



РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

**Т.В. Шевченко, Ю.В. Устинова, А.М. Попов,
Я.А. Новикова, Ш.А. Файрушин**

**Кемеровский государственный университет,
ЗАО "Стройсервис", г. Кемерово**

Представлены пути переработки крупнотоннажных отходов угледобычи – окисленного угля в продукты технического и сельскохозяйственного назначения, основанные на рациональном и эффективном использовании некоторых измененных физико-химических свойств исходного угольного материала. Изучены пути рационального использования окисленного угля в сельском хозяйстве, основанные на эффективном применении угольных гуминовых кислот: в качестве добавки его раздробленных фракций на поля для выращивания зерновых и клубневых растений, а так же для производства гуминовых препаратов (удобрения, биологические активные добавки на основе гуминовых кислот для земледелия и животноводства). Предложены новые приемы рекультивации нарушенных земель после добычи угля с помощью микробиологических деструкторов окисленного каменного угля.

Ключевые слова: отходы угля, экология, окисленный уголь, эффективное использование окисленных углей

Rational Use of Oxidized Coals

T.V. Shevchenko, Yu.V. Ustinova, A.M. Popov, Ya. A. Novikova, Sh. A. Fairushin

**Kemerovo State University, 650000 Kemerovo, Russia,
ZAO "Stroiservice", 650055 Kemerovo, Russia**

The ways of processing large-tonnage coal mining waste – oxidized coal – into technical and agricultural products based on the rational and efficient use of some modified physico-chemical properties of original coal materials are presented. Studied ways of rational use of oxidized coal in agriculture, based on effective use of coal derived humic acids: as an additive of its crushed fractions on the fields for growing grain and tuberous plants, as well as for the production of humic preparations (fertilizers, biological active additives based on humic acids for arable farming and animal husbandry). Proposed new methods of reclamation of disturbed lands with the help of microbiological destructors of oxidized coal.

Keywords: coal waste, ecology, oxidized coal, effective use of oxidized coals

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-05-22-27

Известно, что в настоящее время из-за отсутствия эффективных технологий переработки нестандартных окисленных партий угля не весь добытый "на гора" уголь используется по назначению в качестве топлива или для технической переработки. Статистически установлено, что около 30 % добытого угля теряется безвозвратно в виде отходов (окисленные угли, шламы отстойников, кеки

обогащения и др.), загрязняющих окружающую среду. Объемы экологически опасных угольных материалов особенно велики на территории главного отечественного угольного бассейна — Кузбасса, где ежегодная добыча угля составляет более 220 млн т [1, 2]. Кроме того, предприятия угольной отрасли дополнительно несут значительные убытки, расходуя значительные средства на транспортировку, складирова-

ние образовавшихся твердых отходов и на экологические штрафы за загрязнение окружающей среды (атмосфера, водоемы, почва). Поэтому в настоящее время для успешного развития отечественной угледобывающей промышленности необходимо развивать эффективные базовые технологии, обозначенные правительством РФ, связанные с рациональной переработкой промышленных отходов угольной отрасли [3].

Уголь — природный горючий полимер сложной конденсированной структуры полиароматической природы с различными функциональными группами (рис. 1), способный окисляться на воздухе.

Окисление угля приводит к потерям топливного ресурса страны, так как толщина слоев такого угля в природе может составлять от одного до десятков метров. Согласно существующей технологии окисленный уголь отделяют от качественного стандартного угля и вывозят на техногенные площадки. Объемы этих выбросов ежегодно возрастают. Первичным процессом окисления угля в природных условиях является сорбция последним кислорода, образующего перекисные соединения, легко распадающиеся и выделяющие кислород, способный взаимодействовать с веществом угля. При окислении угля увеличивается содержание карбонильных, фенольных, альдегидных, кетонных, спиртовых и других групп [4]. Схематически процесс окисления ароматических соединений на примере бензола кислородом воздуха в присутствии побочных минеральных примесей, находящихся в почве (МОО), влияние которых в настоящее время изучено недостаточно, представлен на рис. 2.

Современные способы переработки окисленного угля в настоящее время основаны на рациональном и эффективном использовании некоторых измененных физико-химических свойств исходного угольного материала: повышенной скорости дальнейшего окисления этих углей при последующем их контакте с атмосферой; пониженной механической прочностью; наличии на угольной поверхности гуминовых кислот и др. Наметилось несколько путей рационального использования окисленного угля в сельском хозяйстве, основанных на эффективном использовании угольных гуминовых

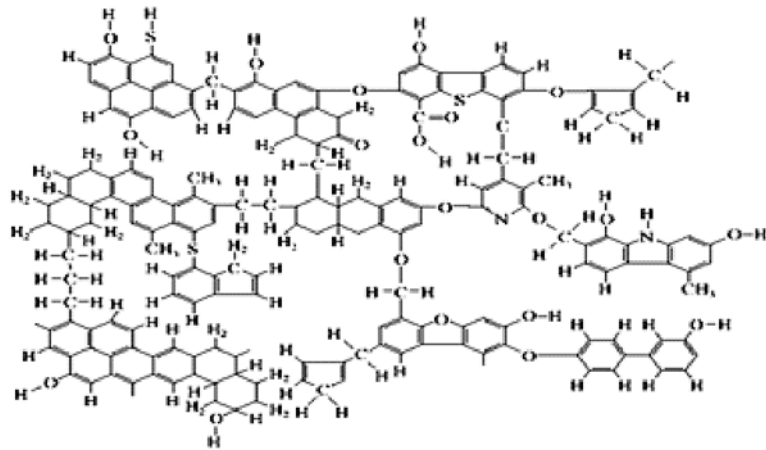


Рис. 1. Структура макромолекулы угля

Fig. 1. The structure of the macromolecule coal

кислот: 1) добавка его раздробленных фракций на поля для выращивания зерновых и клубневых растений [5, 6]; 2) целевое производство гуминовых препаратов (удобрения, биологические активные добавки на основе гуминовых кислот для земледелия и животноводства) [7].

Цель исследований — разработка новых направлений использования окисленного угля в земледелии (организация теплого грунта, рекультивация), совершенствование технологии производства гуминовых кислот, расширение областей использования гуминовых кислот.

Экспериментальная часть

Организация теплого грунта. Химические реакции окисления органической массы угля являются экзотермическими и

сопровождаются в определенных условиях нагревом угля до самовозгорания в гуртах при температуре 40–60 °С. Наиболее простой и доступный способ использования окисленного угля — прямое внесение его в почву без предварительной обработки с целью ускоренного выращивания растений, рассады цветов в плодпитомниках, укоренения декоративных растений, деревьев и кустарников в лесхозах, озеленения городских ландшафтов.

Для испытаний был выбран длиннопламенный окисленный уголь, степень окисленности и выветренности которого оценивались согласно ГОСТ 8930-79. Методы оценки заключались в определении теплоты сгорания, доли карбоксильных, фенольных групп и воды по сравнению с

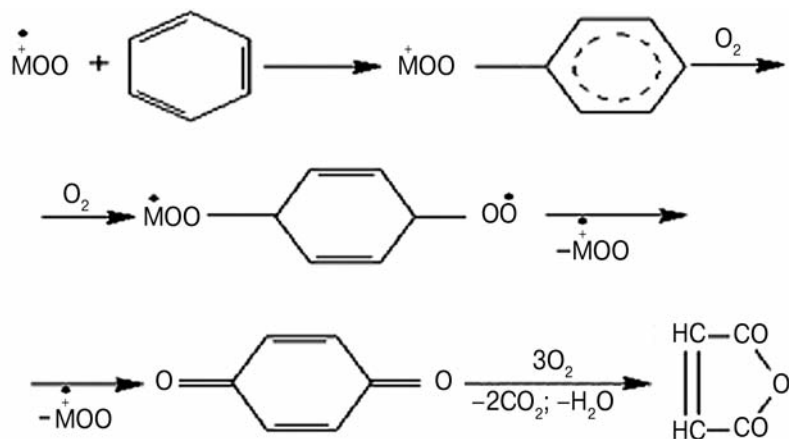


Рис. 2. Процесс окисления ароматических соединений кислородом [4]

Fig. 2. The process of oxidation of aromatic compounds by oxygen [4]



Рис. 3. Корневая система газонной травы:

a – без добавки; *b* – с добавкой угля

Fig. 3. Root system of lawn grass:

a – without additives; *b* – with the addition of coal

подобными показателями для образцов неокисленного угля. Исходный кусковой окисленный уголь, добытый на Пермском разрезе Кемеровской области, дробился до частиц среднего размера 1,5 мм. Его характеристики, %: рабочая влага *W* – 23,9; зольность *Ad* – 23; летучие *Vdas* – 42,3. Рабочая теплота сгорания составляла 3627 Ккал/кг. После дробления уголь смешивался с

универсальным почвенным грунтом в объемном соотношении 1:1. Полученная почвенная смесь засеивалась семенами газонной травы. Выращивание травы проходило при комнатной температуре (25 °С). Дополнительно параллельно проводился сравнительный эксперимент по выращиванию этой же газонной травы на универсальном грунте без добавки угля. Экспериментально установлено, что время прорастания семян, скорость роста травы, температура грунта были разными в условиях опытного (с добавкой угля) и контрольного (без добавки угля) эксперимента (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что время всходов растений для опытного эксперимента в 3 раза ниже, а скорость роста травы в 2 раза выше, чем для контрольного эксперимента. При осмотре корневой системы отмечена повышенная мочковатость корней травы в присутствии окисленного угля (рис. 3).

Проведенный эксперимент доказал возможность организации ускоренного роста расте-

ний в присутствии добавки окисленного угля.

Подобные опыты, проведенные и при выращивании различной цветочной рассады, подтвердили положительный эффект от присутствия окисленного угля. Ускоренный эффект роста растений можно объяснить повышенной температурой грунта с окисленным углем, которая сохраняется в условиях эксперимента в течение месяца, и наличием гуминовых кислот в угольной добавке. Экспериментально установлено, что степень и время нагрева смешанного грунта определяются прежде всего степенью окисления используемого угля.

Найденный прием может успешно использоваться для ускоренного выращивания рассады цветов в плодпитомниках, декоративных растений, деревьев и кустарников в лесхозах, для скоростного озеленения ландшафтов, для рекультивации нарушенных земель.

Производство гуминовых кислот. В окисленных углях находятся гуминовые кислоты, макромолекулярный химический состав которых зависит от степени окисления и вида угля. Известно, что гуминовые вещества — это высокомолекулярные соединения природного происхождения, образовавшиеся при окислении каменных углей или в результате трансформации омертвевшей биомассы (бурые угли, торф) и представляющие собой бесформенные образования с хаотичной структурой темно-бурого цвета, способные растворяться или набухать в воде [8, 9]. Их возможный состав представлен на рис. 4.

Гуминовые кислоты не имеют единой химической формулы, основными их компонентами являются ароматические кольца и функциональные кислородсодержащие группы (гидроксильные, карбоксильные, карбонильные, алкильные и метоксильные и

Таблица 1. Результаты эксперимента по выращиванию газонной травы

Table 1. The results of the experiment on the cultivation of lawn grass

Эксперимент	Вид почвы	Время всходов, сутки	Высота растений, см*	Температура почвы, °С
Контрольный	Грунт без добавки угля	3	10	25
Опытный	Грунт с добавкой угля (1:1)	1	26	30

*Определена через 10 сут после посева.

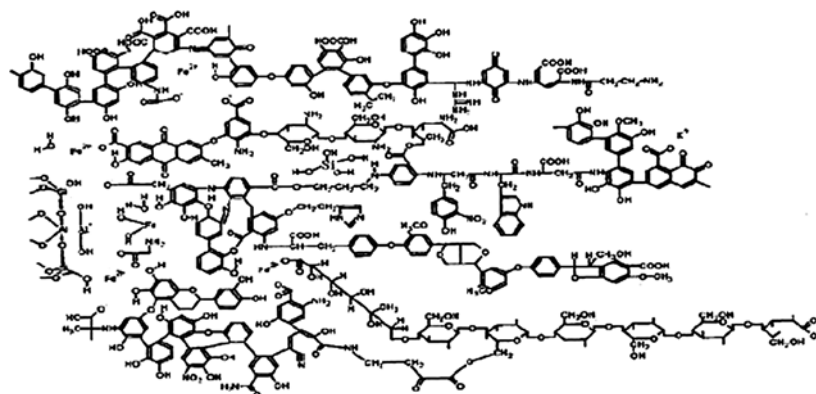


Рис. 4. Структура макромолекулы гуминовой кислоты

Fig. 4. The structure of the macromolecule humic acid

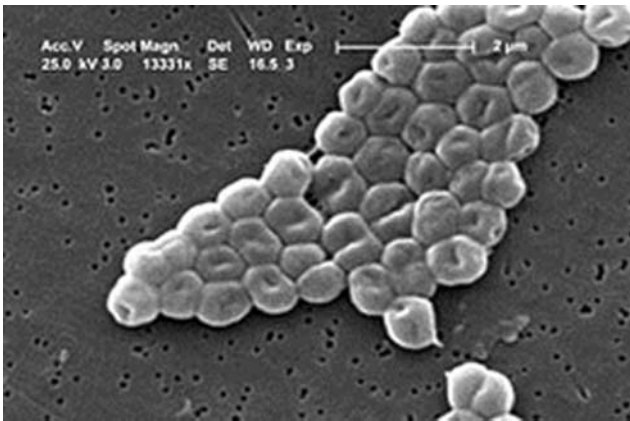


Рис. 5. Внешний вид колоний бактерий *Acinetobacter calcoaceticus*

Fig. 5. The appearance of the colonies of bacteria *Acinetobacter calcoaceticus*



Рис. 6. Внешний вид бактерий рода *Pseudomonas Longa*

Fig. 6. Appearance of bacteria of the genus *Pseudomonas Longa*

др.). Помимо ароматических колец, в состав вещества могут входить полипептидные и полисахаридные фрагменты. Даже более простые гуминовые соединения, например фульвокислоты, имеют очень разнообразное и сложное химическое строение.

Из рис. 4 следует, что гуминовые кислоты содержат различные кислородсодержащие функциональные группы. Основные типы их взаимодействий с другими веществами представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что гуминовые кислоты за счет их широкого полифункционального состава способны взаимодействовать по различным механизмам с различными классами веществ. Эти соединения в настоящее время востребованы сельским хозяйством, но их выпуск незначителен из-за нехватки средств на организацию производства.

При этом основная проблема производства гуминовых препаратов заключается в способах их получения. Наиболее перспективным способом их получения является микробиологическое окисление отдельных видов углей (бурых, окисленных каменных), разработанное специалистами ранее существовавшего отраслевого института КАТЭКНИИУголь [9].

Нами усовершенствована эта технология — повышена

скорость целевого процесса в 1,5 раза благодаря применению жидкой воды, предварительно активированной микроволнами в нетепловом режиме. Такая активированная вода, как было доказано ранее [10], имеет иное строение за счет разрушения межмолекулярных водородных связей и повышенного содержания растворенного кислорода воздуха.

Эксперимент был проведен с использованием окисленного угля с Пермьяковского разреза, применяемого ранее при организации теплого грунта.

Для микробиологического окисления окисленного угля с целью получения гуминовых кислот использованы штаммы, адаптированные к углю и выделенные из бурого угля специалистами КАТЭКНИИУголь. Биоконверсия углей осуществлялась с помощью комбинированных штаммов, содержащих три вида микроорганизмов: "*Acinetobacter calcoaceticus*" и два вида штаммов семейства псевдомонад —

"*Pseudomonas longa*", "*Pseudomonas denitrificans*". Главным микробиологическим компонентом в этой смеси является "*Acinetobacter calcoaceticus*", являющийся основным деструктором углеродных систем. Он характеризуется определенными морфологическими, культуральными и физиологическими признаками (рис. 5).

Другой важный микробиологический компонент — бактерии рода *Pseudomonas Longa* (рис. 6).

Pseudomonas Longa — семейство палочковидных подвижных (с полярными жгутиками) аэробных бактерий из отряда *Pseudomonades*. Поэтому к псевдомонадам относят как палочковидные бактерии с полярно расположенными жгутиками, так и слабоизогнутые палочки с подвижными жгутиками. Многие псевдомонады могут также практически полностью окислять углеводороды до углекислого газа без накопления промежуточных продуктов. Бактерии рода "*Pseudomonas denitrificans*" окисляют органиче-

Таблица 2. Характеристики гумусовых кислот
Table 2. Characteristics of humic acids

Группа, структурная формула	Тип взаимодействия
- COOH	Ионный обмен
CArOH	Комплексообразование
C6H6	Донорно-акцепторные связи
-CnH	Гидрофобные взаимодействия
Кетонная группа	Окисление-восстановление

Таблица 3. Состав органо-минерального удобрения "Биогум"
Table 3. The composition of organic-mineral fertilizer "Biogum"

Органические вещества, % на сухую массу		Микроэлементы, мг/кг сухой массы	
Органическая основа	85	Медь	2,8
Гуминовые кислоты	12	Цинк	1,9
Водорастворимые вещества	15	Молибден	0,3
Общий азот	0,9	Никель	1,5
Аммонийный азот	0,4	Бор	0,85
Фосфор	1,1	Марганец	225
Калий	0,15	Кобальт	1,8

ские соединения с аминок- группами.

Механизм получения гуминовых кислот из угля основан на каталитическом (ферментативном) разрушении и окислении его макромолекул [11]. Используемые микроорганизмы вырабатывают набор ферментов, катализирующий различные химические реакции: гидролаза — гидролиз сложных эфиров фосфорной кислоты и органических соединений; ксилаза — окислительное декарбоксилирование пировиноградной кислоты; пероксидаза — фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий общее окисление; оксидаза — катализирует окислительно-восстановительные реакции и др. В результате окислительной микробиологической деструкции получен гуминовый суспензионный продукт — "Биогум" (табл. 3). Аналитический контроль проведен по ГОСТ Р 50335-92 "Удобрение

органоминеральное "Биогум". Технические условия.

Таким образом, полученный продукт является полноценным удобрением и не нуждается в какой-либо дополнительной обработке. Он может быть использован для предпосевной обработки семян, для текущих подкормок растений или для общего повышения плодородия почвы. Известно, что попадая в почву, молекула гуминового вещества начинает распадаться на более мелкие фрагменты за счет взаимодействия с почвенными элементами. Эти фрагменты всасываются корневой системой и, попадая в клетки корня, начинают притягивать органические, минеральные вещества и воду [12]. Микробиологическая система адаптирована не только к углю, но и к почве, поэтому она продолжает свою окислительную деструкцию органических растительных остатков в почве.

Нами определено влияние добавки гуминовой подкормки на рост и развитие корневой системы рассады томатов сорта "Хурма". Для этого проведено три варианта опыта: 1 — без добавки гуминовых препаратов; 2 — с добавкой сухого предварительно высушенного препарата "Биогум"; 3 — раствором гуминового препарата. Полив рассады в опыте 2 проведен три раза водой, в 1 л которой добавлялось 100 мл полученного ранее гуминового препарата. Результаты сравнительных испытаний представлены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что присутствие гуминовых препаратов увеличивает объем корневой системы, а применение гуминовых кислот в жидкой форме более эффективно.

Найденный способ укоренения растений может эффективно использоваться для биологической рекультивации нарушенных земель. Основная цель биологической рекультивации — это запуск процесса почвообразования, самоочищения почвы и образования биоценозов. Формирование необходимого ландшафта на нарушенных площадях является заключительным шагом биологического этапа рекультивации.

Выводы

1. Представлен новый технологический прием использования и переработки окислен-



Рис. 7. Степень влияния гуминового препарата на развитие корневой системы томатов сорта "Хурма":
 1 — контрольный образец; 2 — образец грунта с твердым гуминовым препаратом; 3 — образец грунта с жидким гуминовым препаратом

Fig. 7. The degree of influence of the humic preparation on the development of the root system of tomato varieties "Persimmon":
 1 — control sample; 2 — soil sample with solid humic preparation; 3 — soil sample with liquid humic preparation

ных каменных углей в виде почвенной добавки для организации теплого грунта за счет эндотермических реакций окисления угольных материалов. Определен интервал повы-

шения температуры почвы при внесении в нее раздробленного окисленного угля.

2. Разработан ускоренный способ производства гуминовых препаратов в виде су-

пензий или твердых препаратов для эффективного использования в сельском хозяйстве, повышающий эффективность агрономических приемов.

Литература

1. Шевченко Т.В., Новикова Я.А. Возможные пути утилизации твердых угольных отходов. Актуальные вопросы охраны окружающей среды и обеспечения экологической безопасности промышленных регионов. Материалы Международной научно-практической конференции. Под общей ред. Т.А. Красновой. 2017. С. 281–283.
2. Кучер Н.А., Шевченко Т.В. Пути утилизации горючих отходов угольной промышленности. Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. 2013. № 2. С. 109–112.
3. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 21 июня 2014 г. № 1099 р. г. Москва [Электронный ресурс] URL: <http://www.pravo.ru>, 27.06.2014.
4. Шевченко Т.В., Новикова Я.А., Санников Ю.Н. Рекультивация земель с использованием окисленных углей. Фундаментальные исследования. 2015. № 2 (часть 23) С. 5100–5103.
5. Вербицкая Н.В., Кондратьева Е.П., Соболева О.М. Использование препарата гуминовой природы для предпосевной обработки семян пшеницы. Экология и охрана труда. 2014. № 3. С. 128–132.
6. Безуглова О.С., Полиенко Е.А. Применение гуминовых препаратов под картофель и озимую пшеницу. Проблемы агрохимии и экологии. 2011. № 4. С. 29–32.
7. Булазма С.В. Фармакология препаратов гуминовых веществ и их применение для повышения резистентности и продуктивности животных. Автореф. дис. ... д-ра ветерин. наук (16.00.04). Воронеж, 2008. 41 с.
8. Исхаков Х.А. Гуминовые комплексы. Вестник КузГТУ. 2010. № 6. С. 126–129.
9. Исхаков Х.А., Барнаков Ч.Н., Исмагилов З.Р. Комплексные соединения гуминовых веществ. Вестник КузГТУ. 2011. № 4. С. 307–311.
10. Патент № 2567030. Способ определения биологической активности воды. Шевченко Т.В., Мидуница Ю.С., Захарова Л.М., Данилина Е.В. Опубл. 27.10.2015. Бюл. № 30.
11. Вербицкая Н.В., Кондратьева Е.П., Соболева О.М. Использование препарата гуминовой природы для предпосевной обработки семян пшеницы. Экология и охрана труда. 2014. № 3. С. 128–132.
12. Верхошентева Ю.П., Хардикова С.В. Влияние гуминовых препаратов на корнеобразование и укоренение черенков винограда в условиях Оренбуржья. Вестник ОГУ. 2013. № 10. С. 230–232.

References

1. Shevchenko T.V., Novikova Ya.A. Vozmozhnye puti utilizatsii tverdykh ugol'nykh otkhodov. Aktual'nye voprosy okhrany okruzhayushchei sredy i obespecheniya ekologicheskoi bezopasnosti promyshlennykh regionov. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii. Pod obshchei red. T.A. Krasnovo. 2017. S. 281–283.
2. Kucher N.A., Shevchenko T.V. Puti utilizatsii goryuchikh otkhodov ugol'noi promyshlennosti. Vestnik Nauchnogo tsentra po bezopasnosti rabot v ugol'noi promyshlennosti. 2013. № 2. S. 109–112.
3. Rasporyazhenie Pravitel'stva Rossiiskoi Federatsii ot 21 iyunya 2014 g. № 1099 r. g. Moskva [Elektronnyi resurs] URL: <http://www.pravo.ru>, 27.06.2014.
4. Shevchenko T.V., Novikova Ya.A., Sannikov Yu.N. Rekul'tivatsiya zemel' s ispol'zovaniem okislennykh uglei. Fundamental'nye issledovaniya. 2015. № 2 (chast' 23) S. 5100–5103.
5. Verbitskaya N.V., Kondrat'eva E.P., Soboleva O.M. Ispol'zovanie preparata guminovoi prirody dlya predposevnoi obrabotki semyan pshenitsy. Ekologiya i okhrana truda. 2014. № 3. S. 128–132.
6. Bezuglova O.S., Polienko E.A. Primenenie guminovykh preparatov pod kartofel' i ozimuyu pshenitsu. Problemy agrokhimii i ekologii. 2011. № 4. S. 29–32.
7. Bulazma S.V. Farmakologiya preparatov guminovykh veshchestv i ikh primeneniye dlya povysheniya rezistentnosti i produktivnosti zhivotnykh. Avtoref. dis. ... d-ra veterin. nauk (16.00.04). Voronezh, 2008. 41 s.
8. Iskhakov Kh.A. Guminovye komplekсы. Vestnik KuzGTU. 2010. № 6. S. 126–129.
9. Iskhakov Kh.A., Barnakov Ch.N., Ismagilov Z.R. Kompleksnyye soedineniya guminovykh veshchestv. Vestnik KuzGTU. 2011. № 4. S. 307–311.
10. Patent № 2567030. Sposob opredeleniya biologicheskoi aktivnosti vody. Shevchenko T.V., Midunitsa Yu.S., Zakharova L.M., Danilina E.V. Opubl. 27.10.2015. Byul. № 30.
11. Verbitskaya N.V., Kondrat'eva E.P., Soboleva O.M. Ispol'zovanie preparata guminovoi prirody dlya predposevnoi obrabotki semyan pshenitsy. Ekologiya i okhrana truda. 2014. № 3. S. 128–132.
12. Verkhoshentseva Yu.P., Khardikova S.V. Vliyaniye guminovykh preparatov na korneobrazovanie i ukoreneniye cherenkov vinograda v usloviyakh Orenburzh'ya. Vestnik OGU. 2013. № 10. S. 230–232.

T.V. Shevchenko – д-р техн. наук, профессор, Кемеровский государственный университет, 650000 Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6, e-mail: yul48888048@yandex.ru • Ю.В. Устинова – канд. техн. наук, доцент, e-mail: yul48888048@yandex.ru • А.М. Попов – д-р техн. наук, профессор, e-mail: yul48888048@yandex.ru • Я.А. Новикова – аспирант, e-mail: yul48888048@yandex.ru • Ш.А. Файрушин – начальник (заместитель технического директора) управления по обогащению и качеству угля ЗАО "Стройсервис", 650055 Россия, г. Кемерово, Кузнецкий пр. 121

T.V. Shevchenko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Kemerovo State University, 6, Krasnaya str., Kemerovo, Russia, 650000, e-mail: yul48888048@yandex.ru • Yu. V. Ustinova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, e-mail: yul48888048@yandex.ru • A.M. Popov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, e-mail: yul48888048@yandex.ru • Ya. A. Novikova – Post-graduate Student • Sh.A. Fairushin – Technical Director Deputy, Head of coal enrichment and quality department, ZAO "Stroiservice", 650055 Russia, Kemerovo, Kuznetsky pr. 121,