицированных добавкой K₂CO₃ (составлено автором)

По кривой ДТГ процесс горения образцов можно разделить на три этапа. Первый этап лежит в диапазоне температур 25-250°C и характеризуется процессом дегидратации. Наибольшая скорость потери массы наблюдается у образцов с добавкой, что связано с наличием влаги в K₂CO₃. Незначительное увеличение

массы, наблюдаемое на профиле ТГ при низких температурах, может быть связано с хемосорбцией кислорода на поверхности образцов, сопровождающейся образованием поверхностных кислородсодержащих комплексов.

Второй и третий этапы плохо дифференцированы между собой в связи с наложением пиков на профиле ДТГ. Данное явление обусловлено отсутствием четкого разделения процессов дегазации и горения углеродного остатка по причине низкого содержания летучих веществ и наличия фиксированного углерода в образцах. Однако можно отметить, что выделение и сжигание летучих веществ происходит в температурном диапазоне 250-600°C. Второй экзотермический эффект происходит при температуре выше 600°C, сопровождается наибольшей конверсией образцов и связан с сжиганием углеродного остатка.

При добавлении карбоната калия к отходам происходит смещение пика максимальной скорости потери массы в более низкий температурный диапазон. Для отходов обогащения угля $T_{\max}$ снижается на 118°C, для золошлаковых отходов - на 280°C, что может свидетельствовать о повышении реакционности фиксированного углерода.

По полученным кривым были рассчитаны параметры процесса горения образцов (таблица 3.3). T_i и T_b определялись по пересечению касательных кривых ТГ и ДТГ (рисунок 3.8). При добавлении к отходам карбоната калия происходит смещение процесса окисления углерода в сторону более низкого температурного диапазона. Температура воспламенения ООУ снизилась на 82°C, температура выгорания – на 143 °C. Для ЗШО снижение произошло на 110°C и 59°C соответственно.

По анализу данных таблицы 3.3 выявлено, что при добавлении карбоната калия увеличились C_b на 44,4%, G на 48,1% и S на 61,7% для отходов обогащения угля и C_b на 28,7%, G на 58,1% и S на 33,3% для золошлаковых отходов, что свидетельствует о снижении температуры воспламенения, ускорении и увеличении интенсивности горения отходов, а также повышении стабильности пламени.

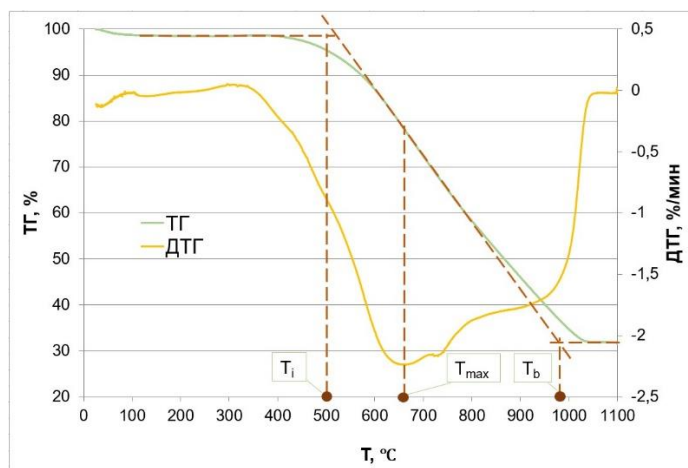


Рисунок 3.8 – Определение характеристик горения на примере образца ООУ
(составлено автором)

Таблица 3.3 – Удельная площадь поверхности образцов после нагрева (по данным автора)

Образец Параметр	ООУ	ООУ + 10% K_2CO_3	ЗШО	ЗШО + 10% K_2CO_3
$T_i, ^\circ\text{C}$	517	435	500	390
$T_{max}, ^\circ\text{C}$	655	537	765	485
$R_{max}, \%/мин$	2,323	2,374	2,538	1,987
$R_{mean}, \%/мин$	0,709	0,679	0,670	0,649
$T_b, ^\circ\text{C}$	985	842	907	848
$C_b \times 10^{-6},$ $\%/^{\circ}\text{C}^2 \times мин$	8,69	12,55	10,15	13,06
$G \times 10^{-6},$ $\%/^{\circ}\text{C}^2 \times мин$	6,86	10,16	6,64	10,50
$S \times 10^{-9},$ $\%^2/^{\circ}\text{C}^3 \times мин^2$	6,26	10,12	7,50	10,00

3.2.4 Кинетический анализ

Определение аррениусовских параметров (энергии активации и предэкспоненциального множителя) является одной из основных задач при кинетической обработке данных.

Температурная зависимость реакций в общем виде описывается уравнением Аррениуса (формула 3.12):

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3.12)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, мин^{-1} ;

E – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·°C);

T – абсолютная температура, К.

Применительно к кинетике твердофазных процессов скорость гетерогенной реакции выражается [201; 202] по формуле 3.13:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha), \quad (3.13)$$

где α – степень конверсии, мин^{-1} ;

t – время, мин;

$f(\alpha)$ – функция, описывающая механизм реакции.

Степень конверсии можно представить в виде (формула 3.14):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}, \quad (3.14)$$

где m_0 – начальная масса образца, мг;

m_t – масса образца в определенный момент времени, мг;

m_f – конечная масса образца в данной реакции, мг.

При замене $k(T)$ в формуле 3.12 на уравнение Аррениуса температурная зависимость скорости реакции принимает вид [201] формулы 3.15:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.15)$$

При линейном нагреве ($\beta = \frac{dT}{dt} = \text{const}$, β – скорость нагрева (К/мин))

справедливо равенство (формула 3.16):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E}{RT}} f(\alpha) \quad (3.16)$$

Существуют различные подходы расчета аррениусовских параметров реакции, включая модельные и безаприорные методы. В неизотермической кинетике для получения достоверных данных о параметрах топохимических реакций используют ряд изоконверсионных методов, основанных на серии опытов

с различными скоростями нагрева [202]. Наибольшее распространение среди дифференциальных методов изоконверсионного анализа получил метод Фридмана.

Для неізотермического анализа уравнение Фридмана имеет вид (формула 3.17):

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (3.17)$$

Для расчета энергии активации по методу Фридмана использовались данные ТГА-ДСК анализа при трех скоростях нагрева. Кинетический анализ проводился построения графиков зависимости $\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right]$ от $1000/T$ при различных скоростях нагрева. Пример представлен на рисунке 3.9.

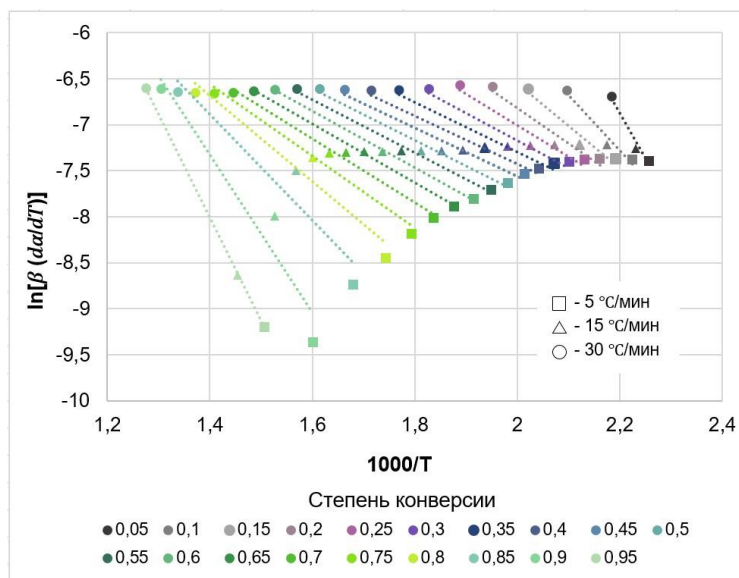


Рисунок 3.9 – Графики изоконверсии по методу Фридмана для ЗШО+K₂CO₃
(составлено автором)

Энергия активации процесса рассчитывалась по тангенсу угла наклона полученных прямых (формула 3.18):

$$E = R \cdot \operatorname{tg}(a) \quad (3.18)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·°C);

$\operatorname{tg}(a)$ – равен угловому коэффициенту k в уравнении прямой $y=kx+b$. Коэффициенты детерминации построенных прямых превышают 0,92, что свидетельствует о применимости модели для обработки полученных данных.

После определения значений энергии активации, полученных при каждой скорости нагрева, рассчитывалась средняя энергия активации для отходов во всем основном диапазоне термической конверсии (α : 0,05-0,95) (рисунок 3.10).

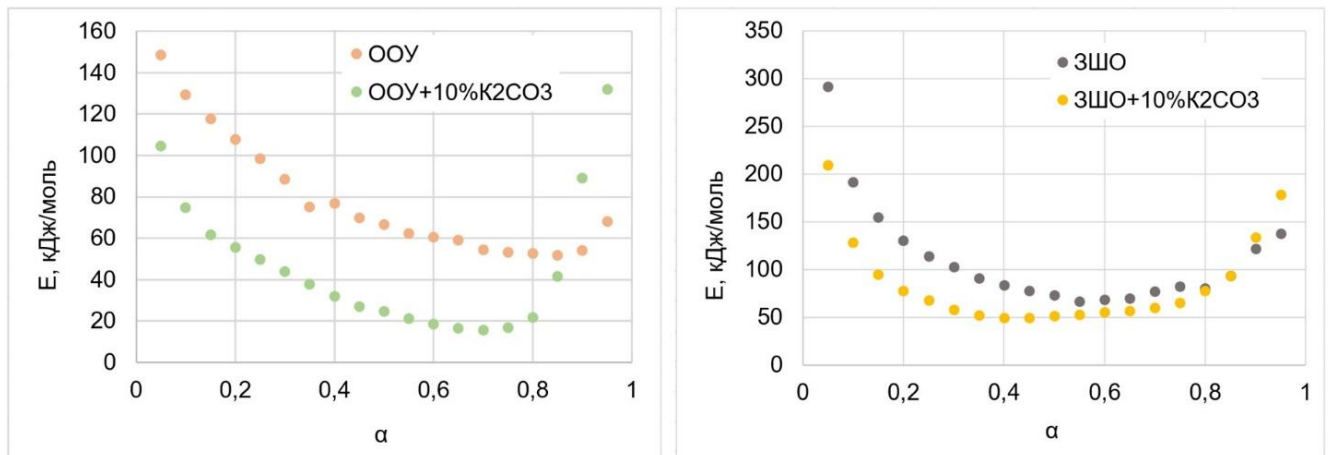


Рисунок 3.10 – Зависимость энергии активации от степени конверсии (составлено автором)

Профили изменения энергии активации от степени конверсии исходных образцов и образцов с добавкой схожи между собой. Максимальная энергия активации достигалась на первоначальном этапе $\alpha < 0,1$, который соответствует началу процесса выделения и сгорания летучих веществ. При этом значение E у образцов с добавкой ниже по сравнению с изначальными отходами, что свидетельствует о меньшем энергетическом барьере для интенсификации процесса. При увеличении степени конверсии до $\alpha = 0,8$ (ООУ) и $\alpha = 0,6$ (ЗШО) наблюдается постепенное снижение энергии активации, что соответствует протеканию реакции окисления углерода. Дальнейшее увеличение энергии активации может быть связано со снижением содержания углерода в образцах и, как следствие, повышению необходимой энергии для поддержания горения. По полученным зависимостям можно заключить, что добавка карбоната калия снижает энергию активации горения ООУ и ЗШО в диапазоне $\alpha < 0,8$. Кроме того, рассчитывались средние арифметические значения кажущейся энергии активации (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Энергия активации процесса горения образцов (по данным автора)

Образец	Е, кДж/моль
ООУ	78,6
ООУ + 10% K ₂ CO ₃	46,5
ЗШО	111,3
ЗШО + 10% K ₂ CO ₃	85,1

По результатам обработки экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что при добавлении к отходам K₂CO₃ происходит снижение значения энергии активации процесса горения исследуемых отходов, следовательно, добавка имеет активирующее действие на процесс термодеструкции углесодержащего сырья.

3.3 Оценка возможности использования отходов растительного сырья в качестве источника активирующей добавки

Потенциалом для применения в качестве источника активатора при термической конверсии углесодержащего сырья обладает растительное сырье. Благодаря более высокому содержанию летучих и более низкой температуре их выхода биомасса воспламеняется раньше, способствуя более раннему воспламенению угольных частиц [134; 148]. По результатам исследования [148] было установлено, что уголь в смеси с биомассой воспламеняется и горит при более низких температурах по сравнению с чистым углем.

Исследование совместного сжигания угольного шлама с пшеничной соломой и камфорным деревом [209] выявило значительное взаимодействие между компонентами. Добавление биомассы снизило температуру воспламенения и температуру выгорания, а также повысило стабильность горения смесей. Кинетический анализ показал, что энергия активации стадии горения кокса биомассы и угольного шлама снижалась с увеличением доли растительности, что свидетельствует о повышении реакционной способности смесового топлива [209].

Щелочные и щелочноземельные металлы, содержащиеся в биомассе, являются эффективными активаторами процессов горения и газификации углеродистых материалов. Эксперименты по удалению этих металлов из биомассы

путем кислотной обработки (HCl) показали практически полную потерю активирующего эффекта при совместном сжигании с углем [132].

Для смесей угля с древесной биомассой с высоким содержанием Са наблюдалось снижение пиковых температур и температур выгорания кокса на 53-67°C, тогда как для соломы с высоким содержанием К – на 12-30°C [195]. Каталитический эффект был подтвержден экспериментами с низкотемпературной золой биомассы, где снижение температур составило 37-56°C для древесной золы и 46-56°C для золы соломы [195].

Таким образом, представляет интерес оценка различных видов отходов растительного сырья как потенциальных источников активирующих компонентов для интенсификации термической утилизации углесодержащих отходов.

3.3.1 Определение характеристик отходов растительного сырья

В качестве отходов растительного сырья рассматривались солома (С), листья и стебли подсолнечника (П), лузга подсолнечника (ЛП), опилки (О). Перечисленные компоненты были выбраны в связи с их распространенностью и доступностью, а также значительными объемами образования. Кроме того, отходы растениеводства и деревообработки обладают энергетическим потенциалом, что позволяет рассматривать их как топливное сырье.

Установление основных характеристик растительных отходов проводилось в соответствии со стандартными методами для определения характеристик биотоплива, установленными ГОСТ 32975.2-2014 [24], ГОСТ 32988-2014 [28], ГОСТ 32985-2014 [26], ГОСТ 33256-2015 [31] и ГОСТ 33106-2014 [30], для измельченных проб. Результаты испытаний представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Основные характеристики отходов растительного сырья (по данным автора)

Отход	W ^a , %	A ^d , %	V ^d , %	C ^d , %	H ^d , %	N ^d , %	S ^d , %	O ^d , %	Q ^d _i , МДж/кг
солома	9,5	4,3	77,3	42,9	7,1	1,3	0,08	34,9	16,0
подсолнечник	9,0	9,0	71,9	40,1	6,1	0,9	0,03	34,8	15,7
лузга	7,2	3,4	75,0	46,9	7,3	0,5	0,17	34,8	19,0
опилки	18,1	0,4	82,4	43,3	7,1	0,1	0,03	31,0	19,7

Дополнительно осуществлялся анализ по определению содержания в биомассе щелочных и щелочноземельных металлов, представленных К, Na, Ca и Mg, методом атомно-эмиссионной спектрометрии с предварительным мокрым разложением образцов. Полученные результаты представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Содержание щелочных и щелочноземельных металлов в растительных отходах (по данным автора)

Показатель	Солома	Подсолнечник	Лuzга	Опилки
Массовая доля калия, %	1,35	4,14	0,65	1,09
Массовая доля натрия, %	0,010	0,004	0,010	0,024
Массовая доля кальция, %	0,38	2,69	0,10	0,40
Массовая доля магния, %	0,38	0,86	0,05	0,02
Суммарное содержание (К, Na, Ca, Mg), %	2,12	7,69	0,81	1,53

Для установление химического состава минеральной части биомассы проводилось озоление образцов согласно ГОСТ 32988-2014 [28]. Элементный состав полученной золы определялся методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием волнодисперсионного рентгеновского спектрометра Shimadzu XRF-1800 (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Химический состав зол растительных образцов (по данным автора)

Элемент	Содержание, масс. %			
	солома	подсолнечник	лузга	Опилки
K ₂ O	37,2	54,7	33,8	3,04
SiO ₂	29,2	2,77	5,03	48,0
CaO	5,65	6,59	15,3	27,8
MgO	4,91	4,90	10,2	4,36
Al ₂ O ₃	2,02	1,06	1,34	7,36
Na ₂ O	0,570	0,380	0,140	0,668
Fe ₂ O ₃	0,350	0,0700	0,430	3,08
TiO ₂	0,110	0,0630	0,0820	0,608
MnO	0,0700	0,0220	0,0310	1,68

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа подтверждают наличие в золах растений значительного количества щелочных и щелочноземельных

металлов, что указывает на возможность протекания процесса активации горения при их совместном сжигании с угольными материалами. Основу состава формируют оксиды калия, кремния, кальция и магния. При этом, их содержание значительно разнится в зависимости от вида растительности, из которого была получена зола. Так в золах соломы, подсолнечника и лузги подсолнечника наибольшая концентрация наблюдается для оксида калия, когда как в золе опилок преобладают оксиды кремния и кальция.

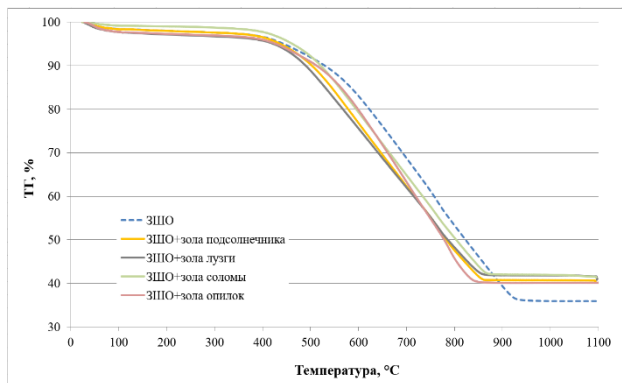
Для подтверждения активирующей способности минеральной части биомассы, содержащей соединения щелочных и щелочноземельных металлов, на процесс окисления углесодержащих отходов были проведены испытания по установлению характеристик горения смесей ООУ и ЗШО с золой растительных отходов. Предварительные исследования необходимы для выявления действия активаторов без учета влияния органической части растительности, связанного с добавлением реакционноспособного углерода и повышением выхода летучих веществ.

3.3.2 Установление активности золы отходов растительного сырья на термическую деструкцию углесодержащих отходов

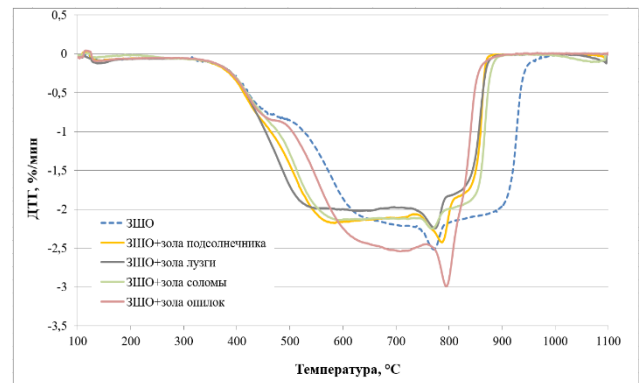
Для проведения экспериментальных исследований были приготовлены смеси на основе ЗШО и ООУ с добавлением 10 масс. % золы перечисленных выше растительных отходов путем механического перемешивания на лабораторном блендере. Установление активности золы на процесс горения углесодержащих отходов проводилось путем определения характеристик горения, как описано ранее в разделе 3.2.2.

На рисунке 3.11 отображены профили ТГ и ДТГ кривых, полученных при горении углесодержащих отходов и их смесей с золой растительности. Кривые изменения скорости потери массы представлены в температурном интервале 100-1100 °С, так как при более низких температурах наблюдался процесс испарения влаги. Этап выделения летучих веществ происходит при температурах выше 300 °С и на кривых выражен слабо в связи с их низким содержанием в образцах. Третий этап, заключающийся в термическом разложении углеродной матрицы,

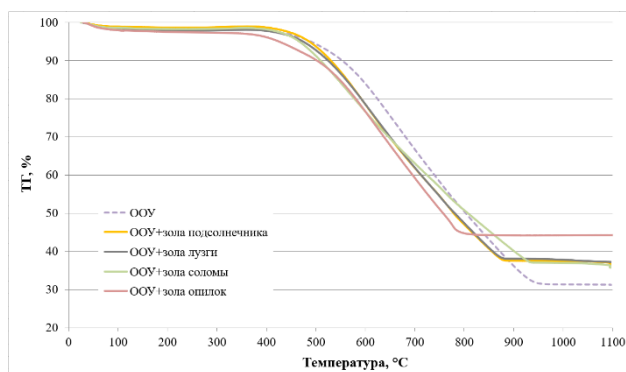
характеризуется широким пиком на кривой ДТГ от 500 °С до 950 °С (для образцов отходов без добавок), что связано с устойчивой углеродной структурой материалов. На кривых ДТГ наблюдается существенное перекрытие пиков экзотермических эффектов, что затрудняет идентификацию второго и третьего этапов термического разложения. Данная особенность обусловлена составом топлива, а именно низкой долей летучих компонентов при высоком содержании фиксированного углерода [51].



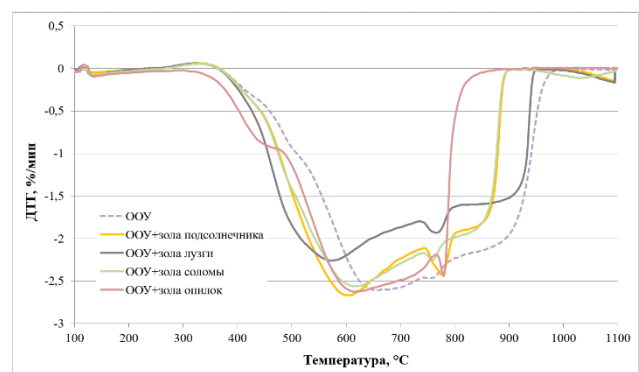
а



б



в



г

Рисунок 3.11 – ТГ (а, в) и ДТГ (б, г) кривые образцов низкосортного угольного сырья и смесей на их основе (составлено автором)

Проведенный термический анализ демонстрирует существенное влияние добавок золы биомассы на процесс горения угольных отходов. На ДТГ кривых образцов, модифицированных золой, наблюдается выраженное сужение экзотермического пика, соответствующего окислению углеродного остатка. Параллельно отмечается смещение всего процесса окисления в область более низких температур.

По полученным результатам установлено существенное снижение температуры воспламенения. Наибольший эффект зафиксирован для отходов обогащения угля при введении золы лузги подсолнечника, что привело к снижению T_i на 60 °С относительно исходного образца. Для золошлаковых отходов максимальное снижение (на 23 °С) достигнуто с добавкой золы подсолнечника (данные отображены на рисунке 3.12).

Более того, наблюдается снижение температуры полного выгорания для всех смесей. Для серии ООУ диапазон снижения составил 115-200 °С, для серии ЗШО – 49-74 °С. Величина эффекта демонстрирует зависимость от растительного сырья, из которого получена зола, что коррелирует с различиями в элементном составе минеральной части растительных образцов.

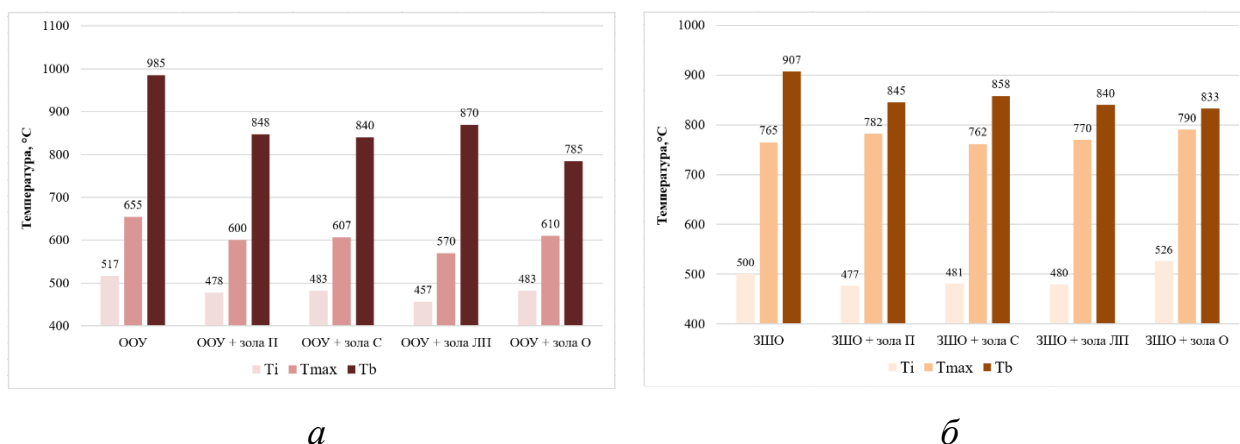


Рисунок 3.12 – Характерные температуры горения для смесей на основе ООУ (а) и ЗШО (б) (составлено автором)

Стоит отметить, что максимальная скорость потери массы характерна для смесей ООУ с золой подсолнечника (2,676 %/мин) и увеличилась по сравнению с чистым образцом на 15% и ЗШО с золой опилок (3,036 %/мин) и увеличилась по сравнению с чистым образцом на 20% (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Характеристики горения образцов (по данным автора)

Образец	R_{max} , %/мин	R_{mean} , %/мин	$C_b \times 10^{-6}$, %/°C ² × мин	$G \times 10^{-6}$, %/°C ² × мин	$S \times 10^{-9}$, % ² /°C ³ × мин ²
ООУ	2,323	0,709	8,69	6,86	6,26
ООУ + зола П	2,676	0,659	11,71	9,33	9,11
ООУ + зола ЛП	2,274	0,667	10,89	8,73	8,35
ООУ + зола С	2,592	0,652	11,11	8,84	8,62
ООУ + зола О	2,658	0,579	11,39	9,02	8,40
ЗШО	2,538	0,670	10,15	6,64	7,5

Продолжение таблицы 3.8

Образец	$R_{\max}$, %/мин	R_{mean} , %/мин	$C_b \times 10^{-6}$, %/°C ² × мин	$G \times 10^{-6}$, %/°C ² × мин	$S \times 10^{-9}$, %/°C ³ × мин ²
ЗШО + зола П	2,460	0,621	10,81	6,59	7,94
ЗШО + зола ЛП	2,262	0,614	9,82	6,12	7,18
ЗШО + зола С	2,268	0,609	9,80	6,19	6,95
ЗШО + зола О	3,036	0,622	10,97	7,31	8,19

Как следует из анализа таблицы 3.8, добавление указанных зол инициирует рост индексов C_b , G и S . Увеличение индекса C_b свидетельствует о снижении энергии активации начальной стадии, что проявляется в заметном снижении температуры воспламенения образцов. Одновременное увеличение индекса G коррелирует с интенсификацией процессов газовыделения в ходе термического разложения, что является ключевым фактором для ускорения воспламенения и увеличения скорости распространения фронта горения. Синергетический эффект от этих изменений, наряду с повышением значения индекса S , указывает на стабилизацию режима горения. Это обусловлено оптимизацией соотношения скоростей газовыделения и окисления, что приводит к формированию более устойчивого пламени. Наилучшими характеристиками обладают смеси отходов обогащения угля с золой подсолнечника и золошлаковых отходов с опилками [51].

Таким образом, наблюдаемые изменения являются признаком протекания ускоренного окисления, где зола биомассы, содержащая щелочные и щелочноземельные металлы, выполняет функцию активатора, модифицирующего как механизм, так и кинетику термического разложения углесодержащих отходов.

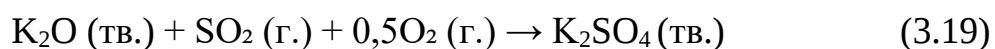
3.3.3 Оценка влияния золы отходов растительного сырья на снижение удельных выбросов оксидов азота и диоксида серы при термической переработке углесодержащих отходов

Введение биомассы в топливную смесь приводит не только к снижению температуры воспламенения и интенсификации процесса горения, а также и к снижению эмиссии кислых газов (SO_2 и NO_x).

Основным механизмом снижения выбросов SO_2 при совместном сжигании является разбавление содержания серы в топливной смеси за счет замещения части угольного сырья биомассой с низким содержанием серы. Как показывают

исследования, эмиссия диоксида серы снижается практически пропорционально доле замещения угля биомассой [177]. Например, в работе [191] было показано, что при сжигании смесей угля с биомассой наблюдается значительное снижение SO_2 – до 60% при 70% замещения.

Более сложный механизм связан с химическим взаимодействием SO_2 с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, содержащимися в золе биомассы. Активные частицы оксидов выступают как естественные сорбенты SO_2 . Они вступают в реакцию с диоксидом серы в твердофазном состоянии, связывая серу в твердые сульфаты [137] (формула 3.19):



Исследование [179] продемонстрировало, что зола лигнита благодаря высокому содержанию щелочей способна улавливать до 15% дополнительного диоксида серы, выделяющегося при сжигании высокосернистого битуминозного угля.

Наиболее существенный вклад в снижение NO_x вносит взаимодействие оксидов азота с летучими компонентами биомассы. Высокое содержание летучих веществ в биомассе (до 85%) и их состав (CO , H_2 , CH_4 , NH_3 , HCN) создают восстановительную атмосферу, способствующую восстановлению NO до молекулярного азота N_2 .

Ключевое различие между углем и биомассой заключается в форме выделения топливного азота. При пиролизе биомассы азот высвобождается преимущественно в виде NH_3 , а при пиролизе угля – в виде HCN . NH_3 является более эффективным восстановителем NO , что приводит к снижению эмиссии оксидов азота при совместном сжигании.

Помимо гомогенных реакций в газовой фазе, существенный вклад в снижение оксидов азота вносят гетерогенные реакции на поверхности кокса. Угольный кокс и биококс способны восстанавливать NO по следующему механизму [167; 185] (формулы 3.20-3.22):





Биококс обладает более высокой реакционной способностью по отношению к NO по сравнению с угольным коксом благодаря большему содержанию каталитически активных щелочных металлов (особенно K и Ca) и более развитой пористой структуре. В работе [143] продемонстрировано, что при удалении минеральных компонентов из биомассы конверсия азота кокса в NO возрастает с 15-30% до 70%, что подтверждает каталитическую роль золы в восстановлении NO.

При совместном сжигании в топках с кипящим слоем или в факельных топках биомасса может выполнять функцию топлива для дожигания. Высокое содержание летучих углеводородов и CO в продуктах пиролиза биомассы создает зону с восстановительной атмосферой выше основной зоны горения, где NO, образовавшийся при сжигании угля, восстанавливается до N₂. Как показано в работе [167], эффективность восстановления NO при дожигании с использованием биомассы может достигать 70-75%.

Регистрация удельных выбросов оксидов азота и диоксида серы при сжигании смесей на основе угольного сырья с добавлением золы биомассы проводилась с использованием установки, изображенной на рисунке 3.13.

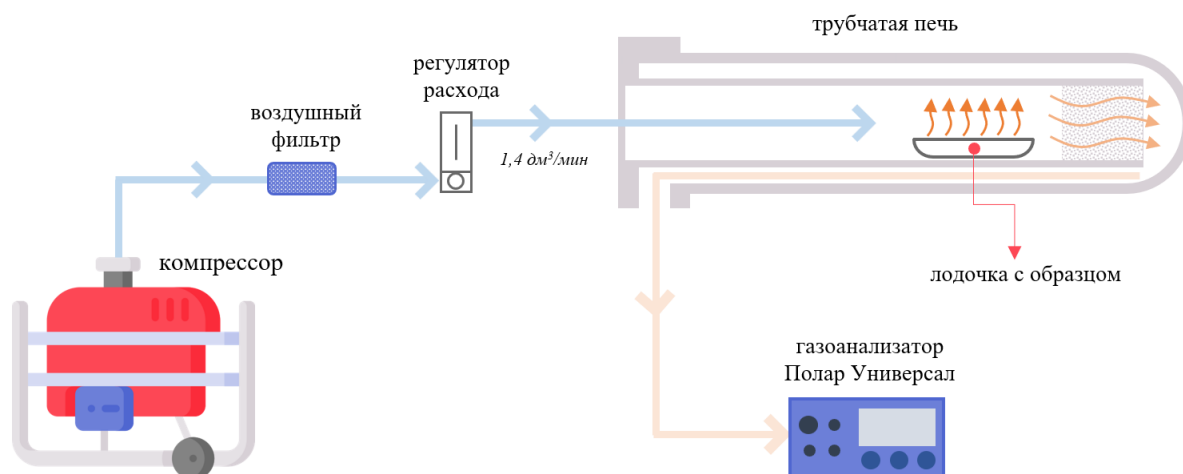


Рисунок 3.13 – Экспериментальная установка для анализа отходящих газов
(составлено автором)

Масса образцов составляла $\approx 0,15$ г. Сжигание проводили в трубчатой печи при температуре 800 °С с постоянным расходом воздуха 1,4 дм³/мин. Образующиеся дымовые газы из печи направлялись на газоанализатор Поляр

Универсал Т. Анализировалось количество образующихся оксидов азота и диоксида серы. Для определения их концентраций в приборе реализован электрохимический метод анализа. Метрологические характеристики газоанализатора представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Диапазоны измерений и пределы допускаемой относительной погрешности ¹

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/м ³	Пределы допускаемой относительной погрешности, %
Оксид азота (NO)	0-2000	5
Диоксид азота (NO ₂)	0-100	5
Сумма оксидов азота (NO _x) (расчетным методом) в пересчете на NO ₂	0-3150	7
Сернистый ангидрид (SO ₂)	0-5000	5

Газоанализатор в течение 10 минут после внесения образца в печь фиксировал массовые концентрации оксидов азота и оксида серы в отходящей газовой воздушной смеси. Регистрировалось среднее значение за указанный временной интервал. В каждой серии проводилось не менее 5 экспериментов в одинаковых условиях. Для получения количества выбросов рассматриваемых веществ на единицу массы топлива была построена градуировочная кривая с использованием стандартного образца угля LECO 502-680 с аттестованными значениями содержания S = 0,34% и N = 1,14%. Полученные при помощи газоанализатора значения пересчитывали с использованием построенной градуировочной кривой и далее по формуле 3.23:

$$C = \frac{C_{\text{мг}}}{m_{\text{н}}} * K, \text{ (мг/г)} \quad (3.23)$$

где $C_{\text{мг}}$ – количество вещества, полученное по градуировочной кривой, мг;

$m_{\text{н}}$ – масса навески образца, г;

¹ Газоанализаторы многокомпонентные «Полар» и «Полар Универсал». Паспорт. Санкт-Петербург : ООО «Промэкоприбор», 2016. – Текст : непосредственный.

K – коэффициент пересчета, который равен частному от деления молекулярной массы оксида на атомную массу элемента. Пересчет оксидов азота проводился на NO_2 .

Для получения усредненных результатов рассчитывались средние арифметические значения. На рисунке 3.14 представлены диаграммы, отражающие количество образованных кислых газов, а именно диоксида серы и оксидов азота суммарно, при сжигании чистых углесодержащих отходов и отходов, модифицированных различными типами золы. Результаты приведены на массу топлива. По данным на рисунке 3.14 выявлено, что добавление к отходам золы биомассы во всех случаях привело к уменьшению эмиссии загрязняющих веществ при сжигании низкосортного угольного сырья.

Зола подсолнечника продемонстрировала наибольшую эффективность снижения выбросов: на 39% для ЗШО и 59% для ООУ по NO_x и 53% для ЗШО и 84% для ООУ по SO_2 . Ключевой причиной является высокое содержание в ее составе оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, определяющих активность.

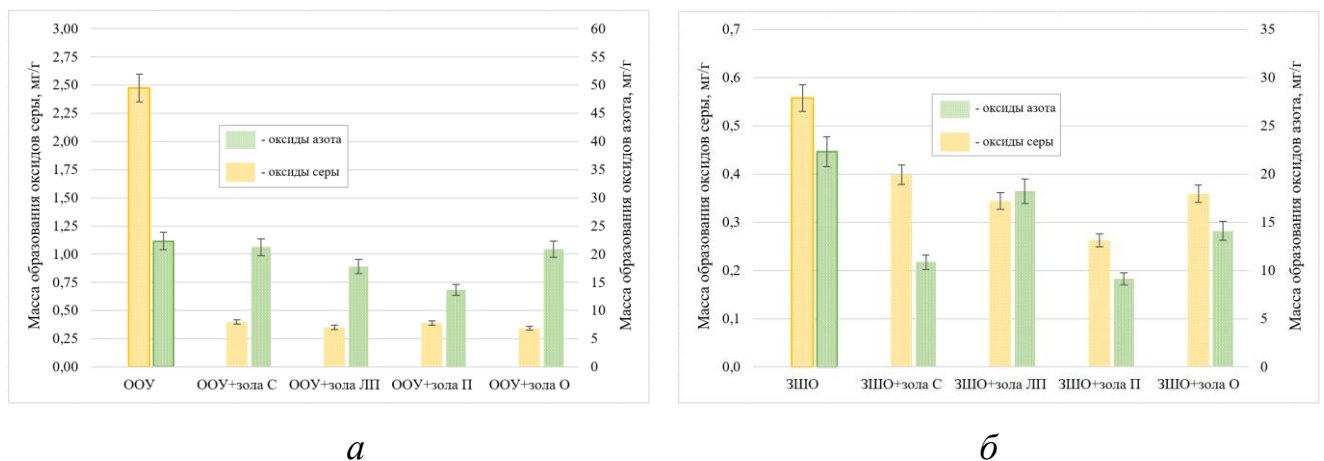


Рисунок 3.14 – Образование кислых газов при горении угольных отходов и смесей на их основе для ООУ (а) и ЗШО (б) (составлено автором)

Таким образом, полученные результаты обосновывают целесообразность совместной термической переработки угольных отходов и биомассы. Использование золы растений в качестве активатора позволяет интенсифицировать горение низкорекреационного сырья, снизить энергетические затраты на процесс за

счет смещения его в область более низких температур и снизить экологическую нагрузку путем сокращения выбросов кислых газов.

3.4 Разработка рецептуры композиционных топлив

В целях определения оптимальных соотношений компонентов в топливной смеси были приготовлены композиции на основе отходов обогащения угля и золошлаковых отходов с содержанием указанных видов растительного сырья от 10 до 50 масс. %.

3.4.1 Определение характеристик горения

Установление параметров горения проводилось по результатам термогравиметрического анализа, как описано ранее в разделе 3.2.2. Профили изменения скорости потери массы демонстрируют этапность процесса горения образцов (рисунок 3.15).

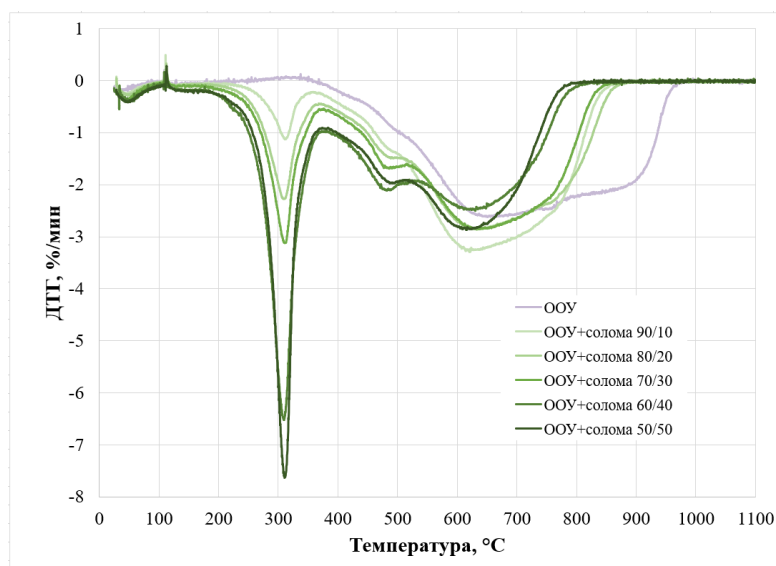


Рисунок 3.15 – ДТГ кривые горения ООУ и топливных смесей ООУ с соломой (составлено автором)

Наибольшая скорость потери массы для топливных смесей наблюдается в диапазоне 200-350 °С. На данном этапе происходит термическое разложение органических компонентов растительных отходов и выход летучих продуктов. Для исходных ООУ в изменения кривой ДТГ отсутствует связи с низким содержанием легкореакционной органической массы. Второй этап 350-500 °С характеризуется протеканием процессов разложения более устойчивых органических соединений и началом окисления углеродистой составляющей отходов. Третий этап в области

550-750 °C связан с выгоранием фиксированного углерода. Для топливных смесей скорость потери массы постепенно снижается до температур 750-800 °C, где горение завершается. При этом процесс окисления образца ООУ смещен в область более высоких температур и завершается при температуре 950 °C, что обусловлено присутствием низкорекреационного фиксированного углерода.

ТГ кривые горения топливных смесей представлены на рисунках Е.1-Е.6 Приложения Е.

Термогравиметрические кривые продемонстрировали, что введение растительного сырья в состав топливных смесей на основе отходов обогащения угля и золошлаковых отходов способствует интенсификации термического разложения и выгорания органической части топлива. По сравнению с исходными отходами композиционные топлива характеризуются меньшим остаточным содержанием минеральной фазы после горения, что обусловлено увеличением выхода летучих веществ за счет внесения биомассы.

При содержании растительной добавки 10-20 масс. % изменение ТГ-кривых выражено слабо, что свидетельствует о недостаточном влиянии данного количества биомассы на процесс окисления низкорекреационного углерода. Увеличение доли растительного сырья до 30-50 масс. % сопровождается смещением процесса горения в более низкий температурный диапазон. Наиболее выраженный эффект установлен для смесей с соломой и опилками. Добавка подсолнечника оказывает менее интенсивное влияние на снижение остаточной массы.

Для композиций на основе углесодержащих отходов и опилок оптимальным содержанием растительной добавки является 30 масс. %. При дальнейшем увеличении массовой доли отходов растительного сырья эффективность ускорения процесса горения снижается. Для топливных смесей с соломой и подсолнечником оптимальное значение составляет 40 масс. %.

В качестве наиболее показательного критерия был выбран комплексный индекс горения S , который позволяет оценить не только реакционную способность топлива, но и полноту протекания процесса горения. Увеличение значения индекса S свидетельствует об улучшении горючих свойств композиционного топлива,

более раннем воспламенении и более интенсивном выгорании органической части. Данный критерий был использован для сопоставления исследуемых составов и установления оптимального соотношения углеродсодержащего отхода и растительного компонента (рисунок 3.16).

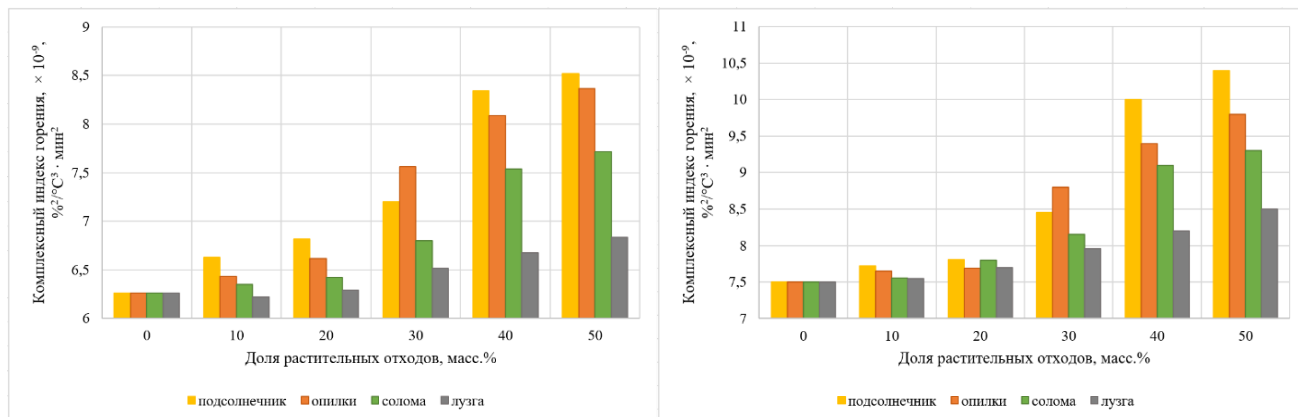


Рисунок 3.16 – Изменение комплексного индекса горения для топливных смесей на основе ООУ (а) и ЗШО (б) (составлено автором)

Результаты исследования выявили снижение температур протекания процесса с увеличением доли растительной биомассы. Данные изменения сопровождаются ростом комплексного индекса горения в 1,01-1,4 раз. Полученные результаты свидетельствуют об интенсификации воспламенения, ускорении газовыделения, повышении скорости выгорания и стабилизации процесса окисления, что обусловлено увеличением концентрации активных щелочных и щелочноземельных металлов.

Среди рассмотренных видов растительных отходов активирующий эффект практически не наблюдается для лузги подсолнечника, что объясняется наиболее низким содержанием щелочных и щелочноземельных металлов в ее составе (суммарно 0,81 масс. %).

Экспериментально установлено, что оптимальная доля отходов растительного сырья в составе топливной композиции составляет 30-40 масс. %. В данном интервале обеспечиваются высокие скорости выгорания органической части топлива, устойчивость процесса горения и снижение температур протекания процесса, что подтверждается данными термогравиметрического анализа. Снижение доли растительных отходов менее 30 масс. % ведет к уменьшению

объема реакционноспособной биомассы, что не позволяет в полной мере реализовать эффект действия минеральных компонентов (снижение температур и рост комплексного индекса горения выражены слабо). Увеличение доли биомассы свыше 40 масс. % не приводит к значимому улучшению характеристик горения: снижение температур протекания процесса замедляется, а удельная теплота сгорания смеси снижается более интенсивно за счет разбавления высокоуглеродистых отходов менее энергоемкой биомассой [82].

На основе установленного ранее (раздел 3.2.1) оптимального содержания активатора 1-10 масс. % для интенсификации процесса горения углесодержащих отходов были рассчитаны граничные значения суммарной концентрации К, Na, Mg и Са в исходном растительном сырье для обеспечения выраженного активирующего эффекта с учетом оптимальной массовой доли растительных отходов в топливе 30-40 масс. %. Пересчет проводился на активирующую способность калия, как наиболее активного элемента по формулам 3.24, 3.25:

$$C_{min}^K = \frac{\omega(K) \cdot 1 \cdot \omega_0}{\omega_p \cdot 100}, \quad (3.24)$$

где C_{min}^K – минимальное требуемое содержание суммарной концентрации К, Na, Mg и Са в пересчете на калий;

$\omega(K)$ – массовая доля калия в K_2CO_3 , равна 56,5 %;

ω_0 – массовая доля углесодержащих отходов в смеси, для определения минимального значения равна 60 масс. %;

ω_p – массовая доля отходов растительного сырья в смеси, для определения минимального значения равна 40 масс. %;

1 – минимальное требуемое содержание активатора, %.

$$C_{max}^K = \frac{\omega(K) \cdot 10 \cdot \omega_0}{\omega_p \cdot 100}, \quad (3.25)$$

где C_{max}^K – максимальное содержание суммарной концентрации К, Na, Mg и Са в пересчете на калий;

$\omega(K)$ – массовая доля калия в K_2CO_3 , равна 56,5 %;

ω_0 – массовая доля углесодержащих отходов в смеси, для определения максимального значения равна 70 масс. %;

ω_p – массовая доля отходов растительного сырья в смеси, для определения максимального значения равна 30 масс. %;

10 – максимальное содержание активатора, %.

По результатам расчета оптимальный диапазон значений суммарного содержания щелочных и щелочноземельных металлов в растительных отходах составил 0,9-13,2 масс. %.

Суммарное содержание щелочных и щелочноземельных металлов для каждого вида растительных отходов с учетом относительной активности металлов по сравнению с калием можно выразить формулой 3.26

$$C_{\text{ЩЩЗМ}}^K = \left(\frac{C_K}{A_K} \cdot \eta_K + \frac{C_{Na}}{A_{Na}} \cdot \eta_{Na} + \frac{C_{Ca}}{A_{Ca}} \cdot \eta_{Ca} + \frac{C_{Mg}}{A_{Mg}} \cdot \eta_{Mg} \right) \cdot A_K, \quad (3.26)$$

где $C_K, C_{Na}, C_{Ca}, C_{Mg}$ – содержание элемента в растительном отходе, масс. %;

$A_K, A_{Na}, A_{Ca}, A_{Mg}$ – атомные массы элементов;

$\eta_K, \eta_{Na}, \eta_{Ca}, \eta_{Mg}$ – относительная активность элемента по отношению к калию (определены в разделе 3.2.1.): $\eta_K = 1, \eta_{Na} = 0,67, \eta_{Ca} = 0,39, \eta_{Mg} = 0,34$.

Полученные по формуле 3.26 значения представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Суммарное содержание щелочных и щелочноземельных металлов в растительных отходах в пересчете на активирующую способность калия (по данным автора)

Показатель	Солома	Подсолнечник	Лузга	Опилки
Суммарное содержание (K, Na, Ca, Mg) в пересчете на активирующую способность калия, %	1,7	5,6	0,7	1,3

По данным таблицы 3.10 можно сделать вывод, суммарный активирующий потенциал находится в установленном оптимальном диапазоне $C_{min}^K < C_{\text{ЩЩЗМ}}^K < C_{max}^K$ для соломы, подсолнечника и опилок. В случае лузги суммарное содержание активных металлов является недостаточным, что соответствует результатам, полученным на основе термогравиметрического анализа. Следовательно, применение лузги подсолнечника в составе топливных композиций нецелесообразно.

3.4.2 Определение удельных выбросов кислых газов

Для уточнения оптимальных составов композиционных топлив и оценки влияния температуры на эффективность снижения эмиссии оксидов азота и диоксида серы проводились экспериментальные исследования по анализу отходящих газов при совместном сжигании углесодержащих отходов и отходов растительного сырья. Эксперимент выполнялся в интервале температур 800-1100 °С с шагом 50 °С. Указанный диапазон позволяет охватить типичные режимы работы камер сгорания теплоэнергетических установок и выявить температурные границы, при которых активирующий эффект биомассы проявляется наиболее полно. Анализ отходящих газов осуществлялся согласно методу, описанному ранее в разделе 3.3.4.

Результаты анализа продемонстрировали, что введение в состав топливной смеси подсолнечника сопровождается увеличением выбросов оксидов азота до 43% (рисунок 3.17). Повышение содержания NO_x в отходящих газах связано с высокой концентрацией (по сравнению с образцами остальных растительных отходов) азота в подсолнечнике. При совместном сжигании с углесодержащими отходами общий поток азота в топливе увеличивается, что ведет к росту выбросов топливных NO_x .

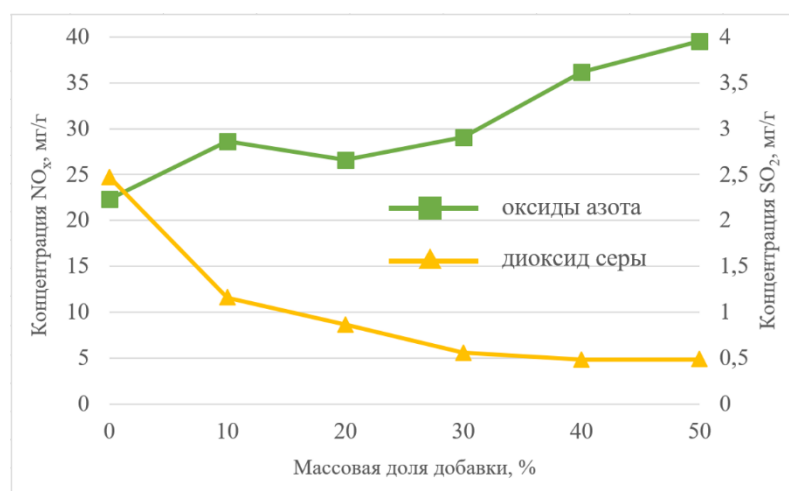


Рисунок 3.17 – Изменение удельных выбросов SO_2 и NO_x при сжигании (900 °C) топливной смеси на основе ООУ в зависимости от массовой доли подсолнечника (составлено автором)

Полученные результаты для топливных композиций на основе углесодержащих отходов с добавлением соломы и опилок представлены на рисунках Ж.1-Ж.4 Приложения Ж.

Изменение удельных выбросов оксидов азота при сжигании топливных смесей характеризуется выраженной зависимостью от состава. Введение растительного компонента в топливные композиции приводит к снижению выхода NO_x . Для смесей ООУ с соломой снижение удельных выбросов оксидов азота выражено при массовой доле растительного отхода свыше 20 масс. %. С ростом содержания соломы отмечается снижение температурного влияния. Наиболее выраженный эффект снижения выбросов оксидов азота установлен для композиций ООУ с опилками. С увеличением массовой доли опилок наблюдается последовательное уменьшение выхода NO_x .

Введение соломы в топливные смеси на основе золошлаковых отходов способствует снижению выхода оксидов азота, однако наблюдаются отдельные колебания значений в температурном диапазоне 800-950 °С. Наиболее заметное уменьшение выбросов NO_x для смесей ЗШО и солома наблюдается при температурах 1050-1100 °С. Для композиций ЗШО с опилками снижение носит более выраженный и стабильный характер.

Для диоксида серы было выявлено снижение удельных выбросов при введении растительной добавки по сравнению с исходными отходами, что наиболее показательно проявляется для композиций на основе отходов обогащения угля. Для топливных смесей ООУ и соломы увеличение массовой доли растительности приводит к постепенному снижению концентрации диоксида серы практически во всем температурном диапазоне. Наиболее заметное уменьшение наблюдается при температурах сжигания 800-1050 °С. Для топливных смесей ООУ и опилок оптимальным диапазоном содержания растительной добавки является 10-30 масс. %. При дальнейшем увеличении доли опилок до 40-50 масс. % происходит рост удельных выбросов SO_2 .

Полученные результаты указывают на то, что при сжигании топливных композиций на основе золошлаковых отходов выход диоксида серы менее

подвержен изменению массовой доли растительного компонента. Для смесей ЗШО с соломой в температурном диапазоне 800-950 °С влияние добавки проявляется незначительно, тогда как повышение ее содержания до 40-50 масс. % сопровождается увеличением выхода SO_2 . Для композиций ЗШО и опилок наблюдается аналогичный характер изменения выбросов.

Повышение температуры сжигания до 1050-1100 °С сопровождается увеличением выбросов SO_2 , что может быть связано с более полным окислением серосодержащих соединений и частичным снижением устойчивости образующихся сульфатов при температурном воздействии.

Для подтверждения механизма связывания диоксида серы в твердые сульфаты выполнен рентгенофазовый анализ золы композиционного топлива (ООУ+солома 60/40). Анализ проводился с использованием настольного дифрактометра Колибри с вертикальным θ - θ гониометром. Диапазон сканирования составлял 10-70° с шагом 0,05°. По полученной дифрактограмме установлено присутствие сульфата калия (рисунок 3.18). В исходных отходах обогащения угля данная фаза не идентифицировалась. Можно сделать вывод, что сульфат калия образуется в процессе совместного сжигания.

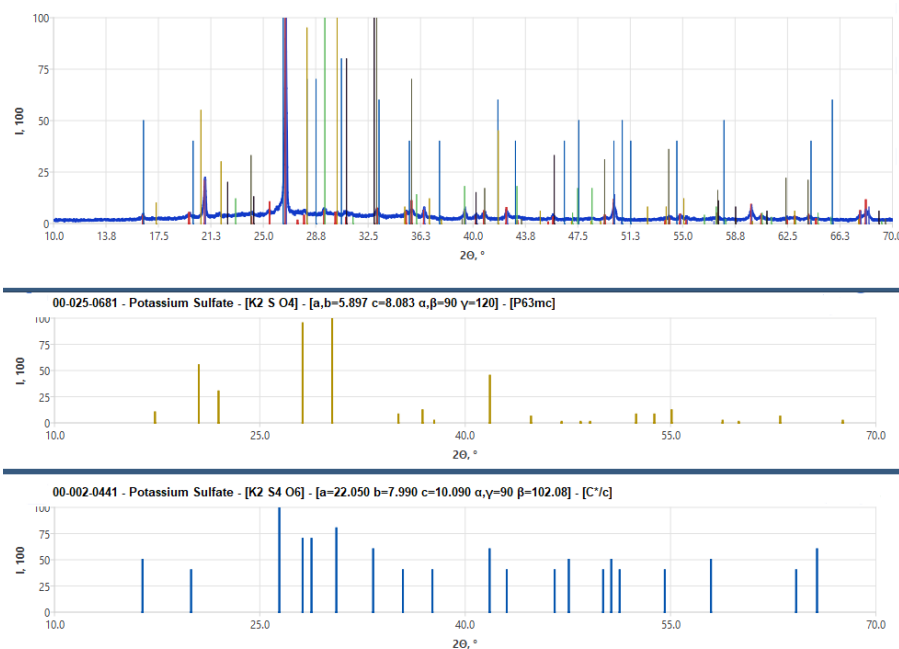


Рисунок 3.18 – Дифрактограмма золы от сжигания топливной смеси
ООУ+солома 60/40 (составлено автором)

Экспериментальные исследования по определению удельных выбросов NO_x и SO_2 при сжигании композиционных топлив подтвердили установленные ранее оптимальные соотношения компонентов в составе топливных смесей. Выявлено, что максимальное снижение эмиссии оксидов азота и диоксида серы достигается при содержании 40 масс. % соломы или 30 масс. % опилок, что коррелирует с результатами термогравиметрических исследований, подтвердившими наилучшие энергетические характеристики для перечисленных составов. Кроме того, определены оптимальные температурные интервалы сжигания, в которых наблюдается наибольшая эффективность восстановления NO_x и связывания SO_2 при сохранении полноты сгорания углеродной матрицы (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Оптимальные параметры термической утилизации (по данным автора)

Компонент 1	Компонент 2	Оптимальное соотношение, компонент 1/ компонент 2	Оптимальная температура процесса, °C
ООУ	солома	60/40	900
ООУ	опилки	70/30	до 1000 включ.
ЗШО	солома	60/40	1000
ЗШО	опилки	70/30	1000

Сравнительный анализ

Для оценки экологической эффективности композиционных топлив и возможности их использования для замены традиционного твердого минерального топлива проведен сравнительный анализ удельных выбросов оксидов азота и диоксида серы при их сжигании.

В качестве образца сравнения выбран уголь марки Д, используемый на объектах топливно-энергетического комплекса, с удельной теплотой сгорания 25,0 МДж/кг и зольностью 15,9%. Сжигание образцов угля и композиционных топлив проводилось при температуре 1000°C. Анализ отходящих газов осуществлялся аналогично методу, описанному ранее в разделе 3.3.4. Результаты, полученные в ходе эксперимента, приведены на единицу энергии для исключения влияния различий в технических характеристиках материалов и определения количества

загрязняющих веществ при получении одинакового энергетического эффекта. (рисунок 3.19).

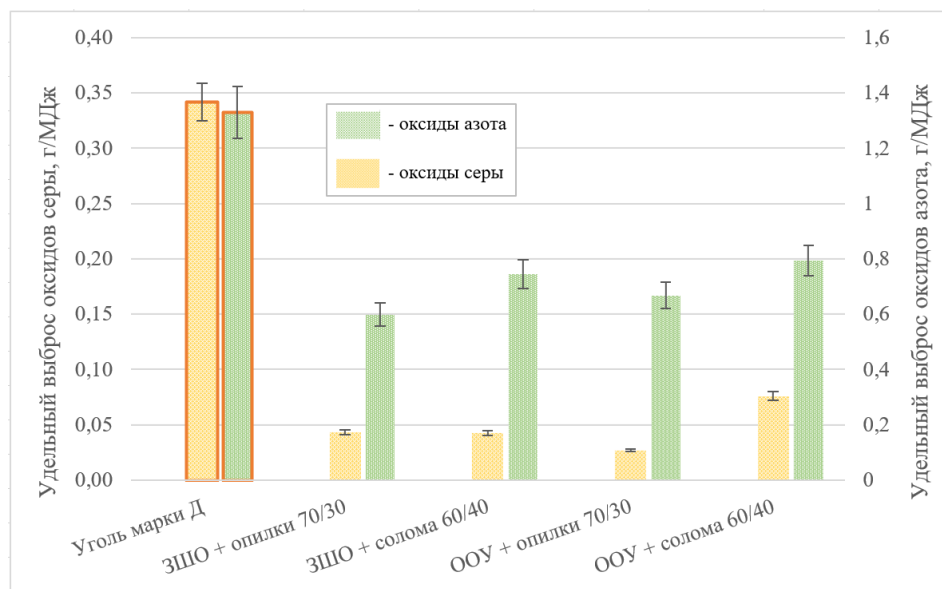


Рисунок 3.19 – Удельное образование кислых газов при горении оптимальных топливных композиции и угля (составлено автором)

Выявлено, что сжигание композиционных топлив с выбранными оптимальными соотношениями компонентов сопровождается существенным снижением образования кислых газов по сравнению со сжиганием угля. Для оксидов азота установлено уменьшение удельных выбросов на 40-55%. Минимальное снижение характерно для смеси отходов обогащения угля с соломой в соотношении 60/40. Наибольший эффект достигается при сжигании смеси золошлаковых отходов с опилками в соотношении 70/30.

Для диоксида серы эффект выражен более значительно: удельные выбросы SO_2 снижаются на 78-92 % относительно угля. Нижняя граница диапазона соответствует смеси отходов обогащения угля с соломой 60/40, верхняя – смеси отходов обогащения угля с опилками 70/30.

Таким образом, использование композиционных топлив на основе углесодержащих отходов и отходов растительного сырья позволяет снизить антропогенную нагрузку на атмосферный воздух. Полученные результаты подтверждают целесообразность замещения угля разработанными топливными смесями.

3.6 Выводы к главе 3

1. Установлено, что отходы обогащения угля и золошлаковые отходы обладают значительным энергетическим потенциалом и могут рассматриваться в качестве сырья для получения композиционных топлив. При этом высокое содержание фиксированного низкорреакционного углерода ограничивает их самостоятельное применение и обуславливает необходимость введения активирующих добавок.

2. По результатам экспериментальных исследований подтверждено активирующее действие карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов на процесс термической деструкции углесодержащих отходов. Наибольшей эффективностью характеризуется карбонат калия, введение которого способствует снижению температур воспламенения, увеличению комплексного индекса горения, а также уменьшению кажущейся энергии активации процесса.

3. Отходы растительного сырья являются перспективным источником активирующих компонентов за счет содержания щелочных и щелочноземельных металлов. Введение растительной биомассы и ее золы способствует смещению процесса горения углесодержащих отходов в область более низких температур, повышению интенсивности выгорания и стабилизации режима горения.

4. Установлены оптимальные составы композиционных топлив: для смесей с опилками оптимальная доля растительного компонента составляет 30 масс. %, для смесей с соломой – 40 масс. %. Оптимальные температуры термической утилизации находятся в диапазоне 900-1000 °С.

5. Определено, что сжигание разработанных композиционных топлив сопровождается снижением удельного образования кислых газов по сравнению с углем: выбросы NO_x уменьшаются на 40-55 %, а SO_2 – на 78-92 %. Полученные результаты подтверждают экологическую целесообразность совместной термической утилизации углесодержащих отходов и отходов растительного сырья.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПОЗИЦИОННОГО ТОПЛИВА

4.1 Технологическая схема получения твердого композиционного топлива

Композиционное топливо предлагается изготавливать в виде топливных пеллет диаметром 8 мм и длиной 20 мм. Схема цепи аппаратов для получения твердого топлива представлена на рисунке 4.1.

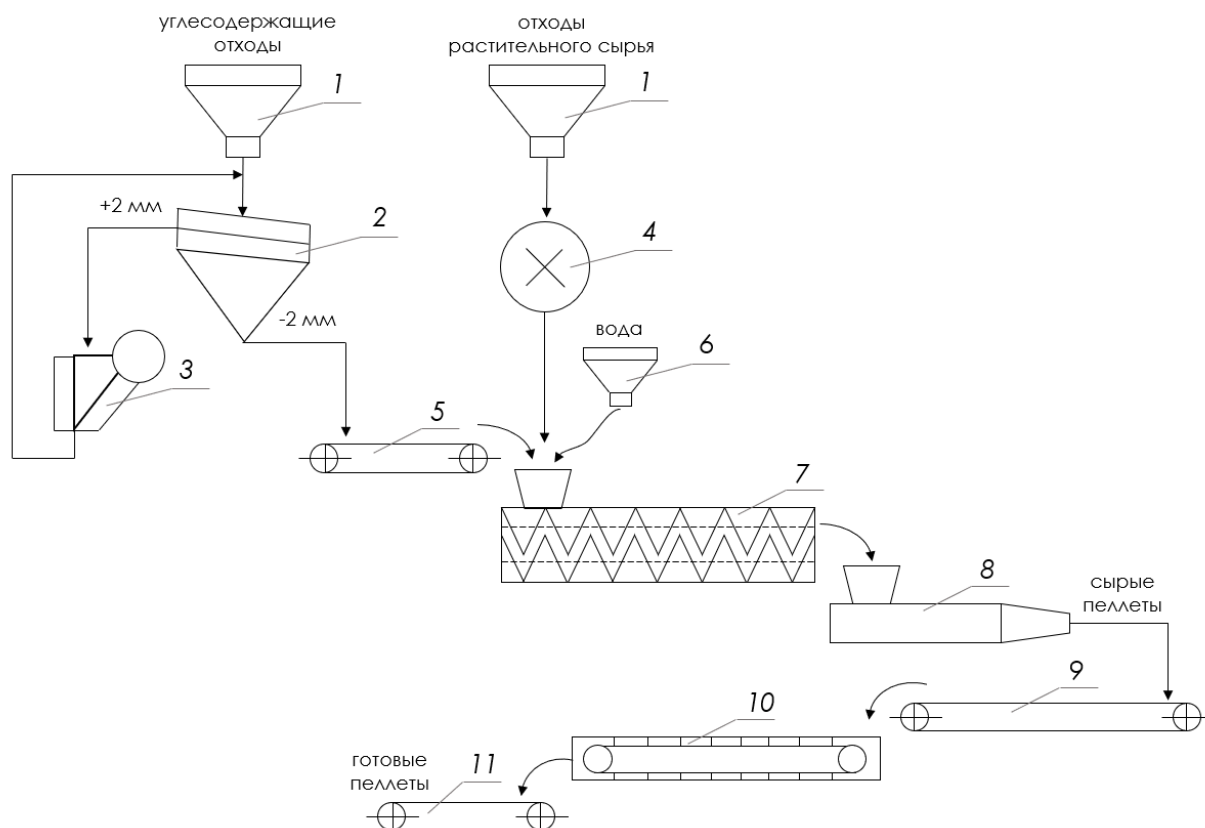


Рисунок 4.1 – Схема цепи аппаратов для производства топливных пеллет из углесодержащих отходов и отходов растительного сырья: 1 – бункер-накопитель; 2 – грохот; 3 – дробилка щековая; 4 – мельница режущая; 5 – питатель; 6 – бункер-дозатор; 7 – смеситель шнековый; 8 – гранулятор; 9, 11 – конвейер; 10 – сушильная машина (составлено автором)

Исходное сырье для изготовления топливных пеллет загружается в бункеры-накопители 1. Углесодержащие отходы подаются напрямую из производственного цикла обогатительной фабрики после сгущения или из объектов размещения

отходов. Из бункера 1 углесодержащие отходы направляются на грохочение 2 для отделения фракции -2 мм. Надрешетный продукт проходит стадию дробления 3 и возвращается в основной цикл. Использование фракции -2 мм обусловлено необходимостью получения однородной топливной смеси и обеспечения устойчивого формования пеллет. Наличие крупных частиц может ухудшать равномерность распределения компонентов и снижать механическую прочность пеллет.

Мелкая фракция углесодержащих отходов при помощи питателя подается в шнековый смеситель 7, куда также поступают отходы растительного сырья после измельчения 4 и при помощи бункера-дозатора 6 к смеси добавляется необходимое количество воды. Измельчение растительных отходов необходимо для повышения однородности смеси, улучшения контакта между частицами углесодержащих отходов и биомассы, а также для повышения прочности готовых пеллет. Дозирование отходов происходит с учетом заданного соотношения в составе композиционного топлива. Вода используется для повышения пластичности смеси и способствует формированию прочной структуры пеллет. Влажность смеси перед формированием должна составлять 15-20%. При недостаточной влажности ухудшается связность частиц, а при ее избытке возможно деформирование сырых пеллет и увеличение энергозатрат на последующую сушку.

Подготовленная шихта подается в гранулятор 8 с диаметром фильер в матрице равным 8 мм. Полученные сырые пеллеты посредством конвейера направляются в ленточную сушильную машину, где подвергаются высушиванию при температуре 70°C в течение 30 мин. Процесс сушки проводится для снижения влажности пеллет до <11% и придания им механической прочности. Далее готовые пеллеты охлаждаются и направляются на складирование или непосредственно к месту использования.

Полученные по данной технологии пеллеты с оптимальным соотношением углесодержащих отходов и отходов растительного сырья представлены на рисунке 4.2.



Рисунок 4.2 – Внешний вид топливных пеллет (фото автора)

4.2 Технические характеристики композиционного топлива

В связи с отсутствием нормативных документов, устанавливающих требования к композиционным топливам из углесодержащих отходов и отходов растительного сырья, оценка технических характеристик полученных топливных пеллет осуществлялась с использованием серии стандартов ГОСТ 33103-2017 «Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива» [29], регламентирующих показатели для биотоплива твердого. Дополнительно проводилось сравнение с требованиями, указанными в ГОСТ Р 57016-2016 «Брикеты каменноугольные для энергетических и коммунально-бытовых нужд. Технические требования» [37].

Определение нормируемых характеристик

Основными нормируемыми характеристиками топливных пеллет являются: содержание влаги, зольность, механическая прочность, содержание мелочи, насыпная плотность и низшая теплота сгорания.

Контроль влажности полученного топлива необходим для исключения потери энергии на испарение воды при сжигании. Кроме того, избыточное содержание влаги может приводить к разрушению пеллет при хранении и транспортировке, а также ухудшению их сыпучести. Определение массовой доли

влаги на рабочее состояние топлива проводилось ускоренным методом в соответствии с ГОСТ 32975.2-2014 [24]. Метод предполагает высушивание образцов топлива при температуре 105°C в сушильном шкафу до постоянной массы. Испытание проводилось для двух параллельных проб, а за результат принималось среднее арифметическое значение.

Зольность топлива является характеристикой содержания минеральной негорючей части в его составе. Высокие значения зольности могут свидетельствовать о большом количестве золошлаковых отходов, образующихся в процессе сжигания. Анализ по определению зольности осуществлялся с использованием термогравиметрического анализатор LECO TGA701. Температурная программа, используемая при проведении испытания представлена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Температурная программа для определения зольности (по данным автора)

Режим	Температура, °C	Скорость нагрева, °C/мин	Время, мин
Динамический	до 500	7,5	60
Изотермический	500	–	30
Динамический	500-815	10	31,5
Изотермический	815	–	60

Пересчет зольности на сухое состояние проводился с учетом массовой доли влаги в аналитической пробе. Испытание выполнялось для двух параллельных проб, а за результат принималось среднее арифметическое значение.

Для оценки устойчивости пеллет к разрушению при хранении, транспортировке и погрузочно-разгрузочных работах определялась их механическая прочность. Пробы топлива согласно ГОСТ 34090.1-2017 [32] подвергались ударам в коробе аппарата для испытания пеллет, изображенного на рисунке 4.3.

Предварительно из пробы удалялись частицы размером менее 3,15 мм. Механическая прочность на рабочее состояние рассчитывалась как отношение массы пробы после испытания и удаления частиц размером менее 3,15 мм к массе

пробы до испытания в процентном выражении. Испытание проводилось для двух параллельных проб, а за результат принималось среднее арифметическое значение.

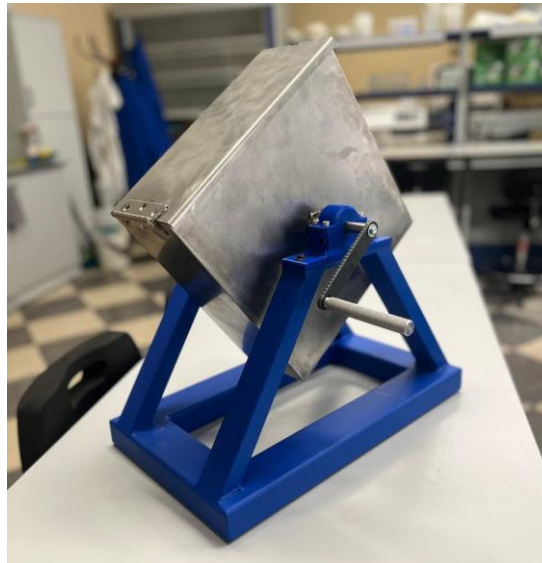


Рисунок 4.3 – Аппарат для испытания пеллет (фото автора)

Важным фактором, влияющим на возможность транспортировки и эффективность сжигания пеллет, является содержание мелочи. Кроме того, присутствие в топливе мелких частиц приводит к пылеобразованию, что повышает потери материала при погрузочно-разгрузочных работах и ухудшает санитарные условия в рабочей зоне. Согласно ISO 5370:2023 [117] мелочью считаются частиц размером менее 3,15 мм. Стандарт устанавливает метод определения их содержания путем просеивания через сито с отверстиями диаметром 3,15 мм. Испытание проводилось для двух параллельных проб, а за результат принималось среднее арифметическое значение.

Для оценки удельной энергоемкости топлива и необходимой вместимости складских помещения при его хранении рассчитывается насыпная плотность пеллет. Насыпная плотность в соответствии с ГОСТ 32987-2014 [27] определяется посредством взвешивания контейнера установленного объема, наполненного топливом. За результат испытания принимается среднее арифметическое значение насыпной плотности на рабочее состояние двух параллельных определений.

Теплота сгорания является показателем качества твердого топлива как источника тепловой энергии. Определение высшей теплоты сгорания выполнялось согласно ГОСТ 33106-2014 [30] с использованием бомбового калориметра ИКА

С2000 в изопериболическом режиме. Анализ заключался в сжигании пробы топлива в окислительной атмосфере в калориметрической бомбе, погруженной в воду. Количество выделившейся энергии при сжигании определялось по изменению температуры воды. Испытание проводилось для двух параллельных проб, а за результат принималось среднее арифметическое значение удельной теплоты сгорания. Вычисление низшей теплоты сгорания топлива на рабочее состояние [96] осуществлялось с использованием формулы 4.1:

$$Q_{i,V}^r = (Q_{s,V}^d - 206,0 \cdot H^d) \cdot (1 - 0,01 \cdot W_t^r) - 23,05 \cdot W_t^r, \quad (4.1)$$

где $Q_{s,V}^r$ – высшая теплота сгорания сухого топлива, Дж/г;

H^d – массовая доля водорода в сухом топливе, %;

W_t^r – массовая доля общей влаги, %.

Содержание водорода, необходимое в расчете низшей теплоты сгорания, а также азота анализировалось инструментальным методом в соответствии с ГОСТ 32985-2014 [26]. Для проведения испытания использовался элементный анализатор LECO CHN628. Навеска топлива сжигалась в токе кислорода, образовавшиеся газообразные продукты горения поступали на соответствующие детекторы: инфракрасный для определения водорода и детектор по теплопроводности для азота. Испытание проводилось для двух параллельных проб, а за результат принималось среднее арифметическое значение.

Справочными характеристиками для рассматриваемого вида топлива является содержание серы и хлора, которые при сжигании трансформируются в газообразные оксиды серы и галогениды. Выбросы данных веществ приводят к загрязнению атмосферного воздуха, а также к коррозии металлических поверхностей, что снижает срок службы оборудования. Анализ на определение массовой доли серы и хлора выполнялся путем сжигания навески пробы в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода и адсорбцией кислых газов раствором 0,2Н гидроксида калия согласно ГОСТ 33256-2015 [31]. Содержание образовавшихся сульфатов и хлоридов в растворе определялось методом ионной жидкостной хроматографией при помощи системы для высокоэффективной жидкостной хроматографии Shimadzu LC-20 Prominence. Испытание проводилось

для двух параллельных проб, а за результат принималось среднее арифметическое значение.

В таблице 4.2 представлены технические характеристики полученных топливных пеллет. Композиционные топлива отнесены к классам в зависимости от свойств согласно ГОСТ 33103.1-2017 [29]. В скобках указано значение показателя, полученное в результате испытаний.

Таблица 4.2 – Технические характеристики топливных пеллет (по данным автора)

Показатель	Требуемое значение по ГОСТ Р 57016-2016	Значение показателя			
Торговая форма	–	Пеллеты			
Размеры: диаметр (D) и длина (L)	–	D08 (8,0 ± 1,0 мм), L = 20 ± 5 мм			
Состав	–	ЗШО + опилки 70/30	ЗШО + солома 60/40	ООУ + опилки 70/30	ООУ + солома 60/40
Содержание влаги, W (% на рабочее состояние)	Не более 11	M08 (8,4)	M08 (8,0)	M08 (8,8)	M08 (8,2)
Зольность, A (% на сухое состояние)	Не более 25	A10.0+ (23,1)	A10.0+ (21,0)	A10.0+ (22,9)	A10.0+ (20,9)
Механическая прочность, DU (% пеллет после испытания)	Не менее 80	DU95.0 (95,2)	DU96.5 (97,0)	DU95.0 (95,4)	DU96.5 (97,3)
Содержание мелочи, F (% < 3,15 мм)	Не более 9	F3.0 (2,6)	F2.0 (1,9)	F3.0 (2,4)	F2.0 (1,7)
Насыпная плотность, BD (кг/м³ на рабочее состояние)	–	BD625 (643)	BD625 (627)	BD625 (640)	BD625 (625)
Низшая теплота сгорания, Q (МДж/кг на рабочее состояние)	Не менее 16,75	20,9	19,7	19,9	19,3
Содержание азота, N (% на сухое состояние)	–	N0.6 (0,51)	N1.0 (0,90)	N1.5 (1,10)	N1.5 (1,41)

Продолжение таблицы 4.2

Содержание серы, S (% на сухое состояние)	Не более 1,0	S0.08 (0,08)	S0.10 (0,09)	S0.20+ (0,25)	S0.20+ (0,24)
Содержание хлора, Cl (% на сухое состояние)	Не более 0,6	Cl0.05 (менее 0,05)	Cl0.05 (менее 0,05)	Cl0.05 (менее 0,05)	Cl0.05 (менее 0,05)

Данные таблицы 4.2 подтверждают, что технические характеристики топливных пеллет из углесодержащих отходов и отходов растительного сырья соответствуют установленным требованиям. Полученные образцы характеризуются низким содержанием влаги, высокой механической прочностью и незначительным содержанием мелочи, что свидетельствует об их устойчивости при хранении, транспортировке и подаче в котельный агрегат. Значения низшей теплоты сгорания превышают минимально допустимый уровень, а содержание серы и хлора находится ниже установленных значений, что подтверждает возможность использования разработанного композиционного топлива для энергетических целей.

Определение плавкости золы

Котлоагрегаты, использующие биомассу в качестве топлива, подвержены интенсивному шлакованию и нагарообразованию. В высокотемпературных частях котла при температуре выше 1000°C частицы золы подвергаются спеканию, плавлению и образованию плотных агломератов. В конвективных газоходах и теплообменниках происходит низкотемпературное обрастание с преобладанием механизмов конденсации летучих соединений и электростатического осаждения мелкодисперсных частиц [49].

Процессы шлакования вызывают комплекс технологических проблем, таких как снижение КПД котла из-за ухудшения теплопередачи, увеличение газодинамического сопротивления, повышенный износ устройств по причине активной коррозии и необходимость частых остановок агрегатов для очистки. Таким образом, более низкая температура плавления (по сравнению с углем) золы биомассы может ограничивать ее использование как при прямом, так и при совместном сжигании.

Плавкостные характеристики зол в значительной степени зависят от их химического состава. Оксиды, входящие в состав топлив, можно разделить на кислые (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , SO_3) и щелочные (Na_2O , MgO , CaO , K_2O , Fe_2O_3) в соответствии с их кислотными и основными свойствами. Увеличение содержания первых приводит к повышению устойчивости золы к плавлению, рост концентрации вторых – к ее снижению [49].

Образцы топлива озолялись в муфельной печи при температуре до 815°C . Озоленные пробы измельчались в агатовой ступке до размера частиц менее 63 мкм. Определение содержания в золе кислых и щелочных оксидов проводилось методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии с использованием спектрометра Shimadzu XRF-1800 (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Содержание кислых и щелочных оксидов в образцах золы (по данным автора)

Образец	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
ООУ	1,54	1,05	21,17	60,95	3,43	4,95	1,15	4,73
ЗШО	0,86	1,05	25,26	55,35	1,98	5,83	1,19	6,02
опилки	0,67	4,36	7,36	48	3,04	27,84	0,61	3,08
солома	0,57	4,91	2,02	29,18	37,22	5,65	0,11	0,35
ООУ+опилки 70/30	1,49	1,23	20,41	60,23	3,41	6,22	1,12	4,64
ООУ+солома 60/40	1,46	1,37	19,57	58,30	6,25	5,01	1,06	4,36
ЗШО+опилки 70/30	0,86	1,07	25,18	55,32	1,98	5,93	1,19	6,01
ЗШО+солома 60/40	0,86	1,08	25,09	55,16	2,23	5,83	1,18	5,98

Для оценки склонности к шлакованию поверхностей котлоагрегатов при сжигании различных видов топлива существуют расчетные индексы, основанные на химическом составе золы [124].

Соотношение кислотных и основных соединений (B/A) по формуле 4.2:

$$\frac{B}{A} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_2\text{O}} \quad (4.2)$$

где оксиды представлены массовой долей в золе. Увеличение концентраций кислотных оксидов является причиной повышения общей температуры плавления золы, а рост содержания основных – ее снижения. Следовательно, при значении B/A менее 0,5 существует низкая вероятность зарастания поверхностей при сжигании топлива; при $0,5 < B/A < 1,0$ наблюдается средняя склонность золы к

шлакованию; в диапазоне $1,0 < B/A \leq 1,75$ зола характеризуется высокой вероятностью образования отложений в процессе сжигания; при $B/A > 1,75$ можно ожидать очень высокую вероятность шлакования поверхностей.

Индекс агломерации слоя (BAI) по формуле 4.3:

$$BAI = \frac{Fe_2O_3}{Na_2O + K_2O} \quad (4.3)$$

На практике индекс применяют для выявления риска возникновения проблем в работе оборудования при сжигании топлива в псевдоожиженном слое. Установлено, что агломерация слоя происходит при $BAI < 0,15$.

Для оценки возможности формирования отложений на конвективных участках котлов при использовании биомассы в качестве топлива был разработан критерий загрязнения (F_u), рассчитывающийся по формуле 4.4:

$$F_u = \frac{B}{A} (Na_2O + K_2O) \quad (4.4)$$

Полученное значение свидетельствует о низкой склонности к образованию отложений при $F_u < 0,6$; высокой – при $0,6 < F_u \leq 40,0$ и очень высокой – при $F_u > 40$.

Склонность шлака к осаждению на колосниковой решетке при слоевом сжигании (S_r) рассчитывается по формуле 4.5:

$$S_r = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Можно утверждать о низкой вероятности шлакообразования при значениях выше 72, средней вероятности – при значениях от 65 до 72 и высокой – ниже 65.

Результаты расчетов по формулам 4.2-4.5 представлены в таблице 4.4.

По данным таблицы 4.4 наблюдаются различия в прогнозах образования отложений при сжигании топливных смесей в зависимости от выбранного критерия. Стабильно низкая вероятность шлакования поверхностей отмечается для золы ЗШО и топлива ЗШО+опилки. Для золы отходов обогащения угля и смесей на их основе высокая вероятность шлакообразования обнаруживается только при расчете критерия загрязнения.

Таблица 4.4 – Вероятность образования отложений на поверхностях нагрева по результатам расчета индексов (по данным автора)

Образец	В/А	BAI	Fu	Sr
ООУ	0,19	0,95	0,94	85,03
ЗШО	0,19	2,12	0,55	81,10
Образец	В/А	BAI	Fu	Sr
опилки	0,70	0,83	2,58	57,64
солома	1,56	0,01	58,78	72,79
ООУ+опилки 70/30	0,21	0,95	1,02	83,28
ООУ+солома 60/40	0,23	0,57	1,80	84,44
ЗШО+опилки 70/30	0,19	2,12	0,55	80,96
ЗШО+солома 60/40	0,20	1,94	0,61	81,06
 - низкая - средняя - высокая - очень высокая				

Одним из методов прогнозирования температуры плавления золы является построение тройной диаграммы, которая, как и рассмотренные выше индексы, основана на химическом составе золы.

Для построения диаграммы оксиды металлов были разделены на три характерные группы на основе их химических корреляций, роли в формировании минеральных фаз и поведения при сгорании биомассы [196]. Группа Si–Al–Fe–Na–Ti преимущественно образует в материале такие фазы как силикаты, стекло и оксигидроксиды. Кремний и алюминий являются ключевыми компонентами перечисленных минеральных групп, а железо, натрий и титан часто связаны с ними в детритных или аутогенных минералах. Эти элементы характерны для золы с высокой кислотностью.

Группа Ca–Mg–Mn формирует карбонаты (например, кальцит) и оксигидроксиды (например, портландит), а также участвует в образовании основных силикатов. Данные элементы доминируют в золах с низкой кислотностью.

Диаграмма имеет три характерные области. Для образцов в области I типичны высокие температуры плавления золы и низкая склонность к образованию отложений при сжигании. Область II является переходной между областями с кислотными и основными свойствами. Отходы растительного сырья, как правило, располагаются в области III и характеризуются низкими температурами плавления золы и высокой вероятностью шлакования котельных агрегатов. При

приготовлении смесового топлива с внесением растительной биомассы необходимо компенсировать ее склонность к загрязнению поверхностей путем добавления материалов из области I с высоким содержанием кислотных соединений. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа данные по всем образцам были нанесены на тройную диаграмму (рисунок 4.4).

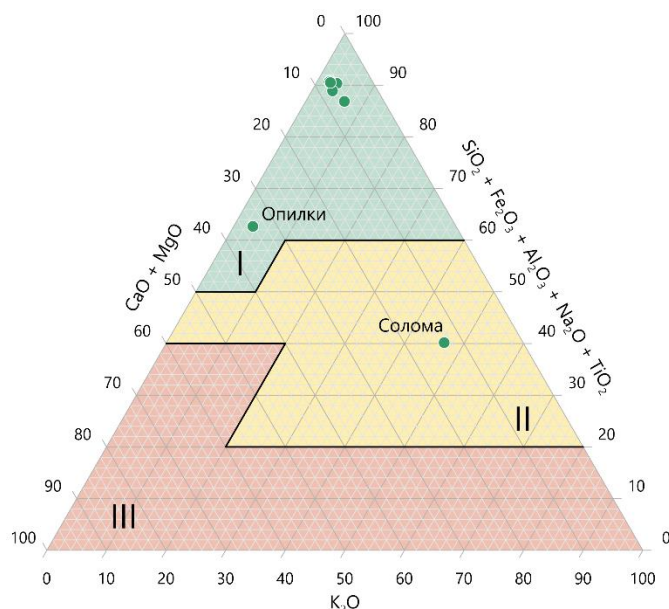


Рисунок 4.4 – Тройная диаграмма на основе химического состава
(составлено автором)

По диаграмме можно сделать вывод о том, что зола соломы располагается в области средних температур плавления, что свидетельствует о возможно протекания процессов шлакообразования и спекания при ее сжигании. Однако выявлено, что при добавлении растительного сырья (соломы или опилок) в компонентный состав топлива прогнозируются высокие температуры плавления и низкая склонность к шлакованию.

Оценка характера плавкости золы на основе химического состава позволяет получить общее представление о возможности образования отложений при сжигании топлива, но не является достаточно точным инструментом анализа протекающих процессов. Для изучения поведения зол используют контроль температур плавления зол (AFT), учитывающий структурные и термодинамические изменения.

Для анализа АФТ образцы зол после измельчения смешивались с несколькими каплями связующего вещества, в качестве которого выступал водный раствор декстрина, до получения пастообразной консистенции. Далее масса запрессовывалась в латунные формы производства LECO. После подсыхания образцы в виде пирамид извлекались из формы и помещались на керамическую подставку (рисунок 4.5).



Рисунок 4.5 – Внешний вид пирамид (фото автора)

Температуры плавления зол определялись с использованием анализатора плавкости LECO AF700. Анализ проводился при следующих экспериментальных параметрах: газовая среда – окислительная (воздух с расходом $0,2 \text{ дм}^3/\text{мин}$), нагрев – до 1500°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. При помощи цифровой камеры фиксировались изображения образцов в печи, на основе которых оценивалось изменение формы и, соответственно, температуры плавления.

Определялись следующие характерные температуры:

- температура деформации (DT) – температура, характеризующаяся появлением признаков оплавления и скругления верхушки и кромок пирамиды;
- температура образования сферы (ST) – температура, при которой достигается равенство ширины основания и высоты пирамиды;
- температура образования полусферы (HT) – температура, при которой достигается равенство половины диаметра основания и высоты пирамиды;
- температура растекания (FT) – температура, характеризующаяся образованием на подставке слоя, высота которого равна $1/3$ диаметра основания.

Формы образцов для определения температур плавления представлены на рисунке 4.6.

Испытания проводились в 5 повторениях для каждого образца. За результат принималось среднее арифметическое значение. Для идентификации стадий плавления также применялся метод анализа кривых усадки морфологических характеристик пирамиды (высоты и площади) (рисунок 4.7). Кривые позволяют не только качественно описать плавление золы, но и способствуют проведению количественных расчетов.

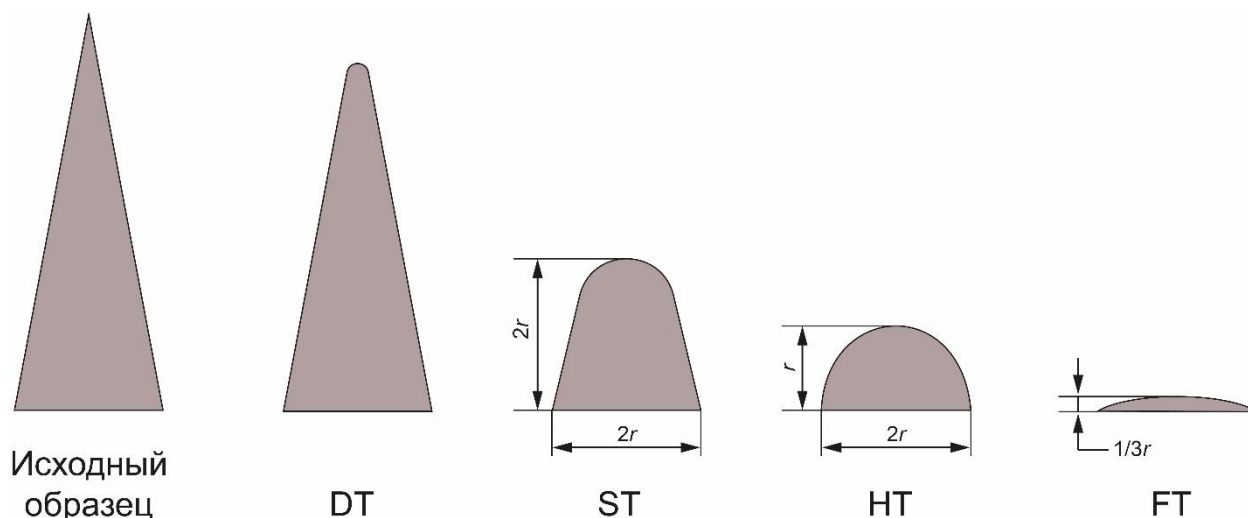
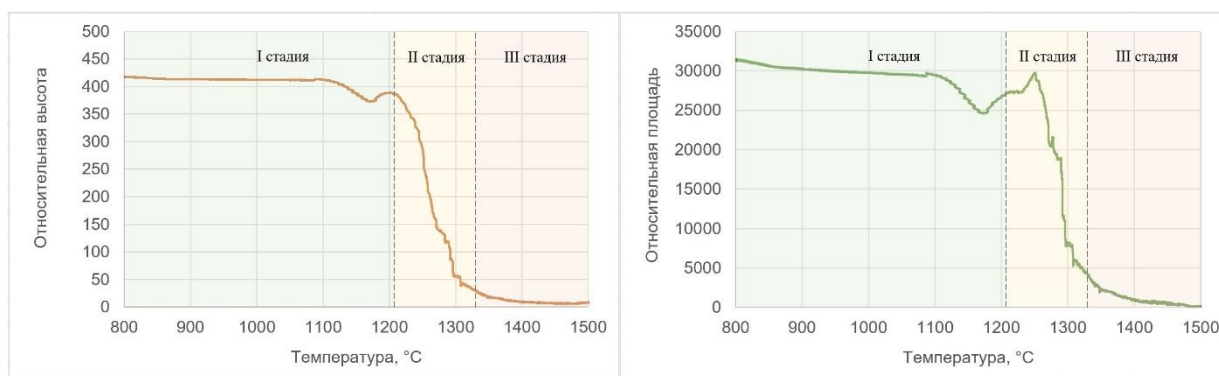


Рисунок 4.6 – Форма пирамид при различных характерных температурах:

r – радиус основания (составлено автором)



а

б

Рисунок 4.7 – Форма пирамид при различных характерных температурах:

а – кривая изменения высоты образца; *б* – изменения площади образца ЗШО (составлено автором)

Увеличение температуры сопровождается снижением относительных значений характерных параметров. Кривые изменения высоты и площади образца

можно разделить на три стадии: I стадия характеризуется протеканием процесса спекания, далее следует II стадия быстрого плавления, на III стадии образуется свободный расплав. Можно сделать вывод, что DT соответствует окончанию стадии спекания, ST и HT располагаются в температурном диапазоне стадии II, а FT совпадает с началом стадии III. Временное увеличение высоты и площади образца на стадии плавления связано с вспучиванием материала, вызванным газовыделением (CO_2 , SO_3) при разложении компонентов золы, а также ростом поверхностного натяжения при формировании вязкой фазы и приростом объема за счет фазовых превращений.

Этапы процесса плавления представлены на рисунке 4.8 на примере золы ЗШО.

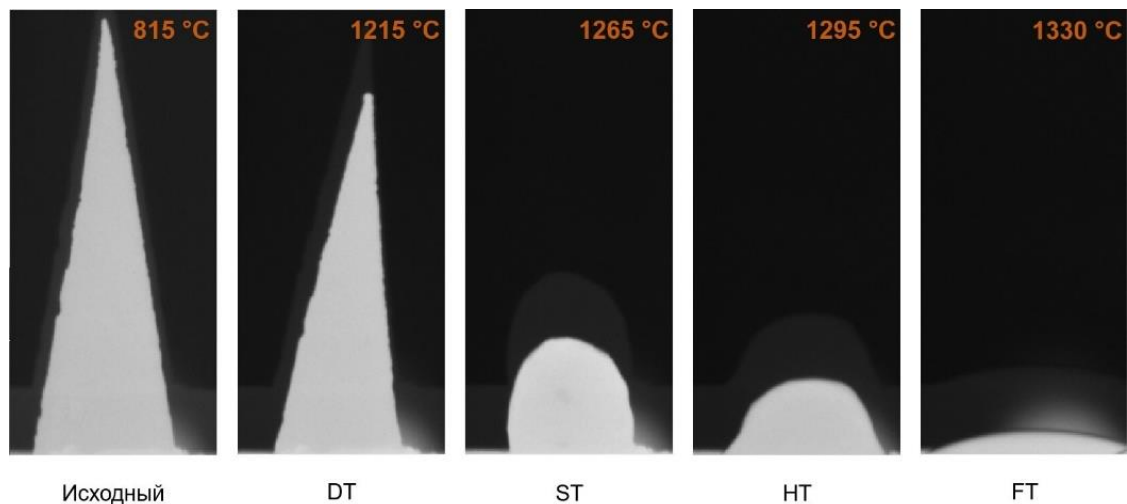


Рисунок 4.8 – Характерные температуры плавления золы ЗШО
(составлено автором)

В ходе проведения испытаний было установлено, что введение опилок и соломы в состав топливных композиций приводит к снижению характерных температур плавления золы, связанному с увеличением содержания легкоплавких компонентов (рисунок 4.9).

Однако все значения определенных температур остаются выше 1000°C , принятой в качестве оптимальной при сжигании полученных твердых композиционных топлив. Выявлено, что при выбранном температурном режиме не будет наблюдаться интенсивное плавление минеральной части и образование шлаковой фазы.

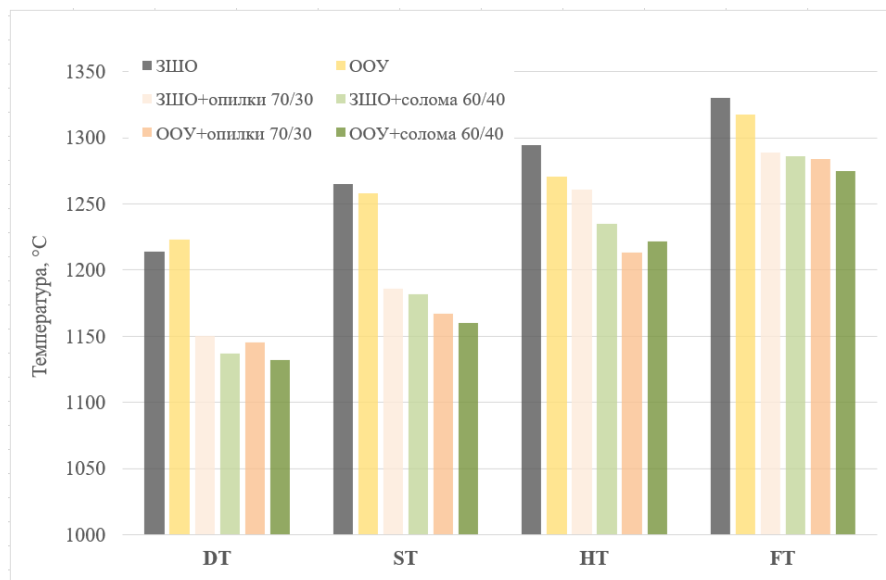


Рисунок 4.9 – Характерные температуры плавления образцов
(составлено автором)

4.3 Эколого-экономическая оценка внедрения технологии

Расчет эколого-экономических показателей проводился для одного из угледобывающих предприятий, осуществляющих свою деятельность в Кемеровской области. В состав предприятия входит обогатительная фабрика и котельная. Отходы углеобогащения, образующиеся в основном цикле фабрики, складироваться в шламонакопителях глубиной 2,5 м. Котельная оборудована тремя котлоагрегатами ДКВр-10-13. Топливом служит уголь с удельной теплотой сгорания 26,4 МДж/кг. Ежегодный расход угля составляет 6956 тонн. Расчет необходимого количества топлива из отходов обогащения и отходов растительного сырья для функционирования котельной предприятия проводился с учетом разницы между удельной теплотой сгорания используемого угля и предлагаемого твердого композиционного топлива.

4.3.1 Расчет капитальных затрат

Расчет капитальных затрат проводился с целью определения величины первоначальных денежных вложений для внедрения технологии по получению топливных пеллет. Капитальные затраты включают стоимость оборудования, затраты на его доставку и пуско-наладочные работы, а также прочие расходы,

связанные с подготовкой площадки и подключением к инженерным сетям и рассчитываются по формуле 4.6:

$$Z_{\text{кап}} = Z_{\text{оборуд}} + Z_{\text{тр}} + Z_{\text{пнр}} + Z_{\text{доп}}, \quad (4.6)$$

где $Z_{\text{оборуд}}$ – стоимость оборудования, руб.;

$Z_{\text{тр}}$ – затраты на транспортировку оборудования, приняты 10% от стоимости оборудования, руб.;

$Z_{\text{пнр}}$ – затраты на пуско-наладочные работы, приняты 10% от стоимости оборудования, руб.;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительные затраты, приняты 5% от стоимости оборудования, руб.

Перечень оборудования, необходимого для реализации технологии, и его стоимость представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Затраты на приобретение оборудования (по данным автора)

Наименование оборудования	Количество, шт.	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость, руб.
Расходный бункер для инертных материалов РБ-5000	1	194 100	194 100
Расходный бункер для инертных материалов РБ-20000	1	684 000	684 000
Виброгрохот ВГ-2000	1	142 300	142 300
Ленточный конвейер прямой ЛК-П 300	2	290 000	580 000
Бункер-дозатор весовой БД 150	1	141 300	141 300
Дробилка молотковая Molot-3000	1	246 000	246 000
Молотковая дробилка ДПМ 37	1	312 000	312 000
Вибрационный питатель GZD	1	387 061	387 061
Смеситель шнековый СШ-5	1	540 000	540 000
Гранулятор SZ-7	1	3 450 000	3 450 000
Сушилка конвейерная для брикетированного сырья DW-16500-1000-3	1	1 915 360	1 915 360
Транспортер ленточный (скребковый) ТЛ(С) 300	2	189 000	378 000
Итого:			8 970 121

Общие капитальные затраты, рассчитанные по формуле 4.6, составляют:

$$Z_{\text{кап}} = 8\,970\,121 + 8\,970\,121 \cdot 0,1 + 8\,970\,121 \cdot 0,1 + 8\,970\,121 \cdot 0,05 = 11\,212\,651 \text{ руб.}$$

4.3.2 Расчет эксплуатационных затрат

Эксплуатационные затраты представляют собой ежегодные издержки, связанные с работой технологической линии по производству топливных пеллет. В их состав включаются расходы на закупку отходов растительного сырья, потребляемую электроэнергию, заработную плату персонала, отчисления на социальные нужды, амортизационные отчисления и прочие расходы.

Величина эксплуатационных затрат рассчитывается по формуле 4.7:

$$Z_{\text{эксп}} = Z_{\text{мат}} + Z_{\text{зп}} + A_{\text{м}} + Z_{\text{пр}}, \quad (4.7)$$

где $Z_{\text{мат}}$ – материальные затраты, руб.;

$Z_{\text{зп}}$ – затраты на заработную плату сотрудников, руб.;

$A_{\text{м}}$ – амортизационные отчисления, руб.;

$Z_{\text{пр}}$ – прочие затраты, руб.

Расчет материальных затрат

Материальные затраты складываются из затрат на закупку растительного сырья (таблица 4.6) и затрат на электроэнергию.

Таблица 4.6 – Затраты на закупку сырья (по данным автора)

Вид растительных отходов	Цена за 1 тонну, руб.	Количество, тонн	Стоимость, тыс. руб.
Опилки	2 500	2 852,4	7 131
Солома		3 803,2	9 508

Затраты на электроэнергию обусловлены потреблением при работе технологического оборудования и для единицы оборудования рассчитываются по формуле 4.8:

$$Z_{\text{эл}} = P \cdot C_{\text{э}} \cdot t, \quad (4.8)$$

где P – мощность оборудования, кВт;

$C_{\text{э}}$ – тариф на электроэнергию руб./кВт·ч;

t – время работы оборудования, ч. Принято 2920 часов ежегодно при 8-ми часовой рабочей смене.

Затраты, рассчитанные согласно формуле 4.8 для единицы оборудования, и общие затраты на электроэнергию представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Ежегодные затраты на электроэнергию (по данным автора)

Наименование оборудования	Мощность, кВт	Количество, шт.	Тариф электроэнергии, руб./кВт·ч	Общая стоимость, руб.
Виброгрохот ВГ-2000	5,0	1	5,53681	80 837
Ленточный конвейер прямой ЛК-П 300	1,5	2		48 502
Бункер-дозатор весовой БД 150	0,3	1		4 850
Дробилка молотковая Molot-3000	7,5	1		121 256
Молотковая дробилка ДПМ 37	37,0	1	5,53681	598 197
Вибрационный питатель GZD	0,75	1		12 126
Смеситель шнековый СШ-5	5,0	1		80 837
Гранулятор SZ-7	117,0	1		1 891 596
Сушилка конвейерная для брикетированного сырья DW-16500-1000-3	30,5	1		493 108
Транспортер ленточный (скребковый)ТЛ(С) 300	1,1	2		17 784
Итого:				3 349 095

Таким образом, общие ежегодные материальные затраты составляют 10 480,1 тыс. руб. при использовании в составе топлива опилок и 12 857,1 тыс. руб. при использовании соломы.

Расчет затрат на заработную плату

Для обеспечения функционирования технологической линии в течении 8-ми часовой рабочей смены предусматривается работа 2 операторов, обеспечивающих контроль и обслуживание оборудования. Расчет заработной платы сотрудников представлен в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Ежегодные затраты на заработную плату (по данным автора)

Должность	Количество сотрудников, чел.	Размер заработной платы, руб./мес.	Ежемесячная общая заработная плата, руб.
Оператор технологической линии	2	75 000	150 000
Итого ежегодная заработная плата сотрудников, руб.			1 800 000
Страховые взносы (30% на 2026 год), руб.			540 000
Итого:			2 340 000

Расчет амортизационных отчислений

Для расчета затрат на амортизационные отчисления определена годовая норма амортизации по формуле 4.9:

$$H_a = \frac{1}{t_n}, \quad (4.9)$$

где t_n – срок полезного использования оборудования, лет. Принят 10 лет в соответствии с расчетным сроком эксплуатации используемого оборудования.

Амортизационные отчисления составили (формула 4.10):

$$A_m = Z_{\text{кап}} \cdot H_a = 11\,212\,651 \cdot 0,1 = 1\,121\,265 \text{ руб.} \quad (4.10)$$

Расчет прочих затрат

Прочие затраты приняты в размере 3% от совокупной величины эксплуатационных расходов без учета амортизационных отчислений.

Общая сумма эксплуатационных затрат представлена в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Размер эксплуатационных затрат (по данным автора)

Наименований статьи затрат	Сумма затрат в зависимости от используемого растительного сырья, тыс. руб./год	
	Опилки	Солома
Материальные затраты	10 480,1	12 857,1
Затраты на заработную плату	2 340	
Амортизационные отчисления	1 121,27	
Прочие	2 384,4	3 041,4
Итого:	16 326	19 360

Затраты на производство одной тонны композиционного топлива можно рассчитать по формуле 4.11:

$$Z_m = \frac{Z_{\text{эксп}}}{M_{\text{топ}}}, \quad (4.11)$$

где $M_{\text{топ}}$ – масса композиционного топлива, используемая ежегодно на предприятии для отопления, тонн.

Сумма затрат в зависимости от используемого вида отходов растительного сырья представлена в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Сумма затрат на производство 1 тонны топлива (по данным автора)

Сумма затрат на производство 1 тонны топлива в зависимости от используемого растительного сырья, руб./т	
ООУ+опилки	ООУ+солома
1 717	2 036

4.3.3 Расчет снижения платы за размещение отходов

Величина платы за размещение отходов определена для отходов обогащения угля, которые могут быть утилизированы совместно с отходами растительного сырья по разработанной технологии. Отходы относятся к V классу опасности, а объем их образования находится в пределах лимитов размещения. Расчет проводился согласно постановлению Правительства РФ от 31.05.2023 «Об утверждении Правил исчисления и взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду» [88] по формуле 4.12:

$$П_{лj=1}^m = \sum (M_{лj} \cdot H_{плj} \cdot K_{от} \cdot K_{л} \cdot K_{од} \cdot K_{по} \cdot K_{ст}), \quad (4.12)$$

где $M_{лj}$ – платежная база за размещение отходов j-го класса опасности (за исключением твердых коммунальных отходов), определяемая лицом, обязанным вносить плату, за отчетный период как объем или масса размещенных отходов (за исключением твердых коммунальных отходов) в количестве, равном или менее установленных лимитов на размещение отходов, тонн;

$H_{плj}$ – ставка платы за размещение отходов j-го класса опасности, рублей/тонн. В соответствии с Распоряжение Правительства РФ от 01.09.2025 № 2409-р принимается равной 65,8 рублей/тонна;

$K_{от}$ – дополнительный коэффициент к ставкам платы в отношении территорий и объектов, находящихся под особой охраной, равный 2. В расчете коэффициент не использовался в связи с тем, что территория предприятия к данной категории не относится;

$K_{л}$ – коэффициент к ставке платы за размещение отходов j-го класса опасности за объем или массу отходов, размещенных в пределах лимитов на их размещение, в соответствии с декларацией о воздействии на окружающую среду либо

отчетностью об образовании, утилизации, обезвреживании, о размещении отходов, равный 1;

$K_{од}$ – стимулирующий коэффициент к ставке платы за размещение отходов j -го класса опасности, применяемый в соответствии с абзацами вторым и третьим пункта 6 статьи 16.3 Федерального закона «Об охране окружающей среды», равный 0. Не учитывался, поскольку не распространяется на рассматриваемый в расчете вид отхода;

$K_{по}$ – стимулирующий коэффициент к ставке платы за размещение отходов j -го класса опасности при размещении отходов производства и потребления, которые образовались в собственном производстве, в пределах установленных лимитов на их размещения на объектах размещения отходов, принадлежащих юридическому лицу, равный 0,3;

$K_{ст}$ – стимулирующие коэффициенты к ставке платы за размещение отходов j -го класса опасности, применяемые для размещения отходов, которые образовались в процессе утилизации или обезвреживания ранее образовавшихся отходов. Не учитывался, поскольку отходы образовались в основном производственном цикле.

Размер суммы, на которую сократится размер платы предприятия за размещение отходов, при внедрении технологии в зависимости от состава композиционного топлива представлен в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Сумма снижения размера платы (по данным автора)

Сумма снижения размера платы за размещение отходов, руб.	
ООУ+опилки	ООУ+солома
131 382	112 617

4.3.4 Расчет экономического эффекта

Определение экономического эффекта проводилось для оценки целесообразности внедрения технологии получения пеллетированного топлива из отходов обогащения угля и отходов растительного сырья. Экономический эффект от реализации мероприятия формируется за счет сокращения платы за размещение отходов и продажи товарного угля, который используется в качестве основного топлива на котельной предприятия. В настоящее время для обеспечения работы

котельных агрегатов на предприятии ежегодно используется 6956 тонн угля. Расчет проводился с учетом возможности реализации данного объема топлива.

Экономический эффект представляет собой разницу между положительным эффектом от внедрения мероприятия и годовыми эксплуатационными затратами и рассчитывается по формуле 4.13:

$$CF_t = \Pi_{j=1}^m + \Pi_0 - Z_{\text{эксп}}, \quad (4.13)$$

где Π_0 – прибыль, получаемая при реализации товарного продукта, руб.

Прибыль, полученная от продажи товарного угля, составляет 34 781 000 рублей (с учетом цены на уголь 5000 руб./т).

Рассчитанные значения экономического эффекта в зависимости от состава композиционного топлива, и соответственно, от величины объемов утилизируемых отходов представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Значение экономического эффекта (по данным автора)

Экономический эффект, руб./год	
ООУ+опилки	ООУ+солома
18 586 382	15 533 617

Определение чистого годового экономического эффекта для первого года проводится по формуле 4.14:

$$NCF_t = CF_t - Z_{\text{кап}}, \quad (4.14)$$

Чистый поток денежных средств (годовой экономический эффект) для последующих лет равен экономическому эффекту $NCF_t = CF_t$.

Инвестиционная привлекательность природоохранного мероприятия позволяет оценить накопленный эффект за срок реализации, а также срок возврата вложенных инвестиций. Расчет экономической эффективности проводится с обязательным приведением разновременных затрат и результатов к единому для всех вариантов моменту времени (начальному) путем дисконтирования. Таким образом, чистая приведенная стоимость рассчитывается по формуле 4.15:

$$NPV = \sum_{t=1}^N NCF_t \cdot DF_t, \quad (4.15)$$

где DF_t – коэффициент дисконтирования, который рассчитывается по формуле 4.16:

$$DF_t = \frac{1}{(1+i)^{t-1}}, \quad (4.16)$$

где i – ставка дисконтирования, равная ключевой ставке ЦБ России (на 04.05.2026 составляет 14,5%).

Результаты расчета представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Экономическая оценка внедрения технологии утилизации в зависимости от состава получаемых композиционных топлив (по данным автора)

Год	NCF_t , руб.	DF_t	$NCF_t \cdot DF_t$, руб.	NPV , руб.
ООУ+опилки				
1	7 373 731	1	7 373 731	7 373 731
2	18 586 382	0,873362	16 232 648	23 606 379
3	18 586 382	0,762762	14 176 985	37 783 364
4	18 586 382	0,666168	12 381 646	50 165 011
5	18 586 382	0,581806	10 813 665	60 978 676
ООУ+солома				
1	4 320 966	1	4 320 966	4 320 966
2	15 533 617	0,873362	13 566 478	17 887 444
3	15 533 617	0,762762	11 848 452	29 735 896
4	15 533 617	0,666168	10 347 993	40 083 889
5	15 533 617	0,581806	9 037 549	49 121 438

В связи с тем, что чистая приведенная стоимость в первый год имеет положительное значение, можно сделать вывод об окупаемости предлагаемого мероприятия менее чем за 1 год.

4.3.5 Расчет предотвращенного экологического ущерба

Предотвращенный экологический ущерб является экономической оценкой снижения негативного воздействия на окружающую среду за счет внедрения технологии утилизации отходов. Основной вклад вносит исключение размещения углесодержащих отходов в техногенных массивах и уменьшение поступления пыли в атмосферный воздух.

Расчет предотвращенного экологического ущерба на земельные ресурсы

Оценка величины предотвращенного экологического ущерба на земельные ресурсы за 1 год в результате утилизации отходов проводится по формуле 4.17 [69]:

$$Y_{\text{прс}}^{\text{п}} = \sum_{i=1}^N (H_c \cdot S_i \cdot K_{\text{э}} \cdot K_{\text{п}} \cdot J_{\text{д}}), \quad (4.17)$$

где H_c – норматив стоимости земель, млн руб./га. Для Кемеровской области принят равным 136 млн руб./га;

S_i – площадь земель, которые удалось предотвратить от захламления отходами i -го вида за отчетный период времени, га.;

$K_э$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории. Для Кемеровской области (Западно-Сибирский экономический район) принят равным 1,2;

$K_{п}$ – коэффициент для особо охраняемых территорий. Не учитывался при расчете в связи с тем, что территория предприятия не относится к особо охраняемым;

J_d – индекс-дефлятор, принят равным 18,9 к базовому 1999 году;

Предотвращенный экологический ущерб, рассчитанный по формуле 4.17, составляет:

$$Y_{прс}^п = 136 \cdot 0,22 \cdot 1,2 \cdot 18,9 = 678,6 \text{ млн руб.}$$

Расчет предотвращенного экологического ущерба на атмосферный воздух

Расчет предотвращенного экологического ущерба на атмосферный воздух за счет снижения количества поступающей пыли от объектов размещения отходов углеобогащения проводится согласно формуле 4.18:

$$Y_{пр\ r}^a = Y_{уд\ r}^a \cdot (M_1^a - M_2^a) \cdot K_э \cdot J_d, \quad (4.18)$$

где $Y_{уд\ r}^a$ – величина экономической оценки удельного ущерба от выбросов загрязняющих веществ в атмосферу с учетом экономического района расположения предприятия, руб./усл. т. Для Кемеровской области (Западно-Сибирский экономический район) принята равной 46,6 руб./усл. т.;

M_1^a и M_2^a – приведенная масса выбросов загрязняющих веществ, соответственно, на начало и конец расчетного периода в рассматриваемом регионе, усл. т.

Приведенная масса выбросов рассчитывается согласно формуле 4.19:

$$M_r^a = \sum_{i=1}^N m_i^a \cdot K_{эi}^a, \quad (4.19)$$

где $K_{эi}^a$ – коэффициент эколого-экономической опасности загрязняющего вещества. Для пыли, поступающей от объектов размещения отходов обогащения угля, принят равным 2,7;

m_i^a – масса выброса в атмосферный воздух загрязняющего вещества, т/год.

Разница между приведенной массой выброса пыли до внедрения технологии утилизации и после ($M_1^a - M_2^a$) составила 1890 усл. т. Величина предотвращенного экологического ущерба на атмосферный воздух, рассчитанная согласно формуле 4.18, равна:

$$Y_{пр}^a = 46,6 \cdot 1890 \cdot 1,2 \cdot 18,9 = 1\,997\,518 \text{ руб.}$$

Таким образом, общий предотвращенный экологический ущерб составил 680,6 млн рублей, что свидетельствует о положительном эколого-экономическом эффекте предлагаемой технологии.

4.4 Выводы к главе 4

1. Разработана технология получения твердого композиционного топлива из углесодержащих отходов и отходов растительного сырья в виде пеллет, включающая стадии измельчения и классификации исходного сырья, дозирования и смешивания компонентов с получением шихты, гранулирования и сушки.

2. Выявлено, что полученные по разработанной технологии пеллеты по техническим характеристикам соответствуют требованиям, установленным для биотоплива твердого и топлива твердого минерального. Низшая теплота сгорания пеллет находится в диапазоне 19,3-20,9 МДж/кг в зависимости от вида используемых растительных отходов, что сопоставимо с энергетическими характеристиками углей и подтверждает возможность использования разработанного твердого топлива в котельных агрегатах.

3. Установлено, что внедрение технологии утилизации отходов с получением композиционного топлива сопровождается положительным экономическим эффектом от реализации товарного угля за счет его замещения разработанным топливом и составляет 18,6 млн руб./год при использовании в компонентном

составе пеллет опилок и 15,5 млн руб./год при использовании соломы. Срок окупаемости мероприятия составляет менее 1 года.

4. Общий предотвращенный экологический ущерб от внедрения технологии утилизации обусловлен сокращением объемов размещаемых в техногенных массивах углесодержащих отходов и снижением количества поступающей в атмосферный воздух пыли и составляет 680,6 млн рублей ежегодно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации предлагается новое решение актуальной научной задачи – снижение негативного воздействия объектов размещения углесодержащих отходов путем их термической утилизации совместно с отходами растительного сырья.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Экспериментально подтверждено, что воздействие углесодержащей пыли на почвенно-растительный покров сопровождается проявлением морфологических признаков угнетения растений и потерей содержания фотосинтетических пигментов до 30%.

2. На основе критического обзора установлено, что наиболее перспективным направлением утилизации углесодержащих отходов является их использование в качестве компонентов топливных композиций.

3. Доказано, что отходы обогащения углей и золошлаковые отходы обладают высоким энергетическим потенциалом, а их совместное использование с отходами растительного сырья позволяет получать топливные композиции с удовлетворительными теплотехническими характеристиками.

4. Экспериментально подтверждено, что интенсификация горения углесодержащих отходов достигается применением активаторов на основе щелочных и щелочноземельных металлов, доступным источником которых выступают отходы сельского хозяйства и деревообработки.

5. Выявлено снижение удельных выбросов NO_x и SO_2 при сжигании композиционных топлив, содержащих 30-40 масс. % отходов растительного сырья.

6. Доказано, что внедрение технологии утилизации отходов с получением композиционного топлива сопровождается положительным экономическим эффектом, начиная с первого года реализации мероприятия.

Полученные результаты диссертационного исследования могут быть использованы для проектирования и внедрения комплексных решений по утилизации углесодержащих отходов. Дальнейшее развитие темы диссертации предполагает проведение опытно-промышленных испытаний разработанных

композиционных топлив в реальных условиях теплоэнергетических установок и разработки технологического регламента совместной термической утилизации углесодержащих и растительных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахимов, В.З. Использование отхода обогащения угля и бейделлитовой глины в производстве пористого заполнителя на основе жидкостекольных композиций / В.З. Абдрахимов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2019. – № 7(727). – С. 25-34. DOI: 10.32683/0536-1052-2019-727-7-25-34.
2. Авдохин, В.М. Обогащение углей : Учебник для вузов : в 2 т. Т. 1. Процессы и машины / В.М. Авдохин. – М : Издательство «Горная книга», . – 424 с.
3. Александрова, Т.Н. Оптимизация композиционного состава топливных брикетов / Т.Н. Александрова, Н.В. Николаева, И.С. Артамонов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2022. – № 6-2. – С. 149-160. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_62_0_149.
4. Александрова, Т.Н. Исследование зависимости качества угольных топливных брикетов от технологических параметров их производства / Т.Н. Александрова, А.В. Рассказова // Записки Горного института. – 2016. – Т. 220. – С. 573-577. DOI: 10.18454/PMI.2016.4.573.
5. Багрянцев, В. Комплексная переработка золошлаковых отходов угольных котельных с получением микросфер и строительного песка на основе использования вихревых процессов / В. Багрянцев, С. Бровченко, А. Рыбушкин и др. // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2015. – № 4. – С. 64-68.
6. Бажин, В.Ю. Проблемы использования не востребуемых угольных и других углеродсодержащих материалов в качестве энергетических брикетов / В.Ю. Бажин, В.Б. Кусков, Я.В. Кускова // Уголь. – 2019. – № 4. – С. 50-54.
7. Барсукова, В.С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам / В.С. Барсукова // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 1997. – № 47. – С. 1-67.
8. Башкова, М.Н. Практика и перспективы применения различных способов сжигания твердого топлива в теплоэнергетических установках / М.Н.

Башкова, С.А. Казимиров, М.В. Темлянцев и др. // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2014. – № 2(8). – С. 24-32.

9. Беловолов, В.В. Техника и технология обогащения углей / В.В. Беловолов, Ю.Н. Бочков, М.В. Давыдов, и др. – Москва : Наука, 1995. – 622 с.

10. Белоусов, В.Н. Топливо и теория горения. Ч.I I. Теория горения: учебное пособие / В.Н. Белоусов, С.Н. Смородин, О.С. Смирнова. – Санкт-Петербург : СПбГТУРП, 2011. – 84 с.

11. Болкунов, Г. Электроэнергетика в России / Г. Болкунов, В. Трифонова, А. Волкова. – Вестник Атомпрома, 2025. – Режим доступа: https://atomvestnik.ru/wp-content/uploads/2025/06/BA_04_2025_spread.pdf (дата обращения: 20.02.2026). – [Электронный ресурс].

12. Буравчук, Н.И. Брикетирование мелкозернистого угольного сырья со связующими / Н.И. Буравчук, О.В. Гурьянова // Химия твердого топлива. – 2021. – № 3. – С. 18-23. DOI: 10.31857/S0023117721030051.

13. Вискин, Ж.В. Сжигание угля в кипящем слое и утилизация его отходов / Ж.В. Вискин. – Донецк : Типография «Новый мир», 1997. – 283 с.

14. Галиулина, Р.А. Извлечение растениями тяжелых металлов из почвы и водной среды / Р.А. Галиулина, Р.В. Галиулин, В.М. Возняк // Агрохимия. – 2003. – № 12. – С. 60-65.

15. Гамов, М.И. Основные факторы и экологические последствия самовозгорания отвалов угольных шахт Восточного Донбасса / М.И. Гамов, И.В. Гордеев // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2017. – № 2. – С. 92-100.

16. Гендлер, С.Г. Актуальные проблемы возгорания угольных скоплений в породных отвалах / С.Г. Гендлер, А.С. Братских // Горная промышленность. – 2024. – № 5S. – С. 71-77. DOI: 10.30686/1609-9192-2024-5S-71-77.

17. Гольберг, Г.Ю. Гранулометрический состав отходов флотационного обогащения угля и особенности распределения частиц по крупности / Г.Ю. Гольберг, А.Б. Палкин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2013. – № 3. – С. 155-158.

18. Горбачева, Т.Т. ТЭЦ как сорбент для очистки сточных вод от ионов аммония / Т.Т. Горбачева, Д.В. Майоров // Теплоэнергетика. – 2022. – № 3. – С. 72-79. DOI: 10.1134/S0040363622030043.

19. ГОСТ 147-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания». – Москва : Стандартинформ, 2014. – 44 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293774/4293774557.pdf> (дата обращения: 15.06.2025). – [Электронный ресурс].

20. ГОСТ 25100-2020 «Грунты. Классификация». – Москва : Стандартинформ, 2020. – 41 с. – Режим доступа: <https://internet-law.ru/gosts/gost/73839/> (дата обращения: 02.03.2026). – [Электронный ресурс].

21. ГОСТ 25592-2019 «Смеси золошлаковые тепловых электростанций для бетонов. Технические условия». – Москва : Стандартинформ, 2019. – 19 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293725/4293725746.pdf> (дата обращения: 13.12.2025). – [Электронный ресурс].

22. ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия». – Москва : Стандартинформ, 2020. – 30 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data/738/73873.pdf> (дата обращения: 13.12.2025). – [Электронный ресурс].

23. ГОСТ 32465-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектроскопии». – Москва : Стандартинформ, 2019. – 12 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293773/4293773044.pdf> (дата обращения: 15.06.2025). – [Электронный ресурс].

24. ГОСТ 32975.2-2014 «Биотопливо твердое. Определение содержания влаги высушиванием. Часть 2. Общая влага. Ускоренный метод». – Москва : Стандартинформ, 2015. – 7 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293764/4293764101.pdf> (дата обращения: 10.09.2025). – [Электронный ресурс].

25. ГОСТ 32979-2014 «Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота». – Москва : Стандартинформ, 2015.

– 15 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293764/4293764463.pdf> (дата обращения: 13.02.2025). – [Электронный ресурс].

26. ГОСТ 32985-2014 «Биотопливо твердое. Определение углерода, водорода и азота инструментальными методами». – Москва : Стандартинформ, 2015. – 12 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293764/4293764411.pdf> (дата обращения: 10.09.2025). – [Электронный ресурс].

27. ГОСТ 32987-2014 «Биотопливо твердое. Определение намыльной плотности». – Москва : Стандартинформ, 2015. – 11 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293764/4293764410.pdf> (дата обращения: 04.02.2026). – [Электронный ресурс].

28. ГОСТ 32988-2014 «Биотопливо твердое. Определение зольности». – Москва : Стандартинформ, 2015. – 7 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293764/4293764409.pdf> (дата обращения: 10.09.2025). – [Электронный ресурс].

29. ГОСТ 33103-2017 «Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива». – Москва : Стандартинформ, 2017. – 57 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293744/4293744919.pdf> (дата обращения: 01.02.2026). – [Электронный ресурс].

30. ГОСТ 33106-2014 «Биотопливо твердое. Определение теплоты сгорания». – Москва : Стандартинформ, 2015. – 49 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293764/4293764150.pdf> (дата обращения: 10.09.2025). – [Электронный ресурс].

31. ГОСТ 33256-2015 «Биотопливо твердое. Определение содержания общей серы и общего хлора». – Москва : Стандартинформ, 2015. – 12 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293761/4293761552.pdf> (дата обращения: 10.09.2025). – [Электронный ресурс].

32. ГОСТ 34090.1-2017 «Биотопливо твердое. Определение механической прочности пеллет и брикетов. Часть 1. Пеллеты». – Москва : Стандартинформ, 2017. – 12 с. – Режим доступа:

<https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293744/4293744285.pdf> (дата обращения: 03.02.2026). – [Электронный ресурс].

33. ГОСТ Р 52911-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги». – Москва : Стандартинформ, 2014. – 14 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293774/4293774189.pdf> (дата обращения: 15.06.2025). – [Электронный ресурс].

34. ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ». – Москва : Стандартинформ, 2019. – 20 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data/555/55585.pdf> (дата обращения: 13.02.2025). – [Электронный ресурс].

35. ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности». – Москва : Стандартинформ, 2014. – 14 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293775/4293775966.pdf> (дата обращения: 13.02.2025). – [Электронный ресурс].

36. ГОСТ Р 55879-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии». – Москва : Стандартинформ, 2014. – 11 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293772/4293772782.pdf> (дата обращения: 13.02.2025). – [Электронный ресурс].

37. ГОСТ Р 57016-2016 «Брикеты каменноугольные для энергетических и коммунально-бытовых нужд. Технические требования». – Москва : Стандартинформ, 2016. – 7 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293753/4293753448.pdf> (дата обращения: 01.02.2026). – [Электронный ресурс].

38. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2023 году. – 2024. – Режим доступа: https://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/42a/4xr9hgcas9sdixfirkes8pkrv9f3xmqv/Книга_ГД-2023_26.02.2025.pdf (дата обращения: 08.07.2025). – [Электронный ресурс].

39. Григорьева, Я.Д. Оценка загрязнения снежного покрова у объектов открытой разработки угольного месторождения(на примере города Киселевск

Кемеровской области) / Я.Д. Григорьева // Экологические проблемы природопользования. «Геоэкология - 2025» Труды международной молодежной научной конференций памяти профессора В.В. Куриленко, Санкт-Петербург, 06–08 октября 2025 года. – Санкт-Петербург : ООО «Издательство ВВМ», 2025. – С. 179-182.

40. Гукова, А.В. Исследование свойств угольной пыли / А.В. Гукова // Актуальные проблемы строительства, ЖКХ и техносферной безопасности материалы VI Всероссийской (с международным участием) научно-технической конференции молодых исследователей, Волгоград, 22–27 апреля 2019 года. – Волгоград : Волгоградский государственный технический университет, 2019. – С. 156-158.

41. Гусева, А.А. Способы утилизации отходов углеобогащения / А.А. Гусева, М.А. Пашкевич // Наука XXI века: новый подход материалы XXIV молодёжной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, Санкт-Петербург, 23–24 января 2020 года. – Санкт-Петербург : Lulu Press Inc., 2020. – С. 15-19.

42. Гусева, А.А. Проблема нормирования угольной пыли при воздействии на почвенно-растительный покров / А.А. Гусева // Актуальные проблемы недропользования : Тезисы докладов XIX Всероссийской конференции-конкурса студентов и аспирантов, Санкт-Петербург, 12–16 апреля 2021 года. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский горный университет, 2021. – Том 6. - С. 27-28.

43. Гусева, А.А. Угольная пыль как фактор воздействия на почвенно-растительный покров / А.А. Гусева // Проблемы геологии и освоения недр : Труды XXV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию горно-геологического образования в Сибири, 125-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 05–09 апреля 2021 года. – Томск : Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2021. – Том I. - С. 357-359.

44. Денисова, И.А. Применение пиритного концентрата и отходов, получаемых в процессе обогащения бурых углей / И.А. Денисова, Н.А. Вильбицкая

// Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2025. – № 2. – С. 99-105. DOI: 10.17213/1560-3644-2025-2-99-105.

45. Дмитриев, А.П. Высокосернистые отходы добычи и обогащения углей как источник минеральных ресурсов и причина экологического загрязнения окружающей среды / А.П. Дмитриев, М.Г. Зильбершмидт, М.Я. Шпирт // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2007. – № 11.

46. Добыча угля. – Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/industries/coal/main-indicators/coal-mining> (дата обращения: 10.07.2025). – [Электронный ресурс].

47. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области – Кузбасса в 2025 году. – Кемерово, 2026. – 239 с. – Режим доступа: <https://kuzbasseco.ru/wp-content/uploads/2026/04/ДОКЛАД-2025-на-01.05.2026.pdf> (дата обращения: 15.03.2026). – [Электронный ресурс].

48. Дука, А.А. Об изменении состояния почвенно-растительного покрова в условиях предприятия угольной отрасли / А.А. Дука // Философия науки : Научные обзоры, подготовленные в рамках международной научно-образовательной программы, Санкт-Петербург, 16–19 мая 2022 года. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – С. 138-147.

49. Дука, А.А. Влияние совместной термической утилизации углесодержащих и сельскохозяйственных отходов на плавкость золы / А.А. Дука, М.А. Пашкевич, И.П. Сверчков // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2025. – № 9. – С. 67-85. DOI: 10.25018/0236_1493_2025_9_0_67.

50. Дука, А.А. Повышение эффективности термической утилизации низкосортного угольного сырья путём внесения добавок карбонатов щелочных металлов / А.А. Дука, М.А. Пашкевич, И.П. Сверчков // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2025. – № 11-1. – С. 113-130. DOI: 10.25018/0236_1493_2025_111_0_113.

51. Дука, А.А. Совместная термическая утилизация углесодержащих отходов с золой растительной биомассы: термическое поведение и характеристика продуктов горения / А.А. Дука, М.А. Пашкевич // Вестник Евразийской науки. – 2026. – Т. 18, № 1. - 12 с. DOI: 10.15862/26NZVN126.
52. Дука, А.А. Совместное сжигание отходов обогащения углей и биомассы с целью утилизации отходов / А.А. Дука, М.А. Пашкевич // Инновационные перспективы Донбасса : материалы 9-й Международной научно-практической конференции, Донецк, 23–25 мая 2023 года. – Донецк : Донецкий национальный технический университет, 2023. – С. 11-16.
53. Жуйкова, Т.В. Аккумулирующая способность растений в условиях техногенного загрязнения почв тяжёлыми металлами / Т.В. Жуйкова, Э.Р. Зиннатова // Поволжский экологический журнал. – 2014. – № 2. – С. 196-207.
54. Золошлаковая смесь ТЭС — минеральная добавка в портландцемент. – 2011. – Режим доступа: <https://jcement.ru/magazine/vypusk-5/zoloshlakovaya-smes-tes-mineralnaya-dobavka-v-portlandtsement/> (дата обращения: 02.04.2026). – [Электронный ресурс].
55. Иванов, Л.А. Сезонная динамика содержания хлорофиллов и каротиноидов в листьях степных и лесных растений на уровне вида и сообщества / Л.А. Иванов, Д.А. Ронжина, П.К. Юдина и др. // Физиология растений. – 2020. – Т. 67. – № 3. – С. 278-288.
56. Интерактивная карта вторичного сырья промышленности. – Режим доступа: <https://arvis.online/interaktivnaya-karta/> (дата обращения: 20.01.2026). – [Электронный ресурс].
57. Информация об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании, размещении отходов производства и потребления. – 2026.
58. Информация об охране атмосферного воздуха. – Режим доступа: <https://rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/statistic-reports/air-protect/> (дата обращения: 15.03.2026). – [Электронный ресурс].
59. ИТС 37-2023. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Добыча и обогащение угля. – 2023. – 318 с. – Режим

доступа: https://meganorm.ru/mega_doc/norm/zaklyuchenie/0/its_37-2023_informatsionno-tekhnicheskiiy_spravochnik_po.html (дата обращения: 12.07.2025). – [Электронный ресурс].

60. ИТС 38-2024. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии. – 2024. – 343 с. – Режим доступа: <https://www.geokniga.org/books/41483> (дата обращения: 02.02.2026). – [Электронный ресурс].

61. Калинина, А.В. Состав и содержание пигментов фотосинтеза в листьях проростков озимой мягкой пшеницы / А.В. Калинина, С.В. Лящева // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2018. – Т. 20. – № 2-2(82). – С. 286-290.

62. Качаев, Г.В. Эколого-токсикологическая оценка искусственных смесей, созданных на основе золошлаков Березовской ГРЭС-1 и рекомендуемых для восстановления природных экосистем / Г.В. Качаев, Г.А. Демиденко, Н.В. Фомина // Вестник КрасГАУ. – 2011. – № 9. – С. 161-164.

63. Клейн, М.С. Технология обогащения полезных ископаемых: учеб. пособие / М.С. Клейн, Т.Е. Вахонина. – Кемерово : КузГТУ, 2017. – 193 с.

64. Козлов, В.А. Сжигание высокозольных шламов, как путь к безотходной технологии обогащения углей / В.А. Козлов, В. Гарбер // Уголь. – 2017. – № 8(1097). – С. 140-145. DOI: 10.18796/0041-5790-2017-8-140-145.

65. Козлов, В.А. Методика расчета проектных потерь товарного угля с отходами обогащения / В.А. Козлов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 1. – С. 274-278.

66. Лавриненко, А.А. Использование отходов флотации угля в качестве нетрадиционного топлива в топках низкотемпературного кипящего слоя / А.А. Лавриненко, Н.Ю. Свечникова, Е.А. Игуменшева, Н.С. Коновницына // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2017. – № 9. – С. 123-130. DOI: 10.25018/0236-1493-2017-9-0-123-130.

67. Максимович, Н.Г. Кизеловский угольный бассейн: экологические проблемы и пути решения: монография / Н.Г. Максимович, С.В. Пьянков. – Пермь : Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2018. – 288 с.
68. Масленников, П.В. Аккумуляция металлов в растениях урбоэкосистем / П.В. Масленников // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. – 2015. – № 7. – С. 57-69.
69. Методика определения предотвращенного экологического ущерба Госкомэкология России: издание официальное: утвержден Председателем 167 Государственного комитета Российской Федерации по охране окружающей среды В.И.Даниловым-Данильяном 30 ноября 1999 г. – Москва, 1999. – 71 с.
70. Методическое пособие по расчету выбросов от неорганизованных источников в промышленности строительных материалов. – Новороссийск, 2020. – 28 с. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293837/4293837763.pdf> (дата обращения: 10.11.2025). – [Электронный ресурс].
71. Мешков, Г.Б. Итоги работы угольной промышленности России за 2023 год / Г.Б. Мешков, И.Е. Петренко, Д.А. Губанов // Уголь. – 2024. – № 3. – С. 18-29. DOI: 10.18796/0041- 5790-2024-3-18-29.
72. М-МВИ-80-2008 «Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии». – 2008. – 36 с. – Режим доступа: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/b7c/4293824289.pdf> (дата обращения: 10.10.2024). – [Электронный ресурс].
73. Монасыров, И.И. Уровень пылевого загрязнения снежного покрова в окрестностях ТЭЦ г. Северска / И.И. Монасыров // Творчество юных - шаг в успешное будущее материалы VIII Всероссийской научной студенческой конференции с элементами научной школы имени профессора М. К. Коровина, г. Томск, 23-27 ноября 2015 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2015. – С. 146-149.
74. Мунц, В.А. Горение и газификация органических топлив: учеб. пособие / В.А. Мунц, Е.Ю. Павлюк. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 148 с.

75. Мурко, В.И. Результаты исследований классификации отходов флотации и осветления оборотной воды в тонкослойном аппарате / В.И. Мурко, В.А. Волченко, Д.А. Дзюба и др. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2006. – № 1. – С. 123-125.

76. Мурко, В.И. Обоснование технологических решений по переработке тонких угольных шламов на обогатительных фабриках АО «УК «Кузбассразрезуголь» / В.И. Мурко, А.И. Панченков, К.А. Голубин, А.Е. Шаньшин // Уголь. – 2022. – № 7. – С. 27-33. DOI: 10.18796/0041-5790-2022-7-27-33.

77. Нифонтов, Ю.А. Механизм структурообразования при брикетировании влажной угольной мелочи с активным связующим / Ю.А. Нифонтов // Обогащение руд. – 2020. – № 6. – С. 41-46.

78. ОДМ 218.2.031-2013 «Методические рекомендации по применению золы-уноса и золошлаковых смесей от сжигания угля на тепловых электростанциях в дорожном строительстве». – Москва : ФГУП «ИНФОРМ АВТОДОР», 2014. – 64 с. – Режим доступа: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/4a4/4293783037.pdf> (дата обращения: 03.12.2025). – [Электронный ресурс].

79. Осипова, Н.А. Влияние угледобывающих предприятий на загрязнение снегового покрова прилегающих урбанизированных территорий (на примере г. Междуреченск) / Н.А. Осипова, А.А. Быков, А.В. Тихомирова и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 12. – С. 36-46.

80. Основные показатели, характеризующие воздействие хозяйственной деятельности на окружающую среду. – Режим доступа: <https://service.kemerovostat.gks.ru/bgd/EJEGOD/issWWW.exe/Stg/2024/3.%20природные%20ресурсы%20и%20охрана%20окружающей%20среды.htm> (дата обращения: 15.12.2025). – [Электронный ресурс].

81. Отраслевая методика расчета количества отходящих, уловленных и выбрасываемых в атмосферу вредных веществ предприятиями по добыче угля. – Пермь, 2003. – 117 с. – Режим доступа:

<https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293725/4293725241.pdf> (дата обращения: 10.11.2025). – [Электронный ресурс].

82. Патент на изобретение № 2854163 Российская Федерация, МПК C10L 10/00 (2006.01). Брикетированное топливо из отходов углеобогащения. Заявка № 2025109495 : заявл. 16.04.2025; опубл. 29.12.2025 / В.А. Матвеева, **А.А. Дука**, Т.А. Петрова, Е.Н. Муравьева; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II". - 11 с.

83. Пашкевич, М.А. Оценка экологического состояния почвенно-растительного покрова, загрязненного угольной пылью / М.А. Пашкевич, **А.А. Дука** // Горный журнал. – 2023. – № 9. – С. 68-74. DOI: 10.17580/gzh.2023.09.10.

84. Переработка и обогащение угля. – Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/industries/coal/main-indicators/coal-processing-and-enrichment> (дата обращения: 10.07.2025). – [Электронный ресурс].

85. Петренко, И.Е. Итоги работы угольной промышленности России за январь-март 2024 года / И.Е. Петренко // Уголь. – № 6. – С. 5-13. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-6-5-13.

86. Померанцев, В.В. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов. / В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахмедов, и др. – Л. : Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.

87. Портола, В.А. Исследование температуры и выделения газов в очагах эндогенных пожаров на породных отвалах / В.А. Портола, С.И. Протасов, Е.А. Серегин // Горная промышленность. – 2024. – № 4. – С. 140-145. DOI: 10.30686/1609-9192-2024-4-140-145.

88. Постановление Правительства РФ от 31.05.2023 № 881 «Об утверждении Правил исчисления и взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду». – 2023. – Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/406865936/?ysclid=mct9jcjral13329456> (дата обращения: 16.02.2026). – [Электронный ресурс].

89. Пузырев, Е.М. Разработка и внедрение вихревых топок для сжигания угля / Е.М. Пузырев, А.М. Шарапов, К.А. Афанасьев, М.А. Шарапов. – Режим доступа: https://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=2496 (дата обращения: 22.02.2026). – [Электронный ресурс].

90. Путилин, Е.И. Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС / Е.И. Путилин, В.С. Цветкой. – Москва : Союздорнии, 2003. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293854/4293854006.pdf> (дата обращения: 04.12.2025). – [Электронный ресурс].

91. Размахнин, К.К. Разработка технологии брикетирования отходов добычи бурых углей / К.К. Размахнин, А.Н. Хатькова, Л.В. Шумилова, Т.С. Номоконова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2023. – № 9-1. – С. 288-298. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_91_0_288.

92. Рекультивация золоотвала в Северной Дакоте с использованием золы-уноса. – Режим доступа: <https://arvis.online/materials/cases/rekultivacziya-zolootvala-v-severnoj-dakote-ssha/> (дата обращения: 11.11.2025). – [Электронный ресурс].

93. Рекультивация нарушенных земель с применением золошлаков в Красноярской крае и Кемеровской области. – Режим доступа: <https://arvis.online/materials/cases/rekultivacziya-narushennyh-zemel-s-primeneniem-zoloshlakov-opyt-sibirskoj-generiruyushhej-kompanii/> (дата обращения: 11.11.2025). – [Электронный ресурс].

94. Ремонт автомобильной дороги с использованием золошлаковых материалов в Новосибирской области. – Режим доступа: <https://arvis.online/materials/cases/remont-dorogi-s-primeneniem-zoloshlakov-barabinskoj-tecz-sibirskaya-generiruyushhaya-kompaniya/> (дата обращения: 02.04.2026). – [Электронный ресурс].

95. Рябов, Г.А. Обзор результатов зарубежных и отечественных исследований в области использования технологии сжигания твердых топлив в

циркулирующем кипящем слое / Г.А. Рябов // Теплоэнергетика. – 2021. – № 2. – С. 41-60. DOI: 10.1134/S0040363621020053.

96. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024684870 Российская Федерация. Программа для пересчета результатов анализа на различные состояния топлива. Заявка № 2024682639: заявл. 02.10.2024; опубл. 24.10.2024 / И.П. Сверчков, А.А. Дука, Ю.Д. Смирнов; заявитель/правообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" - 433 КБ.

97. Семина, И.С. Опыт использования отходов углеобогащения для рекультивации нарушенных участков / И.С. Семина, В.А. Андроханов, Е.Д. Куляпина // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2020. – № 9. – С. 159-175. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-9-0-159-175.

98. Сиромля, Т.И. Проблемы исследования процессов аккумуляции и гипераккумуляции растениями химических элементов / Т.И. Сиромля, Ю.В. Загурская // Журнал общей биологии. – 2021. – Т. 82. – № 4. – С. 283-296. DOI: 10.31857/S0044459621030076.

99. Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации на период до 2050 года. – Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/409341699/> (дата обращения: 02.04.2025). – [Электронный ресурс].

100. Строительство автодорожной развязки в Московской области с использованием золошлаковых материалов. – Режим доступа: <https://arvis.online/materials/cases/utilizacziya-zoloshlakov-tecz-22-mosenergo/> (дата обращения: 02.04.2026). – [Электронный ресурс].

101. Территориальная схема обращения с отходами Чукотского автономного округа. – Режим доступа: <https://чукотка.пф/deprirod/documents/poleznaya-informatsiya/inform-v-oblasti->

obrash-s-t-k-o/tkm-chao-na-2022-god/ (дата обращения: 20.02.2026). – [Электронный ресурс].

102. Тимофеева, С.С. Анализ экологического состояния горнодобывающей отрасли Кузбасса / С.С. Тимофеева, Н.Ю. Луговцова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2017. – № 6. – С. 350-361.

103. Титов, А.Ф. Физиологические основы устойчивости растений к тяжелым металлам: учебное пособие / А.Ф. Титов, В.В. Таланова, Н.М. Казнина. – Институт биологии КарНЦ РАН. Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2011. – 77 с.

104. Токарева, Н.В. Использование отходов углеобогащения для получения глинозема / Н.В. Токарева // Материалы V Международного молодежного экологического форума : Материалы форума, Кемерово, 25–26 ноября 2021 года. – Кемерово, 2021. – С. 413-415.

105. Удалова, Н.П. Использование золошлаковых отходов для рекультивации земель, нарушенных горными работами / Н.П. Удалова, С.С. Сибагатуллина, А.Д. Лазаренко. – North Charleston, USA : CreateSpace, 2016. – С. 118-121.

106. Федулов, Ю.П. Фотосинтез и дыхание растений: учеб. пособие / Ю.П. Федулов, Ю.В. Подушин. – Краснодар : КубГАУ, 2019. – 101 с.

107. Хабибуллина, Ф.М. Трансформация растительности, почв и почвенной микробиоты в зоне воздействия породных отвалов угольной шахты «Воркутинская» / Ф.М. Хабибуллина, Е.Г. Кузнецова, А.Н. Панюков // Теоретическая и прикладная экология. – 2015. – № 4. – С. 30-37.

108. Харионовский, А.А. Проблемы использования отходов угледобычи / А.А. Харионовский, В.Ю. Гришин, К.С. Коликов, Н.П. Удалова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2021. – № 10-1. – С. 45-55. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_101_0_45.

109. Хзмаян, Д.М. Теория горения и топочные устройства: учебное пособие для вузов / Д.М. Хзмаян, Я.А. Каган. – Москва : Энергия, 1976. – 486 с.

110. Худякова, Л.И. Возможность рекультивации золоотвалов / Л.И. Худякова, Н.М. Гаркушева, И.Ю. Котова, П.Л. Палеев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 2. – С. 37-47. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4196.
111. Черкасова, Т.Г. Комплексная переработка высокоуглеродных отходов от обогащения и сжигания угля / Т.Г. Черкасова, А.В. Тихомирова, М.О. Пилин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2023. – № 5(159). – С. 65-72. DOI: 10.26730/1999-4125-2023-5-65-72.
112. Черкасова, Т.Г. Обоснование выбора сырьевой базы для получения редких и редкоземельных элементов из отходов угледобычи и углепереработки / Т.Г. Черкасова, А.В. Тихомирова, М.О. Пилин и др. // Уголь. – 2024. – № 5. – С. 54-58. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-5-54-58.
113. Чикишева, Т.А. Минералого-технологическая оценка отходов ЦОФ «Кузбасская» (Кемеровская область) / Т.А. Чикишева, А.Г. Комарова, Н.Ю. Турецкая // Вестник геонаук. – 2024. – № 9(357). – С. 28-34. DOI: 10.19110/geov.2024.9.4.
114. Чукаева, М.А. Комплексная переработка высокоуглеродистых золошлаковых отходов / М.А. Чукаева, В.А. Матвеева, И.П. Сверчков // Записки Горного института. – 2022. – Т. 253. – С. 97-104. DOI: 10.31897/PMI.2022.5.
115. Шпирт, М.Я. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. Т. 5. / М.Я. Шпирт, В.Б. Артемьев, С.А. Силютин. – Москва : Горное дело, 2013. – 431 с.
116. Шпирт, М.Я. Перспективы использования газификации низкосортных углей, органоминеральных отходов добычи и обогащения каменных углей / М.Я. Шпирт, Е.С. Скачкова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2014. – № 1. – С. 295-303.
117. ISO 5370:2023 «Биотопливо твердое. Определение содержания мелочи в пеллетах». – 2023. – Режим доступа: <https://www.gostinfo.ru/catalog/Details/?id=7300467> (дата обращения: 03.02.2026). – [Электронный ресурс].

118. Abdrakhimov, A.K. Promising use of waste coal in the production of insulating material without the use of traditional natural materials / A.K. Abdrakhimov, E.S. Abdrakhimova, V.Z. Abdrakhimov // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2017. – No 8. – P. 788-794. DOI: 10.1134/S2075113317050021.

119. Adeleke, A. Densification of coal fines and mildly torrefied biomass into composite fuel using different organic binders / A. Adeleke, J. Odusote, O. Lasode et al. // *Heliyon*. – 2019. – No 5. – P. e02160. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02160.

120. Aygun, B.F. Coal bottom ash and its applications in cement and concrete technologies: a review / B.F. Aygun, T. Bilir, M. Uysal // *Discover Civil Engineering*. – 2024. – No 1. – P. 86. DOI: 10.1007/s44290-024-00090-y.

121. Baker, A.J. Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals / A.J. Baker // *Journal of Plant Nutrition*. – 1981. – No. 3. – P. 643-654.

122. Bartoňová, L. Unburned carbon from coal combustion ash: An overview / L. Bartoňová // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – Vol. 134. – P. 136-158. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.01.028.

123. Bostanci, S. Waste coal cement concrete for sustainable production / S. Bostanci, E. Ajogi, H. Kew // *European Journal of Environmental and Civil Engineering*. – 2023. – No 28. – P. 197-221. DOI: 10.1080/19648189.2023.2206467.

124. Chen, C. Review on slagging evaluation methods of biomass fuel combustion / C. Chen, Y. Bi, Y. Huang, H. Huang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – Vol. 155. – No 9. – P. 105082. DOI: 105082. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105082.

125. Chen, J. Effect of Hydration Process on Properties and Microstructure of Coal Gangue Admixture Concrete / J. Chen, J. Jia, L. Zhang, M. Zhu // *KSCE Journal of Civil Engineering*. – 2022. – No 26. – P. 3520-3532. DOI: 10.1007/s12205-022-2000-6.

126. Cheng, J. Cascade chain catalysis of coal combustion by Na–Fe–Ca composite promoters from industrial wastes / J. Cheng, F. Zhou, X. Xuan et al. // *Fuel*. – 2016. – Vol. 181. – P. 820-826. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.05.064.

127. Chudy, K. Impact of hard-coal waste dump on water quality—A case study of Ludwikowice Kłodzkie (Nowa Ruda Coalfield, SW Poland) / K. Chudy, H. Marszałek,

J. Kierczak // Journal of Geochemical Exploration. – 2014. – Vol. 146. – P. 127-135. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.08.011.

128. Du, T. Optimizing the formulation of coal gangue planting substrate using wastes: The sustainability of coal mine ecological restoration / T. Du, D. Wang, Y. Bai, Z. Zhang // Ecological Engineering. – 2020. – Vol. 143. – P. 105669. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2019.105669.

129. Engle, M.A. Gas emissions, minerals, and tars associated with three coal fires, Powder River Basin, USA / M.A. Engle, R.A. Olea, J.M.K. O’Keefe et al. // Science of The Total Environment. – 2012. – Vol. 420. – P. 146-159. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.01.037.

130. Eterigho-Ikelegbe, O. Preparation and characterization of ceramic composites from South Africa coal discard / O. Eterigho-Ikelegbe, R. Trammell, S. Bada // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 302. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124164.

131. Farmer, A.M. The effects of dust on vegetation-a review / A.M. Farmer // Environmental Pollution. – 1993. – Vol. 79. – P. 63-75. DOI: 10.1016/0269-7491(93)90179-r.

132. Farrow, T.S. Impact of Biomass Char on Coal Char Burn-out under Air and Oxy-Fuel Conditions / T.S. Farrow, C. Sun, C.E. Snape. – 2013. – Vol. 114. – P. 128-134. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.07.073.

133. Fu, B. A comparative study on the mineralogy, chemical speciation, and combustion behavior of toxic elements of coal beneficiation products / B. Fu, B. Fu, G. Liu et al. // Fuel. – 2018. – Vol. 228. – P. 297-308. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.04.085.

134. Grammelis, P. Effects of Biomass Co-Firing with Coal on Ash Properties. Part I: Characterisation and PSD / P. Grammelis, G. Skodras, E. Kakaras // Fuel. – 2006. – Vol. 85. – P. 2310-2315. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.01.036.

135. Guo, N. Feasibility study on coal based solid waste as a soil additive / N. Guo, L. Bai, Y. Yang, F. Wang // Scientific Reports. – 2025. – No 15. DOI: 10.1038/s41598-025-88227-6.

136. Gupta, D. Impacts of fly-ash on soil and plant responses / D. Gupta // *Journal of Plant Research*. – 2002. DOI: 10.1007/S10265-002-0057-3.
137. Han, K.H. The study of sulphur retention characteristics of biomass briquettes during combustion / K.H. Han, J. Gao, J.H. Qi // *Energy*. – 2019. – Vol. 186. – P. 115788. DOI: 10.1016/j.energy.2019.07.118.
138. Han, Y. An experimental study on binderless briquetting of low-rank coals / Y. Han, A. Tahmasebi, J. Yu et al. // *Chemical Engineering & Technology*. – 2013. – Vol. 36. – No 5. – P. 749-756. DOI: 10.1002/ceat.201300067.
139. Jiang, L. Formation, Fates and Roles of Catalytic Precursors Generated from the K₂CO₃-Carbon Interactions in the K₂CO₃-Catalyzed CO₂ Gasification of Coal Char / L. Jiang, S. Hu, K. Xu et al. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – Vol. 124. – P. 384-392. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.11.006.
140. Kairakbaev, A.K. Effect of Different Coal-Enrichment Wastes on the Physical and Mechanical Properties and Phase Composition of Heat-Insulation Materials / A.K. Kairakbaev, E.S. Abdrakhimova, V.Z. Abdrakhimov // *Glass and Ceramics*. – 2017. – Vol. 74. – P. 55-59. DOI: 10.1007/s10717-017-9928-x.
141. Karimaei, M. Mechanical performance of green concrete produced with untreated coal waste aggregates / M. Karimaei, F. Dabbaghi, A. Sadeghi-Nik, M. Dehestani // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 233. – P. 117264. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117264.
142. Karimipour, A. Effect of untreated coal waste as fine and coarse aggregates replacement on the properties of steel and polypropylene fibres reinforced concrete / A. Karimipour // *Mechanics of Materials*. – 2020. – Vol. 150. – P. 103592. DOI: 10.1016/j.mechmat.2020.103592.
143. Karlström, O. Role of Ash on the NO Formation during Char Oxidation of Biomass / O. Karlström, M. Perander, N. DeMartini et al. // *Fuel*. – 2017. – Vol. 190. – P. 274-280. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.11.013.
144. Kiruthiga, P. Development of sustainable concrete with pulverized coal bottom ash for low cost and carbon emission / P. Kiruthiga, N. Dave, S. Shahabuddin, R.

Guduru // Construction and Building Materials. – 2025. – Vol. 462. – P. 139949. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.139949.

145. Klyuev, S.V. Application of ash and slag waste from coal combustion in the construction of the earth bed of roads / S.V. Klyuev, N.A. Slobodchikova, M.S. Saidumov et al. // Construction Materials and Products. – 2024. – Vol. 7. – No 6. DOI: 10.58224/2618-7183-2024-7-6-3.

146. Kok, J.F. The physics of wind-blown sand and dust / J.F. Kok, E.J.R. Parteli, T.I. Michaels, D.B. Karam // Reports on Progress in Physics. – 2012. – Vol. 75. – No 10. – P. 106901.

147. Ku, C.A. Mechanisms of particle transfer from a continuous oil to a dispersed water phase / C.A. Ku, J.D. Henry // Journal of colloid and interface science. – 1987. – Vol. 116. – No 2. – P. 414-422. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90137-8.

148. Kubacki, M.L. Small-Scale Co-Utilisation of Coal and Biomass / M.L. Kubacki, A.B. Ross, J.M. Jones, A. Williams // Fuel. – 2012. – Vol. 101. – P. 84-89. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.06.034.

149. Le Manquais, K. TGA and Drop Tube Furnace Investigation of Alkali and Alkaline Earth Metal Compounds as Coal Combustion Additives / K. Le Manquais // Energy & Fuels. – 2012. – Vol. 26. – No 3. – P. 1531-1539. DOI: 10.1021/ef201936g.

150. Lee, M.C.H. Effects of polymer-filler adhesion on the properties of polychloroprene elastomers filled with surface-treated fillers / M.C.H. Lee // Journal of applied polymer science. – 1987. – Vol. 33. – № No 7. – P. 2479-2492. DOI: 10.1002/app.1987.070330717.

151. Lewińska-Preis, L. Selected Ions and Major and Trace Elements as Contaminants in Coal-Waste Dump Water from the Lower and Upper Silesian Coal Basins (Poland) / L. Lewińska-Preis, E. Szram, M.J. Fabiańska et al. // International Journal of Coal Science & Technology. – 2021. – Vol. 8. – No 4. – P. 790-814. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40789-021-00421-9>.

152. Li, H. Distribution of heavy metals and metalloids in bulk and particle size fractions of soils from coal-mine brownfield and implications on human health / H. Li,

H. Ji, C. Shi et al. // *Chemosphere*. – Vol. 172. – P. 505-515. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.021.

153. Liu, G. Evaluation of calcined coal slime in binary and ternary ordinary portland cement composites: The role of calcination temperature / G. Liu, R. Zhang, Z. Gu, J. Wang // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 403. – P. 133091. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.133091.

154. Liu, X. Heavy metal concentrations of soils near the large opencast coal mine pits in China / X. Liu, H. Shi, Z. Bai et al. // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 244. – P. 125360. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125360.

155. Liu, Y. Study on the synergistic preparation of functional soil from multiple coal-based solid wastes / Y. Liu, F. Han, N. Li et al. // *Frontiers in Environmental Science*. – 2025. – No 12. DOI: 10.3389/fenvs.2024.1502552.

156. Lugovtsova, N.Yu. Studies of total harmful gas flows on the ground surface from spontaneous mine fires in Kuzbass / N.Yu. Lugovtsova, S.S. Timofeeva, L.G. Demenkova, A.V. Filonov // *Eurasian Mining*. – 2017. – No 2. – P. 43-48. DOI: 10.17580/em.2017.02.11.

157. Ma, C. Study on characteristics of coal gasification fine slag-coal water slurry slurring, combustion, and ash fusion / C. Ma, X. Li, J. Lyu et al. // *Fuel*. – 2023. – Vol. 332. – No 10. – P. 126039. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126039.

158. Malyshev, D.Y. Influence of the Component Composition of Coal–Water Suspensions on the Volumes of Anthropogenic Gases Produced on Their Combustion / D.Y. Malyshev, Z.A. Kostoreva, M.S. Tamashevich // *Solid Fuel Chemistry*. – 2023. – No 57. – P. 326-330. DOI: 10.3103/S0361521923040079.

159. Man, Y. Environmental impact and techno-economic analysis of the coal gasification process with/without CO₂ capture / Y. Man, S. Yang, D. Xiang et al. // *Journal of Cleaner Production*. – 2014. – Vol. 71. – P. 59-66. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.12.086.

160. McKee, D.W. Mechanisms of the Alkali Metal Catalysed Gasification of Carbon / D.W. McKee // *Fuel*. – 1983. – Vol. 62. – No 2. – P. 170-175. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90192-8.

161. Mehrotra, V. Moisture requirements and role of ash and microporosity in pelletization of coal fines / V. Mehrotra, K. Sastry // Powder Technology. – 1986. – Vol. 47. – P. 51-59. DOI: 10.1016/0032-5910(86)80008-0.
162. Mele, L.M. Characterization of runoff water from coal-waste disposal sites in southwestern Illinois / L.M. Mele, P.F. Prodan, J.P. Schubert // International Journal of Mine Water. – 1982. – P. 1-14. DOI: 10.1007/BF02506201.
163. Menda, S. Determining optimum coal bottom ash/slag content for sustainable concrete infrastructure / S. Menda, S. Poudel, J. Useldinger-Hoefs et al. // Sustainability. – 2025. – No 17. – P. 1429. DOI: 10.3390/su17041429.
164. Murko, V. Improvement of Technology and Jar Mills for Preparation of Coal-Water Fuel from Waste Coal / V. Murko, M. Volkov, D. Grinyuk et al. // Mining Science and Technology. – 2020. – No 5. – P. 4-11. DOI: 10.17073/2500-0632-2020-1-4-11.
165. Ndahirwa, D. The role of supplementary cementitious materials in hydration, durability and shrinkage of cement-based materials, their environmental and economic benefits: A review / D. Ndahirwa, H. Zmamou, H. Lenormand, N. Leblanc // Cleaner Materials. – 2022. – No 5. – P. 100123. DOI: 10.1016/j.clema.2022.100123.
166. Nikitin, A. Anthropogenic emissions from the combustion of composite coal-based fuels / A. Nikitin, G. Nyashina, A. Ryzhkov, P. Strizhak // The Science of the total environment. – 2021. – № 772. – P. 144909. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144909.
167. Niu, S.L. An Experimental Study on Nitric Oxide Reduction through Coal-Biomass Blend Reburning / S.L. Niu, K.H. Han, C.M. Lu // Advanced Materials Research. – 2011. – Vols. 383-390. – P. 3017-3021. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.383-390.3017.
168. Olaniran, A.O. Bioavailability of heavy metals in soil: impact on microbial biodegradation of organic compounds and possible improvement strategies / A.O. Olaniran, A. Balgobind, B. Pillay // International Journal of Molecular Sciences. – 2017. – Vol. 14. – No 5. – P. 10197-10228. DOI: 10.3390/ijms140510197.

169. Olugbade, T.O. Binderless briquetting technology for lignite briquettes: a review / T.O. Olugbade, O.T. Ojo // *Energy, Ecology and Environment*. – 2020. – Vol. 6. – No 1. – P. 69-79. DOI: 10.1007/s40974-020-00165-3.
170. Osintsev, K.V. Modeling and Automation of the Hydro-Transport System of Water-Coal Fuel at Negative Ambient Temperatures / K.V. Osintsev, O.G. Brylina, Y.S. Prikhodko // *Lecture Notes in Electrical Engineering*. – 2020. – Vol. 641.
171. Ōya, A. Influences of Particle Size of Metal on Catalytic Graphitization of Non-Graphitizing Carbons / A. Ōya, S. Ōtani // *Carbon*. – 1981. – Vol. 19. – P. 391-400. DOI: 10.1016/0008-6223(81)90064-6.
172. Pinchuk, V. The effect of water phase content in coal-water fuel on regularities of the fuel ignition and combustion / V. Pinchuk, T. Sharabura, A. Kuzmin // *Fuel Processing Technology*. – 2019. – Vol. 191. – P. 129-137. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.04.011.
173. Polic, P.S. Environmental Impact Assessment of Lignite Fly Ash and Its Utilization Products as Recycled Hazardous Wastes on Surface and Ground Water Quality / P.S. Polic, M.R. Ilic, A.R. Popovic // *The Handbook of Environmental Chemistry*. – Springer Berlin Heidelberg, 2005. – P. 61-110.
174. Portola, V.A. Analysis of the conditions facilitate to the development of the process of self-carrier-burning in coal stacks / V.A. Portola, A.N. Zhdanov, A.A. Bobrovnikova // *Mining Informational and Analytical Bulletin*. – 2022. – No 6-1. – P. 187-197. DOI: 0.25018/0236_1493_2022_61_0_187.
175. Poudel, S. The use of ground coal bottom ash/slag as a cement replacement for sustainable concrete infrastructure / S. Poudel, S. Menda, J. Useldinger-Hoefs et al. // *Materials*. – 2024. – No 17. – P. 2316. DOI: 10.3390/ma17102316.
176. Putilova, I.V. Current state of the coal ash handling problem in Russia and abroad, aspects of the coal ash applications in hydrogen economy / I.V. Putilova // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48. – No 80. – P. 31040-31048.
177. Riaza, J. Ignition and NO Emissions of Coal and Biomass Blends under Different Oxy-Fuel Atmospheres / J. Riaza, L. Álvarez, M.V. Gil et al. // *Energy Procedia*. – 2013. – Vol. 37. – P. 1405-1412. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.016.

178. Rodionov, V. Analysis of the fractional composition of coal dust and its effect on the explosion hazard of the air in coal mines / V. Rodionov, M. Tumanov, I. Skripnik // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2022. – Vol. 981.
179. Rokni, E. Curtailing the generation of sulfur dioxide and nitrogen oxide emissions by blending and oxy-combustion of coals / E. Rokni, A. Panahi, X. Ren, Y.A. Levendis // Fuel. – 2016. – Vol. 181. – P. 772-784. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.05.023.
180. Róžański, Z. Fire hazard in coal waste dumps - selected aspects of the environmental impact / Z. Róžański // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2018. – Vol. 174. – P. 012013.
181. Ryu, C. Pelletised fuel production from coal tailings and spent mushroom compost — Part I Identification of pelletisation parameters / C. Ryu, K. Finney, V. Sharifi, J. Swithenbank // Fuel Processing Technology. – 2008. – Vol. 89. – No 3. – P. 269-275. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.11.035.
182. Sams, D.A. Mechanism of potassium-catalyzed carbon/CO₂ reaction / D.A. Sams, F. Shadman // AIChE Journal. – 1986. – Vol. 32. – No 7. – P. 1132-1137. DOI: 10.1002/aic.690320710.
183. Shah, H. A review on gasification and pyrolysis of waste plastics / H. Shah, M. Amin, A. Iqbal et al. // Frontiers in Chemistry. – 2023. – No 10. DOI: 10.3389/fchem.2022.960894.
184. Shahabuddin, M. Gasification of Solid Fuels (Coal, Biomass and MSW): Overview, Challenges and Mitigation Strategies / M. Shahabuddin, T. Alam // Energies. – 2022. – No 15. – P. 4444. DOI: 10.3390/en15124444.
185. Shimizu, T. Emissions of NO_x and N₂O during Co-Combustion of Dried Sewage Sludge with Coal in a Bubbling Fluidized Bed Combustor / T. Shimizu, M. Toyono, H. Ohsawa // Fuel. – 2007. – Vol. 86. – No 7-8. – P. 957-964. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.10.001.
186. Siddique, Md.A.B. Apportionment of some chemical elements in soils around the coal mining area in northern Bangladesh and associated health risk assessment / Md.A.B. Siddique, Md.K. Alam, S. Islam et al. // Environmental Nanotechnology,

Monitoring & Management. – 2020. – Vol. 14. – P. 100366. DOI: 10.1016/j.enmm.2020.100366.

187. Snellings, R. Future and emerging supplementary cementitious materials / R. Snellings, P. Suraneni, J. Skibsted // Cement and Concrete Research. – 2023. – Vol. 171. – P. 107199. DOI: 10.1016/j.cemconres.2023.107199.

188. Soltaninejad, M. Environmental-friendly mortar produced with treated and untreated coal wastes as cement replacement materials / M. Soltaninejad, M. Soltaninejad, F.S. K et al. // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2021. – No 23. – P. 2843-2860. DOI: 10.1007/s10098-021-02204-x.

189. Stolboushkin, A. Analysis of waste coal from the enterprises of Kemerovo region as raw materials for production of ceramic materials / A. Stolboushkin, D. Akst, O. Fomina et al. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol. 84. DOI: 10.1088/1755-1315/84/1/012037.

190. Stracher, G.B. Coal fires burning out of control around the world: thermodynamic recipe for environmental catastrophe / G.B. Stracher, T.P. Taylor // International Journal of Coal Geology. – 2004. – Vol. 59. – No 1-2. – P. 7-17. DOI: 10.1016/j.coal.2004.01.004.

191. SÜRMEN, Y. Cofiring of Biomass and Lignite Blends: Resource Facilities / Y. SÜRMEN, A. DEMİRBAŞ // Technological and Environmental Issues. Energy Sources. – 2003. – Vol. 25. – P. 175-187. DOI: 10.1080/00908310390142226a.

192. Sverchkov, I. Influence of preparation and combustion parameters of coal-water slurries on gas emission chemistry / I. Sverchkov, M. Chukaeva, V. Matveeva // Environ Sci Pollut Res. – 2022. – No 29. – P. 44042-44053. DOI: 10.1007/s11356-022-19038-9.

193. Tabakaev, R. High-strength fuel pellets made of flour milling and coal slack wastes / R. Tabakaev, V. Kahn, Y. Dubinin et al. // Energy. – 2022. – Vol. 243. – P. 123071. DOI: 10.1016/j.energy.2021.123071.

194. Tamanna, K. Coal bottom ash as supplementary material for sustainable construction: A comprehensive review / K. Tamanna, S. Raman, M. Jamil, R. Hamid //

Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 389. – P. 131679. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131679.

195. Vamvuka, D. Study on Catalytic Combustion of Biomass Mixtures with Poor Coals / D. Vamvuka, V. Tsamourgeli, M. Galetakis // Combustion Science and Technology. – 2013. – Vol. 186. – P. 68-82. DOI: 10.1080/00102202.2013.846331.

196. Vassilev, S.V. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types / S.V. Vassilev, D. Baxter, C.G. Vassileva. – 2014. – Vol. 117. – P. 152-183. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.024.

197. Veraa, M.J. Effect of alkali metal catalysts on gasification of coal char / M.J. Veraa, A.T. Bell // Fuel. – 1978. – Vol. 57. – No 4. – P. 194-200. DOI: 10.1016/0016-2361(78)90116-3.

198. Vershinina, K. A comparison of ignition characteristics of slurry fuels prepared using coal processing waste and finely divided coal / K. Vershinina, N. Shlegel, P. Strizhak // Journal of the Energy Institute. – 2019. – Vol. 92. – P. 1167-1177. DOI: 10.1016/j.joei.2018.06.001.

199. Vershinina, K. Combustion of Wet Coal Processing Waste and Coal Slime as Components of Fuel Slurries / K. Vershinina, N. Shlegel, P. Strizhak // Combustion Science and Technology. – 2021. – Vol. 193. – No 7. – P. 1120-1139. DOI: 10.1080/00102202.2019.1684908.

200. Vo, T. Coal mining wastes valorization as raw geomaterials in construction: A review with new perspectives / T. Vo, W. Nash, M. Del Galdo et al. // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 336. – No 2. – P. 130213. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.130213.

201. Vyazovkin, S. Kinetics in solids / S. Vyazovkin, C.A. Wight // Annual Review of Physical Chemistry. – 1997. – Vol. 48. – No 1. – P. 125-149. DOI: 10.1146/annurev.physchem.48.1.125.

202. Vyazovkin, S. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data / S. Vyazovkin, C.A. Wight // Thermochimica Acta. – 1999. – Vols. 340-341. – P. 53-68. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00253-1.

203. Wang, M. Effect of alkali (K/Na) metal vapor on the metallurgical properties of coke in CO₂–O₂–N₂ mixed atmosphere / M. Wang, G. Wei, S. Yang et al. // *Energy*. – 2022. – Vol. 257. – P. 124748. DOI: 10.1016/j.energy.2022.124748.
204. Wang, W.D. Summation and discussion on the fundamental theory of coal briquette / W.D. Wang, H. Liu // *Coal Proc Comput Util.* – 2004. – No 5. – P. 38-41.
205. Wen, W.-Y. Mechanisms of Alkali Metal Catalysis in the Gasification of Coal, Char, or Graphite / W.-Y. Wen // *Catalysis Reviews*. – 1980. – Vol. 22. – No 1. – P. 1-28. DOI: 10.1080/03602458008066528.
206. Więckol-Ryk, A. Minimising Coal Mining's Impact on Biodiversity: Artificial Soils for Post-Mining Land Reclamation / A. Więckol-Ryk, Ł. Pierzchała, A. Bauerek, A. Krzemień // *Sustainability*. – 2023. – No 15. – P. 9707. DOI: 10.3390/su15129707.
207. Xiao, L. Binding mechanism in bio-briquette prepared with wheat straw and lignite by mechanical thermal expression process / L. Xiao, Y. Yang, R. Wang et al. // *International Journal of Coal Preparation & Utilization*. – 2025. – Vol. 45. – No 3. – P. 511-522. DOI: 10.1080/19392699.2024.2341951.
208. Xiao, X. Distribution and health risk assessment of potentially toxic elements in soils around coal industrial areas: A global meta-analysis / X. Xiao, J. Zhang, H. Wang et al. // *Science of The Total Environment*. – 2020. – Vol. 713. – P. 135292. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135292.
209. Xinjie, L. Co-Combustion of Wheat Straw and Camphor Wood with Coal Slime: Thermal Behaviour, Kinetics, and Gaseous Pollutant Emission Characteristics / L. Xinjie, Z. Shihong, W. Xincheng, S. Jinai // *Energy*. – 2021. – Vol. 234. – P. 121292. DOI: 10.1016/j.energy.2021.121292.
210. Yoshizawa, N. XRD Evaluation of KOH Activation Process and Influence of Coal Rank / N. Yoshizawa, K. Maruyama, Y. Yamada et al. // *Fuel*. – 2002. – Vol. 81. – P. 1717-1722. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00101-1.
211. Zhang, G. Review of briquette binders and briquetting mechanism / G. Zhang, Y. Sun, Y. Xu // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 82. – P. 477-487. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.072.

212. Zhou, K. Study on the thermogravimetric and combustion of coal slime / K. Zhou, J. Liu, H. Li et al. // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2025. – Vol. 47. – No (1). – P. 11455-11469. DOI: 10.1080/15567036.2021.1979135.

213. Zhuikov, A. Methods for Producing and Practical Use of Synthesis Gas (Review) / A. Zhuikov, A. Matiushenko // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. – 2020. – No 13. – P. 383-405. DOI: 10.17516/1999-494X-0232.

ПРИЛОЖЕНИЕ А**Акт внедрения (использования) результатов****Утверждаю**

Генеральный директор
ООО «НПК ЭКОДРАЙВ»
Малюхин Дмитрий Михайлович

Дата «25» марта 2026 г.



о внедрении (использовании) результатов
кандидатской диссертации
Дука Арины Александровны
по научной специальности 1.6.21. Геоэкология

Комиссия в составе:

Председатель Сидоров Виктор Владимирович;Члены комиссии: Михеева Ольга Викторовна, Бельков Никита Владимирович.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Совместная термическая утилизация углеродсодержащих отходов и отходов растительного сырья», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы в деятельности ООО «Научно-производственная компания ЭКОДРАЙВ» при разработке комплекса мероприятий по утилизации золошлаковых отходов в виде:

- экспериментальных данных по исследованию характеристик золошлаковых отходов и отходов растительного сырья для установления возможности их совместной термической утилизации;
- экспериментальных данных по определению оптимального соотношения компонентов (золошлаковые отходы : растительные отходы) топливной смеси и параметров сжигания для достижения наилучших эксплуатационных и экологических характеристик;
- рекомендаций по производству твердого композитного топлива на основе утилизируемых золошлаковых отходов в виде пеллет, пригодных к использованию на объектах топливно-энергетического комплекса.

Решение о возможности внедрения (использования) результатов кандидатской диссертации утверждено протоколом № 6/2 от 25.03.2026. Дата начала внедрения 01.04.2026.

Использование указанных результатов позволит:

- снизить антропогенную нагрузку на компоненты природной среды от объектов размещения золошлаковых отходов путем внедрения комплекса технологических решений, направленных на утилизацию отходов;
- повысить долю утилизируемых золошлаковых отходов на 20-40% от их общего объема за счет использования в качестве вторичного энергетического ресурса;
- сократить количество выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух при функционировании энергогенерирующих объектов.

Председатель комиссии

Технический директор



В.В. Сидоров

Члены комиссии:

Главный эколог



О.В. Михеева

Мастер участка

Н.В. Бельков

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2854163

БРИКЕТИРОВАННОЕ ТОПЛИВО ИЗ ОТХОДОВ
УГЛЕБОГАЩЕНИЯ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Матвеева Вера Анатольевна (RU), Дука Арина Александровна (RU), Петрова Татьяна Анатольевна (RU), Муравьева Екатерина Николаевна (RU)*

Заявка № 2025109495

Приоритет изобретения 16 апреля 2025 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 29 декабря 2025 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 16 апреля 2045 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2024684870

**Программа для пересчета результатов анализа на
различные состояния топлива**

Правообладатель: **Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II» (RU)**

Авторы: **Сверчков Иван Павлович (RU), Дука Арина
Александровна (RU), Смирнов Юрий Дмитриевич (RU)**



Заявка № 2024682639

Дата поступления 02 октября 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 22 октября 2024 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Атмохимические ореолы загрязнения

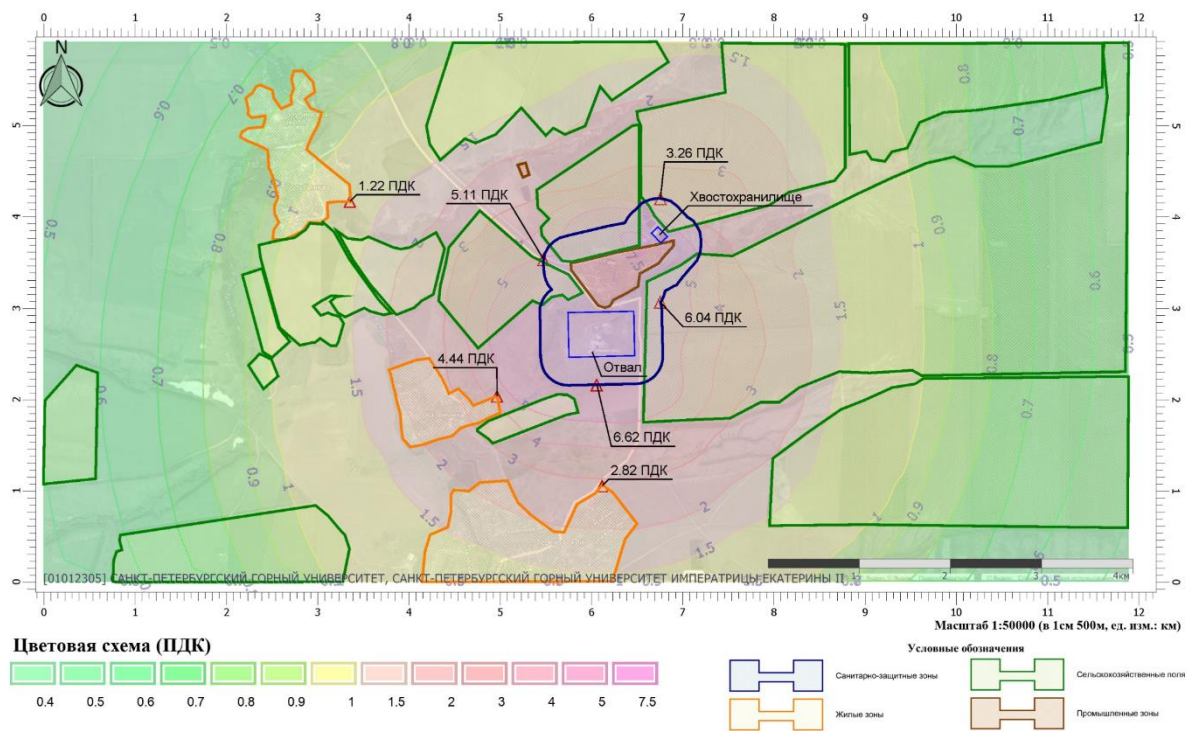


Рисунок Г.1 – Ореол атмохимического загрязнения пылью
(предприятие Ростовской области) (составлено автором)

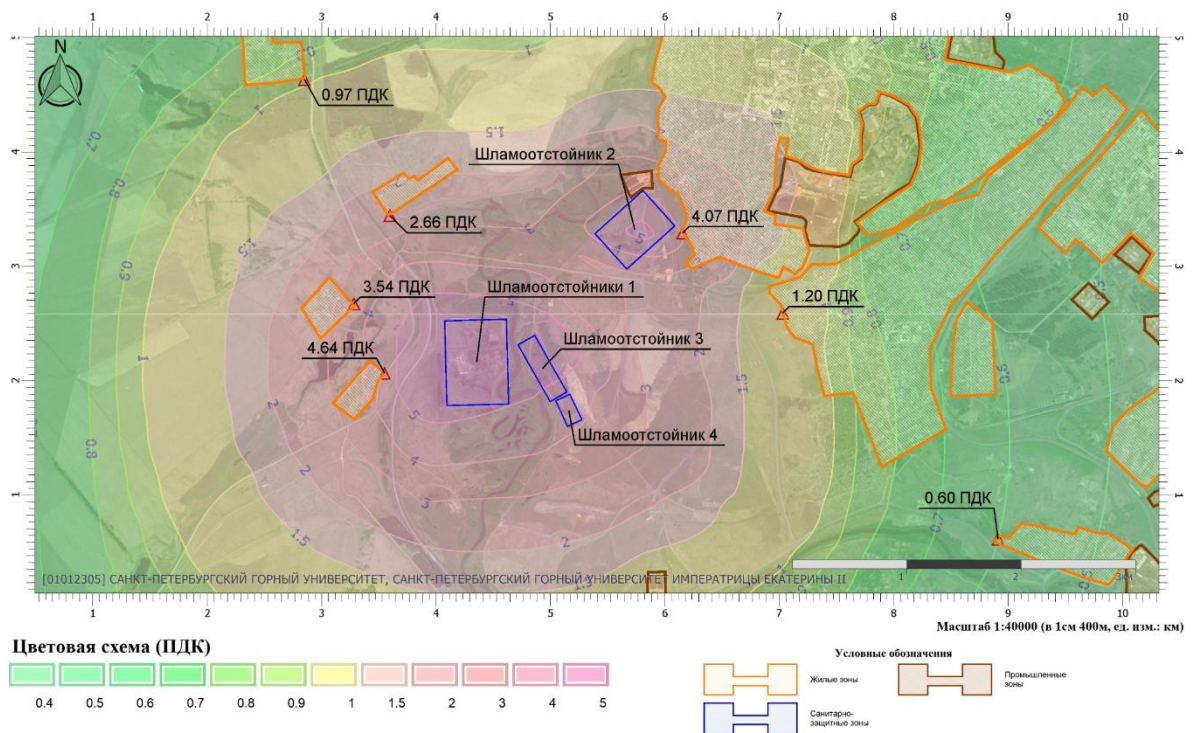


Рисунок Г.2 – Ореол атмохимического загрязнения пылью
(предприятие Кемеровской области) (составлено автором)

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Коэффициенты биоаккумуляции

Таблица Д.1 – Коэффициенты биоаккумуляции (по данным автора)

Пылевая нагрузка мг/(м ² ·сут)	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Sr	Ti	Zn
100	1,5	<0,01	0,5	0,01	1,1	1,0	0,04	0,03	0,3	1,1	<0,01	5,0	0,7	<0,01	0,2
250	1,1		0,4	0,01	1,0	0,9	0,06	0,02	0,2	1,2		5,1	0,5		0,4
450	1,1		0,5	0,01	1,0	0,7	0,06	0,03	0,4	1,5		5,5	0,4		0,3
850	1,0		0,4	0,01	1,0	0,7	0,06	0,01	0,4	1,5		6,0	0,3		0,3
1100	1,0		0,3	0,01	1,0	0,6	0,06	0,02	0,4	1,6		6,0	0,4		0,3

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Профили потери массы

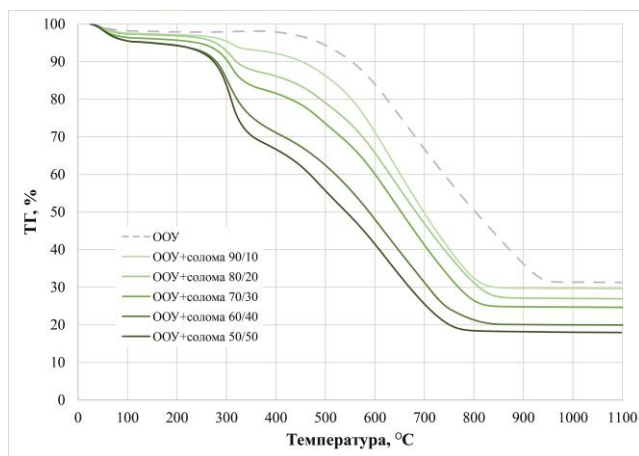


Рисунок Е.1 – ТГ кривые горения ООУ с добавкой соломы (составлено автором)

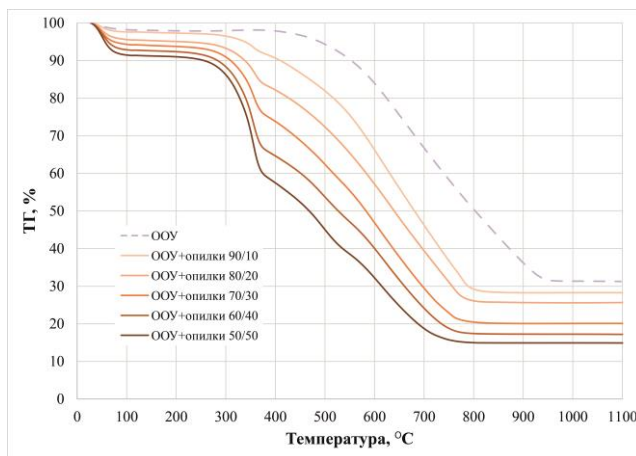


Рисунок Е.2 – ТГ кривые горения ООУ с добавкой опилок (составлено автором)

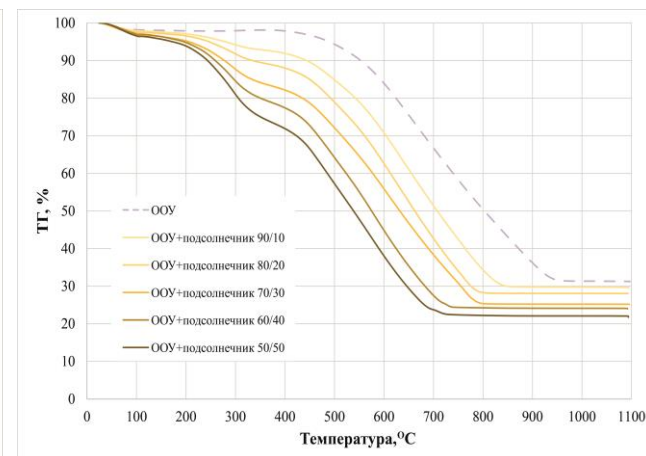


Рисунок Е.3 – ТГ кривые горения ООУ с добавкой подсолнечника (составлено автором)

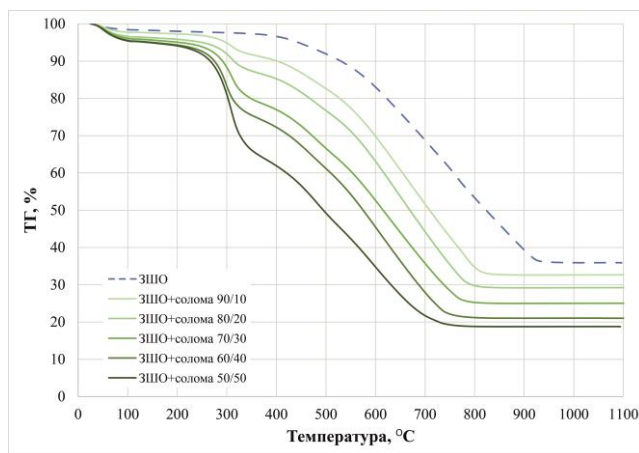


Рисунок Е.4 – ТГ кривые горения ЗШО с добавкой соломы (составлено автором)

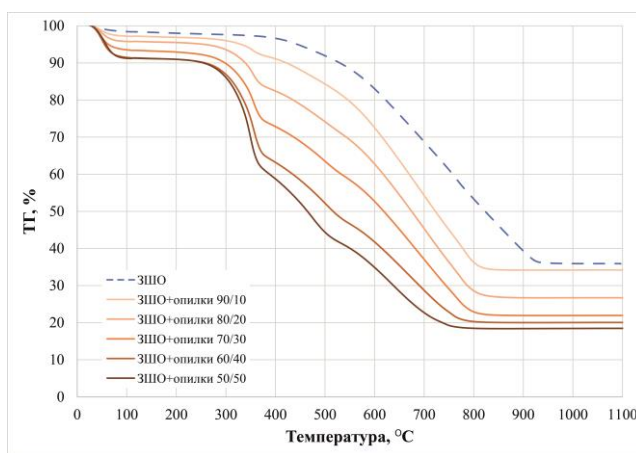


Рисунок Е.5 – ТГ кривые горения ЗШО с добавкой опилок (составлено автором)

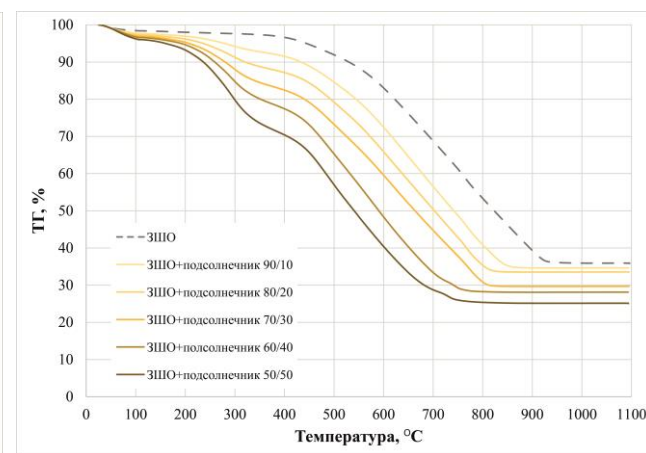


Рисунок Е.6 – ТГ кривые горения ЗШО с добавкой подсолнечника (составлено автором)

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Удельные выбросы NO_x и SO_2 при сжигании топливных смесей

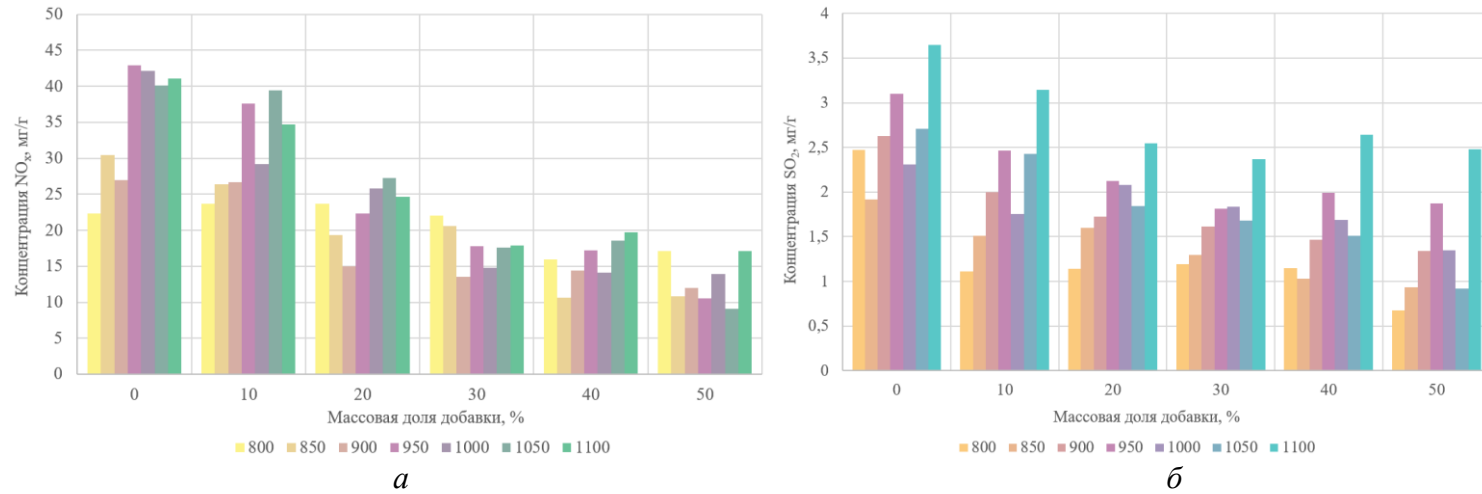


Рисунок Ж.1 – Изменение удельных выбросов NO_x (а) и SO_2 (б) при сжигании смесей ООУ+солома (составлено автором)

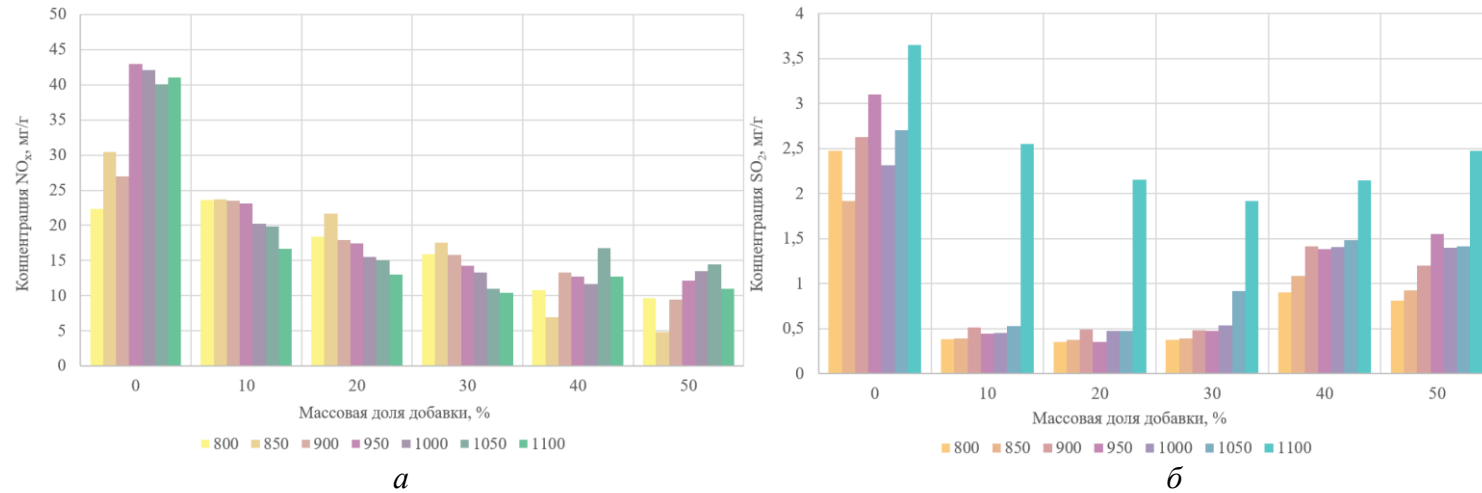
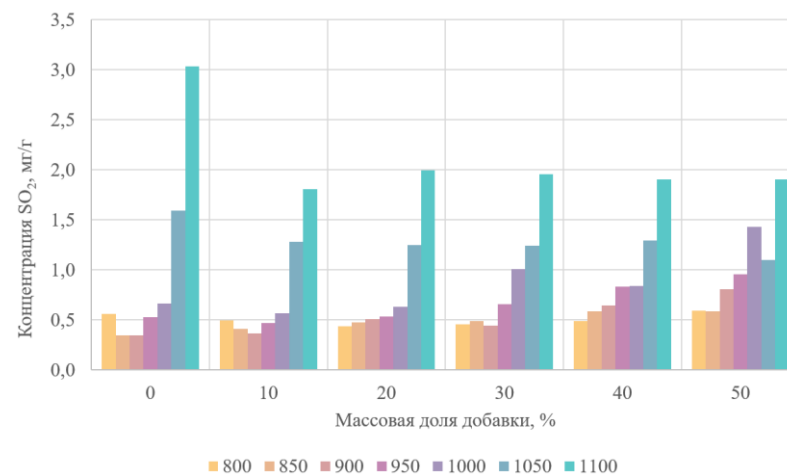
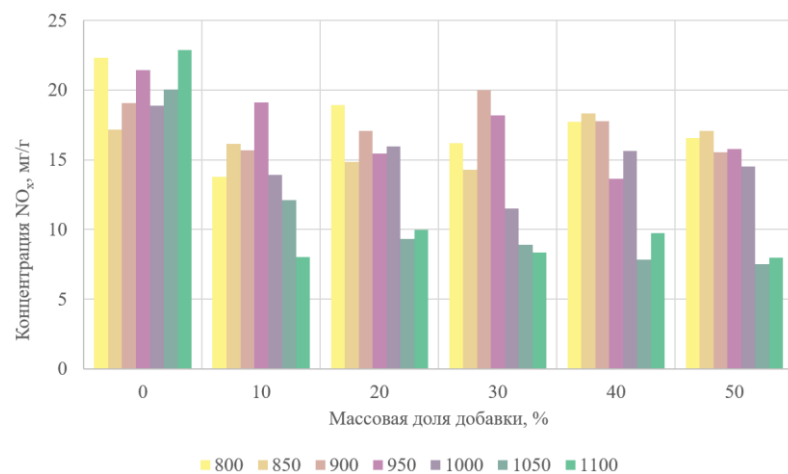


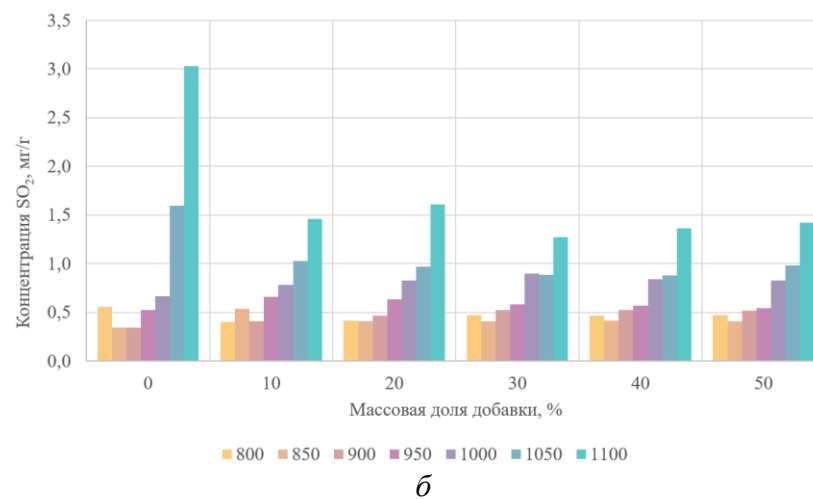
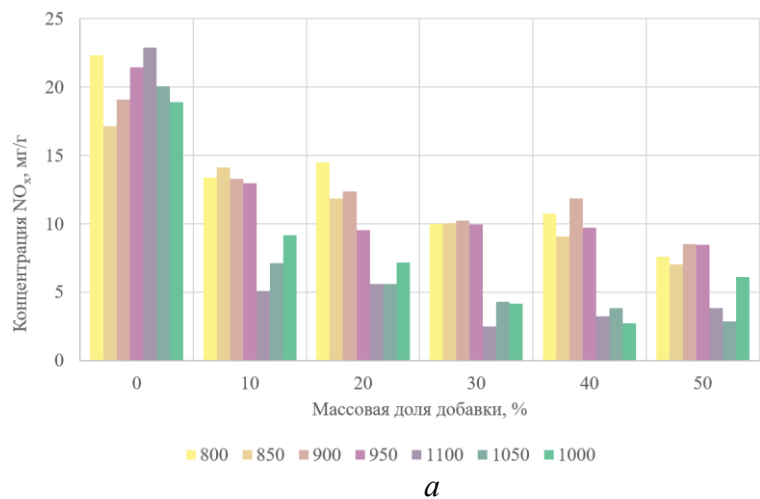
Рисунок Ж.2 – Изменение удельных выбросов NO_x (а) и SO_2 (б) при сжигании смесей ООУ+опилки (составлено автором)



а

б

Рисунок Ж.3 – Изменение удельных выбросов NO_x (*а*) и SO₂ (*б*) при сжигании смесей ЗШО+солома (составлено автором)



а

б

Рисунок Ж.4 – Изменение удельных выбросов NO_x (*а*) и SO₂ (*б*) при сжигании смесей ЗШО+опилки (составлено автором)