

ОТХОДЫ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ И НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ.

Часть 3. ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОТХОДАХ ДОБЫЧИ, ПЕРЕРАБОТКИ И СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ

Т.О. Гущина¹, С.А. Силютин², Е.Е. Соколовская¹, С.А. Эпштейн¹

¹ НИТУ «МИСиС», Москва, Россия, e-mail: apshstein@yandex.ru

² АО «СУЭК», Москва, Россия

Аннотация: Показано, что в Российской Федерации нормативной основой оценки влияния отходов добычи, переработки и сжигания углей на окружающую среду являются Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления (СП 2.1.7.1386-03), в которых для предварительной оценки опасности отходов используется ориентировочный водно-миграционный показатель (ОВМП). Отмечено, что порядок определения водорастворимых форм элементов в отходах добычи и переработки углей отсутствует в Российской Федерации, а применение существующих методов для характеристики отходов добычи, переработки и сжигания углей приводит к достаточно субъективным оценкам показателей их опасности и делает практически невозможным сопоставление с зарубежными аналогами. Проведены экспериментальные исследования по установлению оптимальных условий определения выхода водорастворимых форм макро- и микроэлементов отходов добычи, переработки и сжигания углей. Установлено, что оптимальным является метод экстрагирования водорастворимых форм веществ при соотношении твердой и жидкой фазы 1:50, за один цикл воздействия при комнатной температуре и постоянном перемешивании с фиксированной скоростью в течение 3-х часов. По результатам проведенных экспериментальных исследований представительных проб углей, отходов их добычи, обогащения и сжигания разработан национальный стандарт (ГОСТ Р), регламентирующий метод определения выхода водорастворимых форм веществ (далее — водорастворимые вещества) из лигнитов, бурых и каменных углей, антрацита, отходов их добычи и обогащения, а также из твердых отходов сжигания углей и материалов на их основе (далее — топливо, твердое минеральное топливо). Макро- и микроэлементный состав водорастворимых веществ определяют стандартными методами, установленными для анализа природных, сточных и очищенных сточных вод.

Ключевые слова: отходы, добыча и переработка углей, зола уноса, шлак, макро- и микроэлементы, воздействие на окружающую среду, водно-миграционный потенциал, водорастворимые формы, методы анализа.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 19-35-90117.

Для цитирования: Гущина Т. О., Силютин С. А., Соколовская Е. Е., Эпштейн С. А. Отходы добычи и переработки углей. Методические подходы к оценке их экологической безопасности и направлений использования. Часть 3. Обоснование и разработка методики определения содержания водорастворимых форм макро- и микроэлементов в отходах добычи, переработки и сжигания углей // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 8. – С. 145–162. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-8-0-145-162.

Wastes from coal mining and processing. Methodological approaches to the assessment of their ecological safety and directions for use. Part 3. Development and validation of test procedure to determine macro- and micro-elements contents in coal mining, processing and combustion wastes

T.O. Gushchina¹, S.A. Silyutin², E.E. Sokolovskaya¹, S.A. Epshtein¹

¹ National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia, e-mail: epshtein@yandex.ru

² JSC Siberian Coal and Energy Company (SUEK), Moscow, Russia

Abstract: The regulatory framework for the assessment of the environmental impact of coal mining, processing and combustion waste in Russia are the Sanitary Regulations on Classification of Toxic Production and Consumption Waste Hazard (SP 2.1.7.1386-03) using the Tentative Water Migration Index (TWMI) as a preliminary estimate. There is no procedure to determine water-soluble elements in coal mining and processing waste in Russia, and the current coal mining, processing and combustion waste tests offer subjective estimation of hazards, which makes it impossible to compare the results of the analysis with the ones of test procedures used overseas. The experimental studies determine the optimized test conditions for water-soluble macro- and micro-elements contents in coal mining, processing and combustion wastes. It is found that the best method is extracting water-soluble matters at a solid to liquid ratio of 1:50 in single cycle at room temperature and with constant stirring at a uniform rate for 3 hours. On the basis of the experimental studies of representative coals, as well as coal mining, processing and combustion waste samples, the national standard (GOST R) has been developed. This standard specifies the method for determining the yield of water-soluble matters from lignite, bituminous coal, anthracite, their mining and processing wastes, as well as from solid waste after combustion of coal and associated products (solid mineral fuel). The macro- and micro-element contents of water-soluble matters are estimated using the standard methods set for the analysis of natural, effluent and treated wastewaters.

Key words: waste, coal mining and processing, fly ash, slag, macro- and micro-elements, environmental impact, water migration potential, water-soluble forms of elements, analytical methods.

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, Grant No. 19-35-90117.

For citation: Gushchina T. O., Silyutin S. A., Sokolovskaya E. E., Epshtein S. A. Wastes from coal mining and processing. Methodological approaches to the assessment of their ecological safety and directions for use. Part 3. Development and validation of test procedure to determine macro- and micro-elements contents in coal mining, processing and combustion wastes. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2020;(8):145-162. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-8-0-145-162.

Введение

Твердые отходы добычи, переработки и сжигания угля содержат в своем составе макро- и микроэлементы, которые в зависимости от формы нахождения могут под воздействием внешних факторов переходить в поверхностные и подземные воды в виде растворимых соединений.

В работах [1] и [2] отмечено, что определение мобильности макро- и микроэлементов в составе отходов добычи и переработки углей является важным элементом оценки воздействия на окружающую среду при их размещении и вторичном использовании. При этом оценку воздействия на окружающую среду отходов добычи, переработки и сжигания углей проводят по тем элементам, которые определены в разных странах как токсичные или потенциально опасные [3], в их числе мышьяк, ртуть, сера, фтор, селен, бериллий, кадмий и др.

В Российской Федерации нормативной основой оценки влияния отходов добычи, переработки и сжигания углей на окружающую среду являются Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления (СП 2.1.7.1386-03), в которых для предварительной оценки водно-миграционной опасности отходов используется ориентировочный водно-миграционный показатель (ОВМП).

В [4–6] отмечено, что порядок определения водорастворимых форм элементов в отходах добычи и переработки углей отсутствует в Российской Федерации, а применение существующих методов для характеристики отходов добычи, переработки и сжигания углей приводит к достаточно субъективным оценкам показателей их опасности и делает практически невозможным сопоставление с зарубежными аналогами.

Основными задачами исследования отходов добычи и переработки углей являются:

- максимально полный анализ качественного и количественного состава отходов;
- выделение наиболее важных, существенных компонентов отходов, определяющих их токсичность;
- предварительный оценочный прогноз возможности и наиболее вероятных путей негативного воздействия отходов на окружающую среду и человека;
- исследование возможности извлечения ценных компонентов и проектирование технологических схем переработки отходов для дальнейшего их использования.

В Российской Федерации, как правило, оценивают валовое содержание макро- и микроэлементов в отходах. Однако хорошо известно, что загрязнения вод определяются мобильными формами элементов, так называемыми водорастворимыми и подвижными. Результаты обзора зарубежных методов оценки «вымываемости» элементов, подробно рассмотренные в [1], показали хорошую информативность методик, основанных на однократной экстракции водой проб отходов добычи, переработки и сжигания углей [7–9].

В настоящее время в Российской Федерации не существует нормативно-методических документов, регламентирующих определение как валового содержания макро- и микроэлементов (в том числе ценных и потенциально опасных), так и их водорастворимых форм во вскрышных породах и в отходах переработки и сжигания углей. В связи с этим целью данного исследования является разработка отечественной методики для определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов в отходах добычи, переработки и сжигания углей.

Актуальные нормативные документы, регламентирующие определение водорастворимых форм элементов в твердых отходах

В основе разработанной методики определения водорастворимых форм макро- и микроэлементов твердых отходов добычи, переработки и сжигания

углей лежит метод, основанный на обработке исследуемой пробы водой при постоянном перемешивании в течение определенного времени с последующим отделением полученного раствора фильтрацией и определения в нем общего выхода водорастворимых солей и содержания в них ряда потенциально опасных элементов. Полученные результаты

Таблица 1

Сводная таблица ГОСТов и методик для определения содержания водорастворимых форм различных элементов
Cumulative sheet of state standards and procedures for determining water-soluble elements

Название методики	Объект исследования	Определяемый элемент	Метод определения
1	2	3	4
ГОСТ 26426-85 Почвы. Методы определения иона сульфата в водной вытяжке	почва	сульфат-ион	гравиметрический
ГОСТ 26427-85 Почвы. Метод определения натрия и калия в водной вытяжке	почва	натрий и калий	пламенно-фотометрический
ГОСТ 26425-85 Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке	почва	хлорид-ион	титрометрический
ГОСТ 26424-85 Почвы. Метод определения ионов карбоната и бикарбоната в водной вытяжке	почва	ионы карбоната и бикарбоната	титрометрический
ГОСТ 26428-85 Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке	почва	кальций и магний	титрометрический
ГОСТ 27753.8-88 Грунты тепличные. Метод определения аммонийного азота	тепличные грунты	азот аммонийный	фотометрический
ГОСТ 27753.9-88 Грунты тепличные. Методы определения водорастворимых кальция и магния	тепличные грунты	кальций и магний	титрометрический
ГОСТ 21216-2014 Сырье глинистое. Метод определения хлор-ионов в водной вытяжке	глинистое сырье	хлорид-ион	титрометрический
ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.53-08 (ФР.1.31.2009.05755) Количественный химический анализ почв Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм сульфат-ионов в почвах, илах, донных отложениях, отходах производства и потребления гравиметрическим методом	почвы, илы, донные отложения, отходы производства и потребления	выход растворимых в воде веществ	гравиметрический

сравнивают с содержанием элементов в исходных пробах для оценки доли эмиссии этих элементов в водные экстракты.

Условия извлечения потенциально опасных микроэлементов были выбраны на основании предварительных исследований их влияния на выход водорастворимых веществ. В первую очередь были проанализированы различные ГОСТы, нормативные документы и методики для почв, грунтов, цемента, осадков и т.д. (табл. 1).

Анализ этих документов показывает, что в большинстве случаев методики характеризуются примерно идентичным ходом приготовления водных вытяжек. В зависимости от вида сырья чаще всего проводят следующие операции: пробу массой $30 \pm 0,1$ г или $15 \pm 0,1$ г помещают в технологические емкости или конические колбы, приливают по 150 см^3 дистиллированной воды (отношение твердого отхода к воде — Т:Ж соответственно равно 1:5 и 1:10) и перемешивают в течение определенного времени с помощью электромеханической мешалки или встряхивателя. Также в разного рода методиках допускается нагревание суспензий при различных температурах. После перемешивания или нагревания измеряют рН суспензий, фильтруют их через бумажные фильтры и по окончании фильтрования фильтраты перемешивают и используют для анализа.

Для определения выхода всех водорастворимых веществ из отходов разного происхождения используют ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.32-02 «Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания сухого и прокаленного остатка в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом». В отличие от методов извлечения подвижных элементов (табл. 1) эта методика регламентирует

соотношение Т:Ж около 1:5 и перемешивание в течение 6 ч.

Эта методика имеет ряд недостатков в определении выхода водорастворимых веществ из твердых отходов, имеющих разную влажность. Предлагаются два метода: для отходов с влажностью более 90% и менее 90%. В первом случае (влажность более 90%) определяют выход сухого вещества после фильтрования исходного обводненного отхода путем выпаривания полученного фильтрата. Полученный результат будет существенно зависеть как от природы исследуемого отхода, так и от времени нахождения его в обводненном состоянии до испытаний. В этом случае ни о каком сравнении содержания водорастворимых веществ в различных отходах говорить не приходится, что делает невозможным достоверную оценку их максимально возможного воздействия на окружающую среду.

Для отходов с влажностью менее 90% ситуация еще неопределеннее. К исследуемому отходу предлагается прибавить такое количество воды, которое доведет влажность его до значения 90%. Если исходная влажность отхода составляет 1–5%, то при взаимодействии 100 г пробы с 500 г воды можно говорить о приблизительном соотношении Т:Ж, равном 1:5, и об оценке перехода веществ в водорастворимую форму при воздействии воды в течение 6 ч. При этом, конечно, нет уверенности, что извлекаются все водорастворимые вещества из твердого обводненного отхода. Если же влажность пробы составляет около 90%, то строго оценить переход веществ из твердого в жидкое состояние при указанном воздействии также невозможно.

Во-первых, непонятно сколько до этого продукт находился в обводненном состоянии, когда процессы растворения шли неопределенное время. Время воз-

действия в лаборатории (6 ч) только вносит ошибку в оценку выхода сухого остатка.

Во-вторых, здесь нельзя говорить о соотношении Т:Ж = 1:5, так как при разной влажности проб это соотношение будет различным при добавлении воды до объема 500 см³. Сравнение степени опасности различных отходов при такой методике определения невозможно, так как нет строго оговоренных условий для исходного отхода, поступившего на испытания. Общая величина сухого остатка фильтрата обводненного отхода не может служить оценкой его потенциальной опасности для окружающей среды. Необходимо добавить также, что по тем же причинам эта методика не может быть использована для решения вопроса о переходе отдельных элементов в водорастворимую форму для оценки их водно-миграционного потенциала.

Анализ зарубежных и отечественных документов, регламентирующих определение «вымываемости» элементов из отходов добычи, переработки и сжигания углей [10–12] дает основание полагать, что использование для их водной экстракции соотношения Т:Ж = 1:50 может нивелировать неопределенность условий измерений для разных видов отходов и обеспечит полноту извлечения водорастворимых форм разных элементов.

Экспериментальная часть

При определении водорастворимых форм элементов из различного вида сырья, согласно отечественным и зарубежным инструкциям, допускается пропорциональное изменение массы пробы и объема дистиллированной воды при сохранении отношения между ними 1:5. Именно поэтому на первом этапе в основу метода определения водорастворимых форм потенциально опасных эле-

ментов твердых отходов добычи и переработки углей нами были положены следующие условия.

Влияние условий экстракции на выход водорастворимых веществ из отходов добычи, переработки и сжигания углей

Опыт № 1. Для эксперимента были взяты две пробы золошлаковых отходов разных ТЭЦ, сжигающих бурые угли Канско-Ачинского бассейна. По 10±0,1 г пробы помещали в стаканы вместимостью 150 см³ и заливали деионизированной водой в объеме 50 см³. Затем смеси выдерживали 3 ч на водяной бане при температуре 30 °С, помешивая стеклянной палочкой через каждые 30 мин. Далее стакан с содержимым остужали и измеряли показатель кислотности (рН) раствора. Раствор сливали декантацией на фильтр «синяя лента» и фильтровали через воронку; полученный раствор выпаривали в чашке на водяной бане. Остаток в стакане заливали вновь 50-ю см³ деионизированной воды и оставляли на 17–18 ч.

По истечении этого времени залившую пробу вновь ставили на водяную баню при 30 °С, увеличив время до 5 ч, также помешивали палочкой через каждые 30 мин. Далее аналогичным образом смесь остужали, измеряли рН раствора и фильтровали через ту же самую воронку и фильтр «синяя лента». Полученный раствор выпаривали на водяной бане в той же чашке, где находился остаток после первой обработки пробы. Эксперимент повторяли в течение 5 дней по вышеописанной схеме.

После каждого выпаривания определяли выход водорастворимых форм веществ (прирост массы остатка в чашке).

Результаты всего эксперимента (после 6 циклов фильтрации и выпаривания) показаны в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

Таблица 2

Сводные данные результатов эксперимента по выходу водорастворимых веществ в условиях длительных выдержек без нагрева и перемешивания с последующими выдержками с нагревом при 30 °С и перемешиванием в течение фиксированного времени (6 циклов)

Summarized test data on yield of water-soluble matters under long conditioning without heating and stirring with subsequent heating at 30°C and stirring for fixed time (6 cycles)

№ пробы	№ цикла	pH раст-вора после фильт-раций	Время ста-тического воздействия воды на про-бу, мин	Время динамического и тем-пературного воздействия на пробу, мин	Прирост массы оста-тка после каждого вы-паривания, г	Суммар-ная мас-са сухого остатка, г	Массовая доля всего остатка от массы ис-ходной наве-ски отхода, %
№ 1	1	8–9	–	180	0,0843	0,5206	5,20
	2		1070	300	0,1283		
	3		1120	300	0,1269		
	4		1145	300	0,1026		
	5		1105	300	0,0421		
	6		5450	300	0,0364		
№ 2	1	10–11	–	180	0,0231	0,1491	1,49
	2		1070	300	0,0357		
	3		1120	300	0,0304		
	4		1145	300	0,0262		
	5		1105	300	0,0181		
	6		5450	300	0,0156		

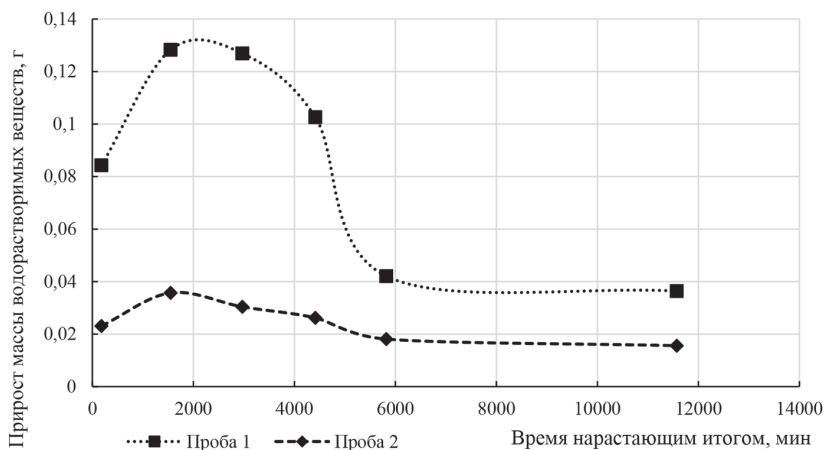


Рис. 1. Зависимость прироста массы сухого остатка от суммарного времени статического и динамического воздействия. Время — нарастающим итогом

Fig. 1. Relationship of dry residue weight gain and total time of static and dynamic effects. Time — progressive total

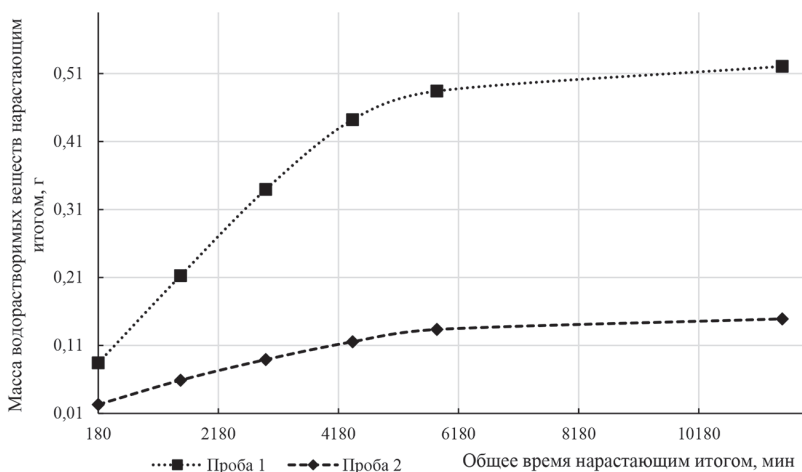


Рис. 2. Изменение массы водорастворимых веществ нарастающим итогом от суммарного времени экстракций в динамике и статике нарастающим итогом

Fig. 2. Progressive total variation in mass of water-soluble matters as function of progressive total time of extractions in statics and dynamics

На графике (рис. 1) хорошо прослеживается характер затухания прироста водорастворимых веществ в зависимости от суммарного времени воздействия статической и динамической обработок проб. Также можно проследить зависимость выхода водорастворимых веществ нарастающим итогом от увеличения времени воздействия нарастающим итогом (рис. 2). Рис. 1, 2 со всей очевидностью иллюстрируют тот факт, что при воздействии воды на навески исследуемых отходов во времени наступает момент, когда дальнейшее увеличение времени воздействия не приводит к увеличению выхода водорастворимых веществ. Это говорит о том, что существует некая конечная величина водорастворимых веществ, которые возможно вымыть из твердых отходов вне зависимости от времени и условий воздействия на них воды.

По результатам опыта № 1 очевидно, что предложенный порядок работы с длительными периодами воздействия воды на пробы мало влияет на результат растворимости, но увеличивает продолжительность эксперимента. Следова-

тельно, на следующем этапе отработки методики было решено повысить температуру нагрева проб до 70 °С, но уменьшить время динамического воздействия на пробу.

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

Раствор пробы № 2 сливали декантацией на фильтр «синяя лента» и фильтровали через воронку, а полученный фильтрат выпаривали в чашке на водяной бане. Проба № 1 во время нагревания превратилась в коллоид, и дальнейшее фильтрование ее раствора было невозможно. Поэтому было решено дать раствору с пробой отстояться некоторое время. Из-за длительного отстаивания пробы № 1 не удалось получить значение выхода сухого остатка после

Таблица 3

Сводные данные результатов эксперимента по выходу водорастворимых веществ в условиях длительных выдержек без нагрева и перемешивания с последующими выдержками с нагревом при 70 °С и перемешиванием в течение фиксированного времени (4 цикла)

Summarized test data on yield of water-soluble matters under long conditioning without heating and stirring with subsequent heating at 70°C and stirring for fixed time (4 cycles)

№ пробы	№ цикла	pH раствора после фильтраций	Время статического воздействия, мин	Время динамического и температурного воздействия на пробу, мин	Прирост сухого остатка после каждого этапа эксперимента, г	Суммарная масса сухого остатка, г	Массовая доля всего остатка от массы исходной навески отхода, %
№ 1	1	8–9	–	60	–	0,7199	7,20
	2		1380	60	0,1985		
	3		1315	60	0,3043		
	4		5730	60	0,2171		
№ 2	1	10–11	–	60	0,0354	0,1402	1,40
	2		1290	60	0,0464		
	3		1315	60	0,0342		
	4		5730	60	0,0242		

первого цикла. Поэтому было принято решение сделать фильтрацию раствора данной пробы на установке для фильтрования под вакуумом через плотный фильтр. При фильтровании осадок из

стакана промывали примерно 5 см³ горячей ($t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) деионизированной воды. Затем фильтр вместе с пробой помещали обратно в стакан. Твердый остаток переносили в емкость и вновь зали-

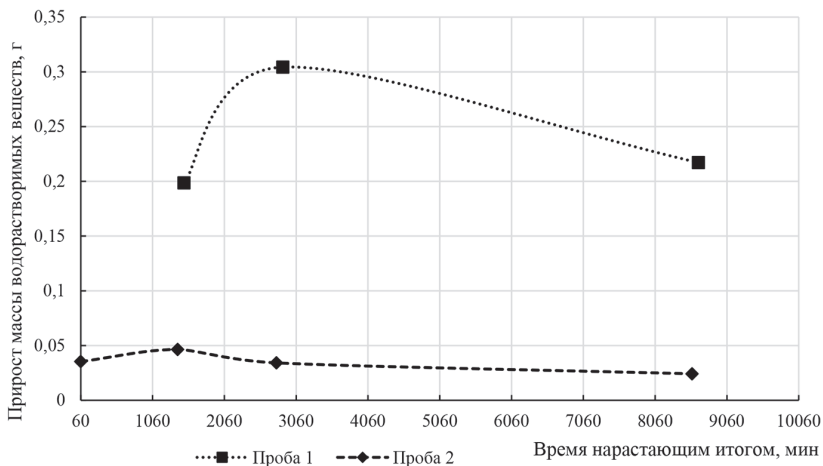


Рис. 3. Зависимость прироста массы сухого остатка от суммарного времени статического и динамического воздействия. Время — нарастающим итогом

Fig. 3. Relationship of dry residue weight gain and total time of static and dynamic effects. Time — progressive total

вали 50 см³ деионизированной воды и оставляли на 20–23 ч. По истечении этого времени смесь вновь ставили на водяную баню при 70 °С на 1 ч, также помешивая палочкой через каждые 20 мин. Далее аналогичным образом смесь остужали, измеряли рН раствора и фильтровали:

- пробу № 1 на установке для фильтрации под вакуумом через плотный фильтр, повторяя все те же ранее проведенные процедуры;
- пробу № 2 через ту же самую воронку и фильтр «синяя лента».

Полученный раствор выпаривали на водяной бане в той же чашке, где находился остаток после первой обработки пробы. Эксперимент проходил в течение 4 дней.

После каждого выпаривания определяли выход водорастворимых форм веществ (прирост массы остатка в чашке). Результаты всего эксперимента (после 4-х раз фильтрации и выпаривания) показаны в табл. 3 и на рис. 3.

График (рис. 3) показывает, что прирост массы выхода водорастворимых веществ двух различных проб резко увеличился после второго цикла. Наиболее четко это прослеживается на пробе № 1, которая, как говорилось выше, после первой экстракции превратилась в коллоид. Затем прирост водорастворимых веществ стал уменьшаться. Данный порядок получения водных вытяжек при температуре 70 °С и взаимодействии пробы с водой в течение часа с фиксированным временем перемешивания был признан неудачным. При повышении температуры от 30 °С до 70 °С проба при нагревании превращалась в сплошную густую массу (коллоид), что существенно препятствовало процедурам фильтрации, выпаривания, и заметно влияло на результаты эксперимента.

Исходя из полученных результатов опыта № 1 и опыта № 2, было решено

отказаться от процедуры температурного воздействия на пробы и изменить условия эксперимента.

Следующий эксперимент заключался в обработке исследуемой пробы деионизированной водой комнатной температуры при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение определенного времени.

Опыт № 3. Этот эксперимент состоял из следующих операций. В химическом стакане объемом 150 см³ взвешивали 10±0,1 г пробы. Затем добавляли 50 см³ деионизированной воды, стакан ставили на магнитную мешалку и перемешивали в течение 30 мин при постоянной фиксированной скорости. Полученную взвесь над твердой фазой сливали декантацией через воронку на фильтр «синяя лента» и фильтровали в выпарительную чашку. Полученный фильтрат выпаривали на водяной бане. Чашку с выпаренным остатком ставили в сушильный шкаф при 105 °С и высушивали до получения постоянной массы, достигнутое значение массы сухого остатка записывали. Твердую фазу в стаканах заливали вновь 50 см³ деионизированной воды и ставили на магнитную мешалку на 30 мин. После второго цикла перемешивания пробу вновь фильтровали в ту же самую выпарительную чашку, где находился остаток после первого цикла обработки пробы. Далее производили последовательно те же операции выпаривания, сушки и взвешивания остатка, а твердый остаток в стакане заливали опять 50 см³ деионизированной воды. Всего было проведено 10 циклов обработки твердой фазы 50 см³ воды, перемешивания по 30 мин, фильтрации, выпаривания и сушки остатка в чашке. Эксперимент проходил в течение 4 рабочих дней. Примечание: в каждом последующем цикле твердый остаток пробы не заливали водой, пока содержимое в чашке не выпарится до-

Таблица 4

Сводные данные результатов эксперимента (опыт 3) по определению выхода водорастворимых веществ при фиксированном перемешивании и соотношении Т: Ж = 1:5 (10 циклов)

Summarized test (No. 3) data on yield of water-soluble matters with uniform stirring at S:L ratio of 1:5 (10 cycles)

№ экстракции	Время динамического воздействия на пробу, мин	Проба 1	Проба 2
		Прирост сухого остатка после каждого этапа эксперимента, г	
0		0	0
1	30	0,1501	0,0859
2	30	0,1387	0,049
3	30	0,1061	0,0376
4	30	0,1192	0,033
5	30	0,0711	0,0314
6	30	0,0785	0,0199
7	30	0,1052	0,0199
8	30	0,0235	0,0157
9	30	0,0409	0,0207
10	30	0,0223	0,0141
Суммарная масса сухого остатка, г		0,8556	0,3272
Массовая доля всего остатка от массы исходной навески отхода, %		8,6	3,3

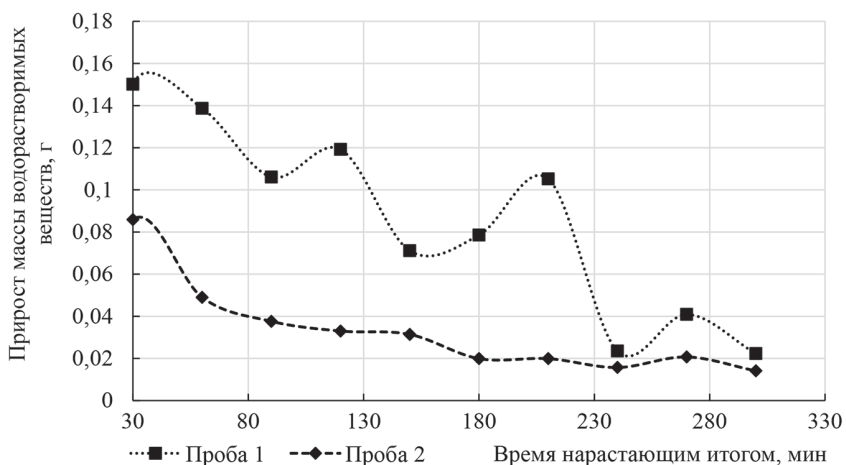


Рис. 4. Зависимость прироста массы сухого остатка от суммарного времени динамического воздействия пробы при фиксированном перемешивании и соотношении Т: Ж, равное 1:5. Время — нарастающим итогом

Fig. 4. Relationship of dry residue weight gain and total time of static and dynamic effects on sample in uniform stirring at S:L ratio of 1:5. Time — progressive total

суха, чтобы избежать дополнительного (более 30 мин) статического воздействия воды на пробу во время ожидания ее выпаривания.

Подобно ранее проведенным экспериментам, после каждого выпаривания определяли выход водорастворимых форм веществ (прирост массы остатка в чашке). Результаты эксперимента в течение 10 циклов показаны в табл. 4 и на рис. 4.

Из представленного графика (рис. 4) хорошо прослеживается зависимость результата каждой экстракции от длительности перемешивания пробы. В заданном соотношении Т:Ж, в условиях комнатной температуры и при постоянной фиксированной скорости перемешивания проб в воде прирост массы водорастворимых веществ значительно уменьшается и стремится к стабильному значению.

Результаты определения выхода водорастворимых веществ иногда получались необъяснимо завышенными. Так как в дни проведения эксперимента имели место резкие скачки характеристик микроклимата в лабораторном помещении, то, возможно, это и влияло на результаты определения. Особенно существенное влияние имела влажность атмосферного воздуха. При гигроскопичности получаемого сухого остатка влажность могла искажать результаты. Это обстоятельство необходимо учитывать в работе.

В отличие от прошлых двух опытов (опыт № 1, опыт № 2), результаты, полученные в эксперименте № 3 позволяют сделать вывод, что температурное воздействие на пробы не увеличивает выход водорастворимых веществ, а только увеличивает время эксперимента. Например, для пробы № 1, выход массы сухого остатка из фильтрата после обработки навески пробы водой от массы исходной навески отхода составил:

в опыте № 1	—	5,2%;
в опыте № 2	—	7,2%;
в опыте № 3	—	8,6%.

Кроме того, для определенного вида проб при нагревании происходят процессы, которые искажают результаты испытания, т.к. образуется коллоид, способный удерживать некоторые вещества, что препятствует их переходу в раствор.

Следовательно, при учете всех тонкостей эксперимента № 3, предлагаемая схема исследования дает более достоверные результаты и реальные возможности выполнения процесса. Однако выбранное соотношение масс пробы и воды не дает уверенности в том, что достигается полное извлечение водорастворимых веществ из пробы отхода.

Влияние соотношения твердой и жидкой фазы на выход водорастворимых веществ

Учитывая результаты опыта № 3, был поставлен еще один опыт. В нем решался вопрос об изменении соотношения Т:Ж в сторону увеличения жидкой фазы, а также об уточнении времени перемешивания пробы на магнитной мешалке. Если еще раз проанализировать табл. 4 и рис. 4, можно сделать вывод, что выход водорастворимых веществ примерно после 3 ч экстракции становится практически постоянным и дальнейшее растворение происходит слабее или вообще не происходит.

В подобных методиках по определению выхода водорастворимых веществ из твердых природных материалов (табл. 1), приведенных в большом количестве стандартов, методических указаний, документах ПНД Ф, время взаимодействия твердой и жидкой фазы варьируется в широких пределах.

Опыт № 4. Для этого опыта при использовании тех же проб, что и в предыдущих экспериментах, были вы-

Таблица 5

Сводные данные результатов эксперимента по определению выхода водорастворимых веществ при фиксированном перемешивании и соотношении Т:Ж, равное 1:50

Summarized test (No. 3) data on yield of water-soluble matters with uniform stirring at S:L ratio of 1:50

№ цикла	Время динамического воздействия на пробу, мин	Проба № 1	Проба № 2
		Прирост сухого остатка после каждого этапа эксперимента, г	
1	180	0,8905	0,277
2	180	0,3382	0,1997
3	180	0,2976	0,0871

браны следующие условия испытаний. Навеску пробы массой 10 ± 1 г заливали 500 см^3 деионизированной воды в химическом стакане объемом 800 см^3 . Стакан устанавливали на магнитную мешалку и перемешивали в течение 3 ч при постоянной скорости. Затем смесь фильтровали на установке для фильтрации под вакуумом через плотный фильтр. Весь полученный раствор выпаривали в чашках, затем чашки после выпаривания ставили в сушильный шкаф при $105 \text{ }^\circ\text{C}$, сушили до постоянной массы,

записывали массу полученного сухого остатка. После этого фильтр с твердым остатком переносили в стакан, заливали вновь 500 см^3 деионизированной воды, стакан устанавливали на магнитную мешалку и перемешивали в течение 3 ч при постоянной фиксированной скорости. По истечении 3 ч смесь вновь фильтровали на установке для фильтрации под вакуумом через плотный фильтр, а полученный раствор в колбе выпаривали в новых чистых чашках. Далее чашки после выпаривания ставили в су-

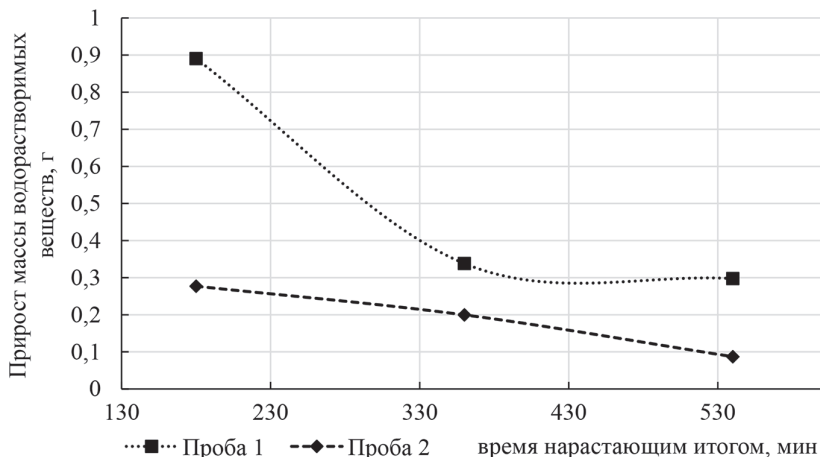


Рис. 5. Зависимость прироста массы сухого остатка от суммарного времени динамического воздействия пробы при фиксированном перемешивании и соотношении Т:Ж, равное 1:50. Время — нарастающим итогом эксперимента

Fig. 5. Relationship of dry residue weight gain and total time of static and dynamic effects on sample in uniform stirring at S:L ratio of 1:50. Time — progressive total

шильный шкаф при 105 °С, сушили до постоянной массы, записывали массу сухого остатка. Было проведено 3 таких цикла перемешивания по 3 ч, выпаривания и сушки. Сам эксперимент проводился в течение 6 рабочих дней.

Как и ранее, после каждого цикла определяли выход водорастворимых форм веществ (прирост массы остатка в чашке). Результаты эксперимента представлены в табл. 5 и на рис. 5.

Из представленного графика (рис. 5) четко видно, что после первой экстракции выход водорастворимых обеих проб был максимальный. Затем с последующими перемешиваниями прирост выхода водорастворимых веществ стал постепенно снижаться. Дальнейшее экстрагирование одного и того же остатка (после третьего перемешивания) решили не производить ввиду того, что дальнейшее растворение остатка практически не происходило. Предполагается, что максимальное возможное растворение происходит при первом перемешивании проб в течение 3 ч.

Сравнивая две последние методики (опыт № 3, опыт № 4), а именно при соотношении Т:Ж, равном 1:5 и 1:50, совершенно очевидно, что увеличение отношения Т:Ж приводит к увеличению выхода водорастворимых веществ. Очевидно, что общий выход сухого остатка при соотношении Т:Ж, равном 1:5 (табл. 4), после девяти циклов экстрагирования практически равен выходу сухого остатка после одного цикла экстрагирования при соотношении Т:Ж, равном 1:50 (табл. 5).

Результаты определения выхода водорастворимых веществ во всех проведенных экспериментах сведены в табл. 6.

Из табл. 6 видно, что оптимальным является метод экстрагирования водорастворимых форм веществ при соотношении твердой и жидкой фазы 1:50, за один цикл воздействия при комнатной температуре и постоянном перемешивании с фиксированной скоростью в течение 3 ч.

На основании проведенных исследований на представительных пробах

Таблица 6

Сводные результаты выхода водорастворимых веществ испытуемых проб всех проведенных экспериментов
Summary data on water-soluble matter yield from all samples in all tests

№ пробы	Массовая доля всего остатка от массы исходной навески отхода при соотношении Т:Ж (%)			
	Опыт № 1 1:5 ¹	Опыт № 2 1:5 ²	Опыт № 3 1:5 ³	Опыт № 4 1:50 ⁴
№ 1	5,2	7,2	8,6	8,9
№ 2	1,5	1,4	3,3	2,8

Примечание: ¹ — выход водорастворимых после шести циклов при условии нагревания проб при t = 30 °С. Один цикл состоял из 17–18 ч взаимодействия воды с пробой и при периодическом перемешивании в течение 3–5 ч.

² — выход водорастворимых после четырех циклов при условии нагревания проб при t = 70 °С. Один цикл состоял из 20–24 ч взаимодействия воды с пробой и при периодическом перемешивании в течение часа.

³ — выход водорастворимых в условиях определения при комнатной температуре, с фиксированным перемешиванием после 9 циклов экстрагирования водой.

⁴ — выход водорастворимых в условиях определения при комнатной температуре, с фиксированным перемешиванием после 1-го цикла экстрагирования водой.

углей, а также отходов добычи, обогащения и сжигания углей разных месторождений был разработан национальный стандарт (ГОСТ Р) «Топливо твердое минеральное. Определение выхода и состава водорастворимых форм веществ». Этот стандарт устанавливает метод определения выхода водорастворимых форм веществ (далее — водорастворимые вещества) из лигнитов, бурых и каменных углей, антрацита, отходов их добычи и обогащения, а также из твердых отходов сжигания углей и материалов на их основе (далее — топливо, твердое минеральное топливо). Макро- и микроэлементный состав водорастворимых веществ определяют стандартными методами, установленными для анализа природных, сточных и очищенных сточных вод.

Определение выхода водорастворимых веществ основано на обработке навески пробы водой при соотношении твердой фазы к жидкой, равном 1:50 по массе. Полученный раствор отделяют от твердой фазы центрифугированием с последующим фильтрованием фугата через плотный фильтр. Аликвоту, отобранную от полученного фильтрата, упаривают, получая сухой остаток. Выход водорастворимых веществ из топлива определяют гравиметрическим методом исходя из массы сухого остатка, которую пересчитывают на объем воды, взятой для обработки навески топлива, и выражают в процентах от массы навески или в граммах на тонну топлива (г/т, то же что мкг/г, ppm).

Оставшуюся часть фильтрата используют для определения элементного состава водорастворимых веществ. Микроэлементы, содержащиеся в растворах в концентрациях ниже порога чувствительности применяемых методов, определяют из сухого остатка, полученного после выпаривания. Для этого сухой остаток обрабатывают неболь-

шим количеством раствора разбавленной азотной кислоты. Концентрация элементов в таком растворе повышается за счет уменьшения объема раствора, что делает возможным их определение. В последующих расчетах учитывают кратность концентрирования раствора.

Содержание элементов, входящих в состав водорастворимых веществ, выражают в микрограммах на 1 г топлива или в миллиграммах на 1 дм³ раствора, полученного при обработке навески топлива водой в соотношении 1:50.

Разработанный стандарт в настоящее время готовится к изданию, а внедрение его в практику работы испытательных лабораторий планируется в ближайшее время.

Заключение

1. В Российской Федерации нормативной основой оценки влияния отходов добычи, переработки и сжигания углей на окружающую среду являются Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления (СП 2.1.7.1386-03), в которых для предварительной оценки водно-миграционной опасности отходов используется ориентировочный водно-миграционный показатель (ОВМП). Показано, что порядок определения водорастворимых форм элементов в отходах добычи и переработки углей отсутствует в Российской Федерации, а применение существующих методов, разработанных для других объектов, для характеристики отходов добычи, переработки и сжигания углей приводит к достаточно субъективным оценкам показателей их опасности и делает практически невозможным сопоставление с зарубежными аналогами.

2. Проведены экспериментальные исследования по определению оптимальных условий определения выхода водорастворимых форм веществ из отходов

добычи и сжигания углей. Показано, что оптимальным является метод экстрагирования водорастворимых форм веществ при соотношении твердой и жидкой фазы 1:50, за один цикл воздействия при комнатной температуре и постоянном перемешивании с фиксированной скоростью в течение 3 ч.

3. По результатам проведенных экспериментальных исследований представительных проб углей, отходов их добычи, обогащения и сжигания разработан национальный стандарт (ГОСТ Р), рег-

ламентирующий метод определения выхода водорастворимых форм веществ (далее — водорастворимые вещества) из лигнитов, бурых и каменных углей, антрацита, отходов их добычи и обогащения, а также из твердых отходов сжигания углей и материалов на их основе (далее — топливо, твердое минеральное топливо). Макро- и микроэлементный состав водорастворимых веществ определяют стандартными методами, установленными для анализа природных, сточных и очищенных сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

2. Finkelman R. B., Palmer C. A., Peipei Wang Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal // International Journal of Coal Geology. 2018. Vol. 185. DOI: 10.1016/j.coal.2017.09.005.

3. Шпирт М. Я., Артемьев В. Б., Силютин С. А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. — М.: Горное дело ООО «Киммерийский центр», 2013. — 432 с.

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

5. Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Нагайцева Н. В. Изучение распределения макро- и микроэлементов в отходах углеобогащения // Химия в интересах устойчивого развития. — 2016. — Т. 24. — № 6. — С. 761–767.

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

7. Tiwari M. K., Bajraia S., Dewangan U. K., Tamrakar R. K. Suitability of leaching test methods for fly ash and slag. A review // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. 2015. Vol. 8. No 4. Pp. 523–537. DOI: 10.1016/j.coal.2011.10.006.

8. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analytical Chemistry, 1979. Vol. 51. No 7. Pp. 844–851. DOI: 10.1021/ac50043a017.

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

10. Hesbach P., Burgers C., Greiner A., Hasett D.J., Heebink L. V., Beck M., Eick M., Daniels W.L. Inter-laboratory comparison of leaching methods. 2005 World of coal ash, Lexington. April 11 – 15, 2005. <http://www.flyash.info/2005/69hes.pdf>.

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

12. Фоменко Н. А., Никитина И. М., Гущина Т. О., Журавлев А. А., Созонова Т. С. Изменение состава водорастворимых веществ из золошлаковых отходов в присутствии бурого угля // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2018. – СБ 26. – С. 3 – 14. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-6-26-3-14. **МИАБ**

REFERENCES

1. Silyutin S.A., Epshtein S.A. Wastes from coal mining and processing. Methodological approaches to the assessment of their ecological safety and directions for use. Part 1. Characterization of solid wastes from coal mining and processing in foreign countries. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2020, no 4, pp. 5 – 19. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-4-0-5-19.

2. Finkelman R. B., Palmer C.A., Peipei Wang Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *International Journal of Coal Geology*. 2018. Vol. 185. DOI: 10.1016/j.coal.2017.09.005.

3. Shpirt M. Ya., Artem'ev V. B., Silyutin S.A. Ispol'zovanie tverdykh otkhodov dobychi i pererabotki ugley [Use of solid waste of coal mining and conversion], Moscow, Gornoe delo OOO «Kimmeriyskiy tsentr», 2013, 432 p.

4. Silyutin S.A., Epshtein S.A., Gushchina T. O. Wastes from coal mining and processing. Methodological approaches to the assessment of their ecological safety and directions for use. Part 2. Methods for the determination of mobile forms of macro- and microelements in the wastes of coal mining, processing and combustion. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2020, no 5, pp. 5 – 16. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-5-0-5-16.

5. Zhuravleva N. V., Potokina R. R., Ismagilov Z. R., Nagaytseva N. V. Distribution of macro- and micro-elements in coal washing waste. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2016. vol. 24, no 6, pp. 761 – 767.

6. Zhuravleva N. V., Ivanykina O. V., Ismagilov Z. R. Toxic elements in ash and slag waste of the fuel-and-power industry plants in the Kemerovo Region. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2013, vol. 21, pp. 479 – 486.

7. Tiwari M. K., Bajpaia S., Dewangan U. K., Tamrakar R. K. Suitability of leaching test methods for fly ash and slag. A review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 2015. Vol. 8. No 4. Pp. 523 – 537. DOI: 10.1016/j.coal.2011.10.006.

8. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979. Vol. 51. No 7. Pp. 844 – 851. DOI: 10.1021/ac50043a017.

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

10. Hesbach P., Burgers C., Greiner A., Hasett D.J., Heebink L. V., Beck M., Eick M., Daniels W.L. Inter-laboratory comparison of leaching methods. 2005 World of coal ash, Lexington. April 11 – 15, 2005. <http://www.flyash.info/2005/69hes.pdf>.

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

12. Fomenko N.A., Nikitina M. I., Gushchina T. O., Zhuravlev A.A., Sozonova T.S. Changing the composition of water-soluble substances from ash and slag waste in the presence of brown coal. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2018, Spetial Edition 26, pp. 3 – 14. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-6-26-3-14.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гушина Татьяна Олеговна¹ – аспирант, инженер,

e-mail: gushchina.t.o@gmail.com,

Силютин Сергей Алексеевич – канд. техн. наук, АО «СУЭК»,

e-mail: silutinsa@suek.ru,

Соколовская Елена Ефимовна¹ – ведущий инженер,

e-mail: sesokolovska@mail.ru,

Эпштейн Светлана Абрамовна¹ – д-р техн. наук,

зав. лабораторией, e-mail: apshtein@yandex.ru,

¹ Научно-учебная испытательная лаборатория «Физико-химии углей»

НИТУ «МИСиС».

Для контактов: Эпштейн С.А., e-mail: apshtein@yandex.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

T.O. Gushchina¹, Graduate Student, Engineer, e-mail: gushchina.t.o@gmail.com,

S.A. Silyutin, Cand. Sci. (Eng.), JSC Siberian Coal and Energy Company (SUEK),

Moscow, Russia, e-mail: silutinsa@suek.ru,

E.E. Sokolovskaya¹, Leading Engineer, e-mail: sesokolovska@mail.ru,

S.A. Epshtein, Dr. Sci. (Eng.), Head of Laboratory, e-mail: apshtein@yandex.ru,

¹ Scientific and Educational Testing Laboratory «Physics and Chemistry of Coals»,
National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Moscow, Russia.

Corresponding author: S.A. Epshtein, e-mail: apshtein@yandex.ru.

Получена редакцией 26.05.2020; получена после рецензии 26.06.2020; принята к печати 20.07.2020.

Received by the editors 26.05.2020; received after the review 26.06.2020; accepted for printing 20.07.2020.



РУКОПИСИ, ДЕПОНИРОВАННЫЕ В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ГОРНАЯ КНИГА»

ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЧАСТОТНО-РЕГУЛИРУЕМОГО ЭЛЕКТРОПРИВОДА ПОГРУЖНОГО НАСОСА ПРИ ПОДЗЕМНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

(№ 1226/08–20 от 02.06.2020; 9 с.)

Абдуллаев Улан Ганиевич – магистрант, ГИ НИТУ «МИСиС», e-mail: a.ulan94@mail.ru.

Обоснованы режимы работы электроприводов погружных насосов в технологии подземного выщелачивания полезных ископаемых и в разработке моделей энергоэффективного функционирования электроприводов насосных агрегатов, на основе которых получена рациональная структура управления, обеспечивающая максимальную производительность скважины с минимальной энергоемкостью технологического процесса.

Ключевые слова: технология подземного выщелачивания, погружные насосы, электрический привод, частотно-регулируемый привод, математическое моделирование.

JUSTIFICATION FOR THE USE OF A FREQUENCY-CONTROLLED ELECTRIC DRIVE OF A SUBMERSIBLE PUMP IN UNDERGROUND LEACHING OF MINERALS

Abdullaev U.G., Master's Degree Student, e-mail: a.ulan94@mail.ru,

Mining Institute, National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Moscow, Russia.

The significance of the work is to justify the operating modes of electric drives of submersible pumps in the technology of underground leaching of minerals and to develop models of energy-efficient operation of electric drives of pumping units, on the basis of which a rational control structure is obtained that provides maximum well performance with minimal energy consumption of the technological process.

Key words: underground leaching technology, submersible pumps, electric drive, frequency-controlled drive, mathematical modeling.