

## Раздел третий

## ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ

## 3.3. Свойства золошлаков

## 3.3.2. Оценка степени опасности золошлаковых отходов ТЭС для окружающей среды

## и здоровья человека

Дик Э.П., Соболева А.Н., ОАО «ВТИ»

## АННОТАЦИЯ

Минеральная часть углей с кислой золой близка по своему составу к осадочным породам земной коры, которые являются средой обитания растительного и животного мира. Соответственно золошлаки от сжигания на ТЭС таких углей также не должны представлять серьезной опасности как для окружающей среды, так и для здоровья человека. Установлено, что незначительное превышение потенциально опасных малых элементов по сравнению с их содержанием в осадочных не переводит золошлаки ТЭС в более опасную категорию для окружающей природной среды по сравнению с осадочными породами. Поэтому подавляющее большинство таких золошлаков относится к 5 классу, т.е. к практически неопасным отходам.

За рубежом золошлаковые отходы ТЭС квалифицируются как безопасные, что отражено в основных нормативных документах ЕС.

## 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В нашей стране степень опасности отходов для окружающей природной среды (ОПС) и здоровья человека оценивается рядом нормативных документов. Основные из них: «Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утвер-

жденные приказом МПР №511 от 15.06.2001 г. и СанПиН 2.1.7.1386-03 «Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления», утвержденные Минздравом РФ 16.06.2003 г. В соответствии с этими документами оценка степени опасности отходов может производиться расчетным и экспериментальным методами. Приоритет здесь отдается экспериментальным методам, но приблизительно опасность отходов можно оценить расчетным методом по их компонентному составу.

Степень опасности отходов для ОПС подразделяется на 5 классов, для здоровья человека – на 4 класса (табл.1). Суть обоих расчетных методов заключается в том, что путем комбинации ряда гигиенических, токсикологических и других характеристик компонентов отходов определяются значения коэффициентов степени опасности каждого компонента отхода  $W_i$ , по ним определяются показатели степени опасности этих компонентов  $K_i$  и по сумме  $K_i$  находится суммарное значение показателя опасности всего отхода  $K$ . Далее по табл. 1 определяется принадлежность отхода к тому или иному классу опасности.

Таблица 1. Классификация степени опасности отходов

Класс опасности	1 класс	2 класс	3 класс	4 класс	5 класс
	Чрезвычайно опасные	Высоко опасные	Умеренно опасные	Малоопасные	Практически неопасные
«Критерии...»	$10^6 \geq K \geq 10^4$	$10^4 \geq K \geq 10^3$	$10^3 \geq K \geq 10^2$	$10^2 \geq K \geq 10$	$10 \geq K$
СанПиН	$K > 5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4 \geq K \geq 10^3$	$10^3 > K \geq 10^2$	$10^2 > K$	—

Здесь следует отметить, что расчетные методы требуют определенной квалификации, поскольку результаты анализов отходов выдаются аналитическими лабораториями, как правило, в виде элементного состава, а расчеты требуется производить по компонентному составу [1]. Пересчет же элементного состава отхода в компонентный представляет определенные трудности.

Расчет степени опасности отходов по «Критериям...» МПР и СанПиН 2.1.7.1386-03 по своей структуре практически одинаков. Экспериментальные же методы существенно различаются. По «Критериям...» МПР экспериментальная часть заключается в оценке степени выживаемости в водных вытяжках из отходов двух тест-организмов разных таксономических групп. По СанПиН 2.1.7.1386-03 экспериментальные исследования значительно сложнее и включают в себя оценку миграции компонентов отхода в воздухе, воде, почве, вегетационные опыты, влияние на теплокровные организмы и т.д.

Учитывая изложенные здесь положения, рассмотрим степень опасности золошлаковых отходов ТЭС от сжигания углей для ОПС и здоровья человека.

## 2. СТЕПЕНЬ ОПАСНОСТИ ЗОЛОШЛАКОВ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Угли – осадочные породы, в их составе находятся те же минералы, что и в осадочных породах. Осадочные породы – наиболее распространенные породы, которые являются средой обитания растительного и животного мира, в том числе человека. Глинистые минералы – одни из самых распространенных осадочных пород, они занимают более 50 % площади, занятой этими породами [2].

По имеющимся данным наибольшее количество от общего содержания минеральных веществ в углях составляют глинистые минералы (в первую очередь гидрослюда, затем каолиниты, монтмориллониты) и далее по убывающей – кварц ( $\text{SiO}_2$ ), лимонит ( $\text{mFe}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ), пи-

рит ( $\text{FeS}_2$ ), полевые шпаты, сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), и др. [3].

По данным почвоведов рыхлые осадочные породы являются также той материнской породой, из которой образуются почвы [4]. Минеральные компоненты осадочных пород претерпевают некоторые изменения в зависимости от условий залегания. В частности, в почвах, где имеет место слабокислая среда из-за гниения растительных остатков (гуминовые кислоты), часть алюминия, содержащегося в глинистых минералах, переходит в водорастворимое состояние и мигрирует с грунтовыми водами. Поэтому в почвах содержание алюминия, как правило, несколько ниже, чем в материнских породах.

Таким образом, минеральная часть как углей, так и почв генетически связана с осадочными породами. В углях с кислым составом золы (содержание  $\text{CaO}$  менее 10 %, ГОСТ 25818-91) минеральная часть на 2/3 состоит из глинистых минералов. В табл. 2 приведены колебания составов наиболее распространенных типов глин, основных типов почв и средний состав кислых осадочных пород (глины и сланцы) [5]. Основные типы почв взяты по В.В. Докучаеву (7 типов почв: тундровые, светло-серые подзолистые, серые и темно-серые, черноземные, каштановые и бурые, азральные, латеритные почвы) [6], их состав — из геохимического справочника [5]. Из этой таблицы видно, что глинистые минералы, почвы и осадочные породы имеют примерно одинаковый химический (элементный) состав.

**Таблица 2. Пределы колебания составов глинистых минералов, основных типов почв и средний состав осадочных пород, масс. %**

Элемент	Глины	Почвы	Осадочные породы
$\text{SiO}_2$	43,6...62,9	31,8...80,0	58,8
$\text{TiO}_2$	0,2...2,1	0,6...1,2	0,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,8...38,9	8,5...27,0	22,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,0...9,2	1,7...9,8	5,5
$\text{CaO}$	0,2...4,1	0,3...4,7	4,1
$\text{MgO}$	0,2...5,4	0,6...2,0	2,6
$\text{K}_2\text{O}$	0,3...5,6	0,3...3,1	3,2
$\text{Na}_2\text{O}$	0,2...2,7	0,1...2,1	1,0
$\text{SO}_3$	0,01...0,6	<0,1...0,6	0,9
$\text{P}_2\text{O}_5$	—	0,1...0,3	0,2
$\text{MnO}$	0,0...0,05	0,0...0,1	0,1

В обеих методиках для расчетной оценки класса опасности отходов, как для ОПС, так и для здоровья человека, указывается, что компоненты отходов, состоящие из химических элементов с содержанием, не превышающим их содержание в основных типах почв (соответственно и в осадочных породах), относятся к практически неопасным компонентам.

В ВТИ при определении класса опасности золошлаков для ОПС по результатам химического анализа были определены компонентные составы исследованных золошлаков [7]. Ниже в табл. 3 приведены компонентные составы золошлаков от сжигания углей основных месторождений с кислым составом золы.

**Таблица 3. Компонентный состав золошлаков углей основных месторождений, масс. %**

Уголь	$C_{\text{ПО}}$	$C_{\text{S}}$	$C_{\text{Fe}}$	$C_{\text{C}}$	$C_{\text{МЭ}}$
Кузнецкий [7]	83...95	< 2,7	< 0,8	12...17,0	0,2...0,3
Экибастузский	91...97	< 2,2	—	5,8...7,7	0,2

Печорский	92...96	< 3,9	< 2,3	3,6...12,9	0,2
Иркутский	86...98	< 3,9	< 5,0	0,8...9,1	0,1...0,3
Челябинский	92...98	< 2,2	< 4,3	1,6...3,8	0,2...0,3
Нерюнгринской	94...96	< 1,0	—	40...44	0,1...0,2
Фоновое содержание в осадочных породах [5]					0,161

Из этой таблицы следует, что золошлаки ТЭС на 83-98 % состоят из породообразующих компонентов ( $C_{\text{ПО}}$ ), т.е. из тех же веществ, которые характерны для осадочных пород и потому не могут представлять существенной опасности ни для окружающей природной среды, ни для здоровья человека. Остальные 2...17 % приходится на недогоревший углерод ( $C_{\text{C}} = 0,8...16,8$  %), ангидрит  $\text{CaSO}_4$  ( $C_{\text{S}}$  до 4 %) и оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $C_{\text{Fe}}$  до 5 %). Все эти вещества также являются безопасными. Потенциальную опасность для ОПС и человека могут представлять только малые элементы ( $C_{\text{МЭ}} — \text{V, Cd, Mn, Cu, As, Ni, Hg, Pb, Sr, Cr, Zn}$ ) суммарное содержание которых в золошлаках не превышает 0,3 %. И действительно, расчеты показывают, что несмотря на столь низкое их содержание в золошлаках, доля этих элементов в показателях степени опасности достигает 10 % при расчете класса опасности для ОПС и 40...50 % — при расчете класса опасности для человека. Учитывая незначительное превышение этих элементов над фоновым содержанием в осадочных породах, их, как правило, недостаточно для перевода золошлаков в более опасную категорию. Это подтверждается также биотестированием. Биотестирование водных вытяжек из золошлаков от сжигания углей с кислой золой практически всех месторождений подтвердило их принадлежность к 5 классу, т.е. к практически неопасным для ОПС отходам.

Таким образом, можно считать установленным, что золошлаки ТЭС от сжигания углей с кислым составом золы не представляют опасности для окружающей природной среды (5 класс).

### 3. СТЕПЕНЬ ОПАСНОСТИ ЗОЛОШЛАКОВ ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ ЧЕЛОВЕКА

Значительно сложнее обстоит дело с оценкой степени опасности золошлаков для здоровья человека. Особенностью расчетной части СанПиН 2.1.7.1386-03 является то, что по этой методике расчетом невозможно получить принадлежность самых безопасных веществ к минимально опасным. Даже компоненты, которые по определению являются практически неопасными (СанПиН, п.4.4.5), относятся к 3 классу опасности, но не к 4-му. Это существенно завышает степень опасности отходов для здоровья человека. В то же время за последние годы медицинскими работниками накоплено достаточное количество экспериментального материала, свидетельствующего об отсутствии опасных свойств у золошлаков ТЭС от сжигания углей с кислым составом золы.

В 1992 г Правительством РФ было принято постановление «Об утверждении порядка определения платы и ее предельных размеров за загрязнение окружающей природной среды, размещение отходов, другие виды вредного воздействия». В этом постановлении была установлена плата за складирование 6 классов отходов, 4 токсичных и двух — нетоксичных, к которым были отнесены отходы перерабатывающей и добывающей промышленности. При этом разница в плате за складирование ток-

сичных и нетоксичных отходов различалась в десятки раз. В связи с возникшими спорами между природоохранными органами и энергетиками по поводу того, являются ли золошлаки ТЭС токсичными, рядом медицинских учреждений были проведены опыты по оценке степени токсичности этих отходов. В изучении золошлаков от сжигания экибастузских, кузнецких, свердловских, челябинских и других углей с кислым составом золы приняли участие следующие медицинские учреждения:

- Медицинский научный центр профилактики и охраны здоровья работников промпредприятий, г. Екатеринбург;

- Региональный токсикологический центр в Кемеровской области;

- Московский НИИ гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана;

- Институт токсикологии, г. С-Петербург;

- НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека, г. С-Петербург;

- Кемеровская Государственная. Медицинская Академия, г. Кемерово.

Исследовались: острая токсичность, отдаленные последствия (гонадотоксический и мутагенный эффекты), токсичность методами биотестирования по проращиванию семян, на дафниях, при однократном и повторных воздействиях на мышей и крыс, по влиянию на микроорганизмы, токсичность при однократном внутрижелудочном введении животным, при внутрибрюшинном введении. Все исследования показали, что золошлаки ТЭС нетоксичны, или по принятой в СанПиН 2.1.7.1386-03 терминологии относятся к 4 классу опасности.

Здесь следует заметить, что объем испытаний для оценки класса опасности по СанПиН 2.1.7.1386-03 по отношению к золошлакам неоправданно высок. Это существенно усложняет получение санитарно-эпидемиологического заключения на разрешение использования золошлаков в стройиндустрии. Учитывая, что отходы угледобывающей и перерабатывающей промышленности составляют свыше 50 % от всех отходов, образующихся в России, представляется целесообразным разработать методику оценки класса опасности этого вида отходов по сокращенной программе.

За рубежом вопрос об отсутствии у золошлаков ТЭС опасных свойств давно решен. Во всем мире золошлаковые отходы ТЭС считаются неопасными (термин «токсичные» к золошлакам там не применяется).

В марте 1989 г. в Базеле была принята Конвенция по контролю за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением. В марте 1992 г. страны-члены ОЭСР (Организация по экономическому сотрудничеству и развитию) утвердили систему контроля за трансграничной перевозкой отходов [8]. В этом документе все отходы в зависимости от их опасности поделены на три списка: Красный, Желтый и Зеленый. В Красный и Желтый списки включены отходы, обладающие одним или несколькими опасными свойствами. Отходы, включенные в Зеленый список, не обладают ни одним из опасных свойств (токсичность, канцерогенность, тератогенность, мутагенность, экотоксичность), перечисленных в Директиве ЕС 91/689/ЕЕС по опасным отходам [9]. Золошлаки ТЭС в этом документе включены в Зеленый список. Базельская конвенция ратифицирована Федеральным законом Российской Федерации №49-ФЗ от 25.11.1994 г. Сам факт ратификации конвенции фактически является признанием того, что золошлаки ТЭС относятся к безопасным отходам.

В 2002 г в Европейском сообществе введен в действие каталог отходов, в котором указано, какие отходы являются опасными, какие – нет [10]. Золошлаки углей в этом каталоге отнесены к неопасным, (позиции 0 01 01 и 10 01 02 каталога), мазутная зола – к опасным отходам (позиция 10 01 04).

В США в каждом штате существуют свои критерии по оценке класса опасности отходов. Наиболее жесткие требования к оценке опасности веществ, и отходов в частности, имеют место в штате Калифорния [11]. Опасность отходов в этом штате определяется в первую очередь содержанием микроэлементов, для которых установлены предельные концентрации, выше которых отход относится к опасным. Установлено, что ни в одной стране мира содержание микроэлементов в золе ТЭС не превышает этих предельных значений. Т.е., по нормативам США золошлаки от сжигания углей с кислым составом золы также относятся к неопасным.

Таким образом, отсутствие опасных свойств у золошлаков ТЭС установлено многими работами ученых разных стран и отражены в ряде нормативных документов.

По данным, имеющимся в ВТИ, золошлаки кислого состава изучались рядом медицинских учреждений уже после выхода в свет СанПиН 2.1.7.1386-03. Результаты изучения золошлаков кузнецких углей ТЭС Кузбассэнерго, Новосибирскэнерго и других электростанций те же, что и полученные в конце XX в. (см. выше), т.е. токсичные свойства у них отсутствуют, что по новой классификации позволяют отнести их к 4 классу. И, тем не менее, местные органы Роспотребнадзора требуют проведения дорогостоящих и теперь уже бессмысленных испытаний золошлаков от сжигания кузнецких углей еще и еще раз. Пора уже ведущим медицинским учреждениям навести в этом вопросе порядок.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Золошлаки от пылеугольного сжигания на ТЭС углей с кислым составом золы имеют химический и компонентный состав, близкий к составу осадочных пород, суммарное содержание потенциально опасных малых элементов в некоторых золошлаках несколько выше, чем в осадочных породах, однако не настолько, чтобы перевести их в категорию более опасных по сравнению с окружающей средой.

2. Проведенные к настоящему времени исследования показали, что, как правило, золошлаки кислого состава относятся к практически неопасным для окружающей природной среды (5 класс).

3. Рядом медицинских учреждений установлено отсутствие токсичных свойств у золошлаков, что позволяет отнести их к малоопасным отходам для здоровья человека (4 класс). Однако для окончательного вывода данных недостаточно. Необходимо обобщить уже имеющиеся данные и наметить программу дальнейших испытаний в этом направлении.

4. Учитывая близость состава золошлаков ТЭС к осадочным породам, необходимо сократить объем их испытаний по СанПиН 2.1.7.1386-03, что упростит процедуру получения санитарно-эпидемиологического заключения и снимет этот барьер на пути к использованию золошлаков в стройиндустрии.

5. В зарубежных нормативных документах (Классификатор отходов от 2002 г и Базельская Конвенция о

трансграничной перевозке отходов) золошлаки от сжигания углей на ТЭС относятся к неопасным отходам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Дик Э.П., Машкович К.И., Васильченко З.А.** Компонентный состав золошлаковых отходов ТЭС // Новое в российской электроэнергетике, 2003, №5.
2. **Минералы** и горные породы СССР. Справочник. М.: 1970.
3. **Коробецкий И.А., Шпирт М.Я.** Генезис и свойства минеральных компонентов углей Новосибирск., 1988.
4. **Ковда В.А.** Основы учения о почвах, М.:, 1973.
5. **Краткий справочник по геохимии** / Г.В. Войткевич, А.Е.Мирошников, А.С.Поваренных и др. М.:, Недра, 1977.
6. **Докучаев В.В.** Работы по исследованию почв, и оценке земель, учение о зональности и классификация почв / Сочинения, т. VI. М.-Л.:, 1951.
7. **Дик Э.П., Соболева А.Н.** О классе опасности золошлаковых отходов ТЭС от сжигания кузнечных углей // Электрические станции. 2006. №1. С. 9-13
8. **Система контроля ОСЭР** за трансграничной перевозкой отходов, предназначенных для переработки / Руководство. Париж., 1995. 119 с.
9. **Council Directive** of 12 December 1991 on hazardous waste (91/689/EEC). OJ L 377, 31.12.1991. 20 p.
10. **European Waste Catalogue and Hazardous Waste List.** Valid from 1 January 2002. 45 p.
11. **G.W. Dawson, B.W. Mercer.** Hazardous Waste Management. New-York., 1986.

**Дик Э.П., Соболева А.Н.** Оценка степени опасности золошлаковых отходов ТЭС для окружающей среды и здоровья человека // Материалы II научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 23–24 апреля 2009 г. — М.: Издательский дом МЭИ, 2009. С. 65 – 68.