



Минералогия и геохимия на въглища и продукти от тяхното изгаряне и пиролиза

С. Василев, Х. Василева

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София;
e-mail: vassilev_stan@clmc.bas.bg; ch_vassileva@clmc.bas.bg

Настоящият проект води началото си от Комплексната програма за изследване и интензивно усвояване на минералните ресурси на страната (Решение № 15 на бюрото на МС от 25.01.1985 г.), където е формулирана задача № 71 - „Минераложки и физико-химични изследвания на пепелите от ТЕЦ с оглед създаване на нови технологии за оползотворяването им”, с водещ изпълнител бившият Институт по приложна минералогия (ИПМ) към БАН. В следващите години тя прераства в планов проект на ИПМ, а след 1995 г. и на Централната лаборатория по минералогия и кристалография (ЦЛМК), със заглавие „Минералогия и геохимия на въглища и продукти от тяхното изгаряне и пиролиза”. По тази задача от септември 1984 г. започва да работи С. Василев, а по-късно е сформирана и проблемна група от специалисти на ИПМ и ЦЛМК. Последната включва още изследователите М. Йосифова, И. Костова (1989-1995 г.) и Х. Василева (от 1993 г.). И четиримата специалисти от групата по-късно защитават докторски дисертации с тематика, произтичаща от горния проект, а именно: 1) „Фазово-минераложки и химичен състав на твърди отпадни продукти от български топлоелектроцентрали” (от С. Василев през 1991 г., понастоящем в ЦЛМК-БАН); 2) „Минералогия и геохимия на сярата във въглищата от източномаришкия, пернишкия и балканския басейни” (от И. Костова през 1999 г., понастоящем в СУ „Св. Кл. Охридски”); 3) „Петрографски, минерален и неорганичен химичен състав на въглищата и твърдите отпадни продукти от добива и обогатяването им в ЦОФ „Твърдица”, „Перник” и „Бобов дол” (от М. Йосифова през 2001 г., понастоящем в ГИ-БАН); 4) „Фазово-минераложки превръщания и химични взаимодействия в неорганичното вещество при изгаряне на български въглища” (от Х. Василева през 2002 г., понастоящем в ЦЛМК-БАН).

Основната цел на проекта за периода 1995-2004 г. е била да се характеризира и систематизира минералогията и геохимията на въглища, твърди отпадни продукти (ТОП), получени от изгаряне на въглища в ТЕЦ и при

лабораторни условия, твърди битови отпадъци (ТБО) и коксов продукт от тяхната пиролиза (КТБО), а също така и на каталитичен коксов сорбент (ККС) на база пиролиза на въглища и отпадни петролни продукти. Така поставената основна цел включва два основни аспекта - фундаментален и приложен. Във фундаментален аспект се решават последователно следните задачи:

- 1) Минераложко, фазово и геохимично охарактеризиране и типизиране на изследваните въглища, ТОП, ТБО, КТБО и ККС;
- 2) Определяне на съдържания, миграция, тенденция за набогатяване-обедняване, разпределение и форми на присъствие на елементи, минерали и фази във въглища, ТОП, ТБО, КТБО и ККС;
- 3) Изясняване генезиса на минерали и неорганични фази в изследваните въглища, ТОП, ТБО, КТБО и ККС;
- 4) Установяване механизма на формиране на ТОП, ТБО, КТБО и ККС;
- 5) Охарактеризиране на икономически ценни продукти, извлечени от въглища и техни ТОП.

В приложен аспект целта е данните да бъдат използвани за установяване, прогнозиране, ограничаване, елиминиране и решаване на някои технологични и екологични проблеми, свързани с:

- подобряване качеството на горивото;
- избор на подходящ технологичен процес за изгаряне и пиролизиране на съответния тип гориво;
- търсене на решения за комплексно, ефективно, безотпадно и екологосъобразно оползотворяване на въглища, ТОП, ТБО, КТБО и ККС;
- ограничаване на вредното за околната среда въздействие на използваните въглища, ТОП, ТБО, КТБО и ККС.

За реализиране на поставените цели е използван комплекс от съвременни методи, който включва термични процедури, физични и химични сепарации, оптични и електронномикроскопски изследвания, рентгенова дифракция, диференциалнотермични и термо-

гравиметрични методи и разнообразни химични анализи. Основни участници в проекта са били: С. Василев, Х. Василева, В. Петкова, Л. Петров, Д. Стоянов (ЦИМК); Г. Ескенази (СУ „Св. Кл. Охридски”); R. Menendez, J. Tascon, D. Alvarez, A. Borrego, R. Tarazona, M. Somoano (National Institute of Coal, Овиедо, Испания), R. Moliner, I. Suelves, M. Lazaro (Institute of Carbochemistry, Сапагоа, Испания); X. Querol, A. Alastuey (Institute of Earth Sciences, Барселона, Испания); С. Braekman-Danheux (Universite Libre de Bruxelles, Брюксел, Белгия); К. Kitano, S. Takeda, Т. Tsurue (Hokkaido National Industrial Research Institute, Сапоро, Япония); А. Karayigit, Y. Bulut (Hacettepe University, Анкара, Турция); и Т. Thiemann (Kyushu University, Япония). За отчетния период проектът е финансиран основно от бюджетни средства на БАН и е частично подпомогнат от Национален фонд „Научни изследвания”, Правителството на Белгия, Европейския комитет по въглища и стомана, Министерството на образованието и културата на Испания и НАТО.

Научни и научно-приложни постижения

Минералогия и геохимия на въглища

Минералогията и геохимията на лигнитни, кафяви, черни и антрацитни въглища от 54 находища и басейни в Австралия, България, Испания, Канада, Китай, Русия, САЩ, Турция, Украйна, Южна Африка и Япония са изследвани и охарактеризирани. Описани и обобщени са съдържанията и формите на присъствие на идентифицираните главни, второстепенни и акцесорни минерали, които включват 126 минерални вида или минерални групи. Генетичните особености на тези теригенни и автогенни (сингенетични и епигенетични) минерали и техните променителни продукти също са охарактеризирани. Установено е, че най-често срещаните главни минерали във въглищата са кварц, каолинит, илит, калцит, пирит, плагиоклаз, К-фелдшпат и гипс и по-рядко – доломит, анкерит, сидерит, Fe-оксихидроксици и сулфати. Минералите и неорганичните фази с теригенен произход включват главно силикати, вулканско стъкло, оксихидроксици и фосфати (Vassilev, Vassileva, 1996b). Автогенната минерализация във въглищата е със сулфидно-сулфатна, карбонатна или смесена карбонатно-сулфидно-сулфатна тенденции (Vassilev, Vassileva 1998). Автогенни минерали със сингенетичен произход са главно сулфици и карбонати, и по-рядко – някои глинести минерали, сулфати и фосфати. Епигенетични минерали, формирани чрез инфилтрация на нискотемпературни хидротермални разтвори, могат да бъдат някои сулфици, карбонати, сулфати, глинести минерали, кварц, хлориди и вероятно алкалоземни хидроксици и зеолити. Променителни продукти на теригенните и автогенните минерали са Fe- и Al-оксихидроксици, сулфати, каолинит, илит, хлорит, мусковит, зеолити и калцит (Vassilev, Vassileva, 1996b). По-детайлно са изследвани минералогията и химичния

състав на въглища и въглищни пепели от основните български басейни и е създаден модел за сравнителна характеристика на техния състав (Vassilev, Vassileva 1998). Установен е мацералният, микролитотипният, минералният и химичният състав на бобовдолски въглища и продукти от тяхното обогатяване (Василев и др., 1995; Йосифова и др., 1995). Поведението на главните и второстепенните минерали по време на ниско- (<200°C) и високотемпературно (815°C) опепеляване на разнообразни въглища също е охарактеризирано (Vassilev, Vassileva, 1996b).

На базата на изследвания върху минералния и химичния състав на въглища от 41 находища са установени редица зависимости между техния състав и ранг (Vassilev *et al.*, 1996), пепелно съдържание (Vassilev *et al.*, 1997) и температура на стапяне на въглищната им пепел (Vassilev *et al.*, 1995b; Vassilev *et al.*, 1995c). Установено е, че въглищата с по-високи ранг и пепелно съдържание са богати на елементи, които асоциират главно с теригенни минерали, докато тези с по-ниски ранг и пепелно съдържание показват набогатяване на елементи, които асоциират доминиращо с автогенни минерали и органично вещество. Доказано е, че въглищата с ниска температура на стапяне на пепелта са нискорангови с повишени съдържания на S, Ca, Mg, Fe и Na (респективно сулфати, карбонати, сулфици, оксиди, монтморилонит и фелдшпати). Съответно тези с висока температура на стапяне на пепелта, имат напреднал ранг и повишени съдържания на Si, Al и Ti (респективно кварц, каолинит, ругил, Fe-оксиди и сидерит) (Vassilev *et al.*, 1995b; Vassilev *et al.*, 1995c).

Фазово-минераложките трансформации и химични взаимодействия в неорганичното вещество при лабораторно нагряване (100-1600°C) на български въглища от 6 басейна (София, Марица-запад, Марица-изток, Бобов дол, Балкан и Перник) също са детайлно охарактеризирани и систематизирани. Изследвано е поведението на 39 минерала и фази с първичен или вторичен генезис в продуктите. На тази база са систематизирани процесите, които водят до формиране на твърдите продукти при окисление и изгаряне на изследваните въглища. Посочени са температурните интервали, в които се извършват тези трансформации. Някои технологични и екологични проблеми, свързани с изгарянето на изследваните български въглища, също са дискутирани (Василева, 2002; Vassileva, Vassilev, 2002a; Vassileva, Vassilev, 2002b; Vassileva, 2003a; 2003b).

Геохимичните особености (съдържания, тенденции за концентрация и форми на присъствие) на 67 елемента в разнообразни въглища и въглищни пепели също са приоритетно изследвани. Най-високи надкларкови съдържания в пепелта от български и украински въглища показват елементи като Ag, Ba, Bi, Cs, Cu, Rb, Sb и U (Vassilev, Vassileva, 1997). За пепели от испански и турски въглища тези елементи са съответно Ba, Cr, P, Sc (Vassilev *et al.*, 2003) и Cs, Li, Nb и V (Vassilev *et al.*, 2005a). Установено е, че редките и разсеяни елементи са концен-

трирани главно в тежките акцесорни минерали и органичното вещество на въглищата. В намаляващ ред на значимост, тези елементи се срещат като: елементо-органични съединения; примеси в минералното вещество; главни компоненти в минералното вещество; главни компоненти и примеси в неорганичното аморфно вещество; елементи във флуидната съставка (Vassilev, Vassileva, 1997).

Изследвана е витренова леща от находище Вълче поле с уникално съдържание на редица редки и разсеяни елементи. Установено е, че елементи като As, Se, Ge, Hf, Mo, Sb, Sm, Tb, U, V, Y, Yb, Zn и Zr показват тясна асоциация или преобладаващо сродство с органичното вещество, въпреки че някои от тях образуват собствени минерали (Ce, Hf, V, Y, Zn, Zr) или се срещат като елементи-примеси в други минерали (As, Hf, Ge, U, V, Zn, Zr) (Vassilev *et al.*, 1995a).

Проведени са детайлни изследвания върху геохимията на Cl и Br на базата на проби от 34 въглищни находища (Eskenezay *et al.*, 1998; Vassilev *et al.*, 2000a; Eskenezay, Vassilev, 2001). Хлорът е установен като елемент-примес в глинести минерали, слюда, фелдшпати, полихалит, гипс, сидерит, вулканско стъкло, фосфати и други карбонати и сулфати. Собствени негови минерали (силвин, халит, хлорапатит, карналит) също са идентифицирани. Значителни количества от хлорните йони асоциират с влагата в мезопорите на органичното вещество. Установена е характерна асоциация на Br с илит и в по-малка степен със слюда, каолинит и желязосъдържащи минерали. Дискутирани са също и условията, които благоприятстват набогатяването на въглищата с Cl и Br (Vassilev *et al.*, 2000a).

Изследван е състава на сухи водоразтворими остатъци, извлечени от 6 типа български въглища и пепели. Установено е, че значителна част от съдържанията на елементите във въглищата (Ca, Cl, Cu, Mg, Mn, Na, Pb, S, Zn) и пепелите (Ca, Cl, Cu, K, Mg, Na, Pb, S, Zn) са свързани с водоразтворими соли и органични материали. Тези мобилни елементи, както и някои въглищни разтвори с киселинен характер (Марица-изток, Перник, Бобов дол), могат да замърсят повърхностните и подпочвените води, почвите и растенията в районите на въглищните находища, хранилищата на гориво в обогатителните фабрики и ТЕЦ и отвалите на ТЕЦ (Vassileva, 2004).

Дискутирани и систематизирани са най-често използваните на настоящия етап методи за охарактеризиране на неорганичното и минералното вещество във въглищата. Представен е и критичен обзор на предимствата и ограниченията на тези методи като са направени препоръки за тяхното ефективно приложение (Tascon, Vassilev, 2000; Vassilev, Tascon 2003).

Фазово-минераложки и химичен състав на твърди отпадни продукти от ТЕЦ

Изследвани и охарактеризирани са фазово-минераложкият и химичният състав, микроструктурните и някои генетични особености на ТОП (пепели, сгурии и

сгуро-пепелни смеси) от изгаряне на въглища в 11 български ТЕЦ (Vassilev, 1995a; Vassilev, Vassileva, 1996a; Vassilev *et al.*, 2001), пепели от 4 испански ТЕЦ (Vassilev *et al.*, 2003) и сгурии и пепели от 1 турска ТЕЦ (Vassilev *et al.*, 2005a; Karayigit *et al.*, accepted (a) (b)). Тези продукти съдържат неорганична и органична съставки. Неорганичната част се състои от некристални (аморфни) компоненти и в по-малки количества – разнообразни главни, второстепенни и акцесорни минерали и неорганични фази. Описани и систематизирани са съдържанията и формите на присъствие на идентифицираните минерали и неорганични фази (около 102 минерални вида или минерални групи). Органичната съставка съдържа неизгорели въглищни компоненти, представени от слабопроменени, полукоксувани и коксувани въглищни частици. По произход минералите и фазите са: първични - минерали, които не са претърпели фазови трансформации по време на горивния процес (някои силикати, оксиди, вулканско стъкло, въглищни частици); вторични – фази, образувани по време на горенето (магнетит, хематит, метакаолинит, мулит, анхидрит, вар, периклаз, Са-Мg силикати, стъкло, полукокс, кокс); или третични - минерали, формирани при транспорта и съхранението на ТОП (някои сулфати, карбонати и оксидо-дроксиди) (Vassilev, 1995a; Vassilev, Vassileva, 1996a).

Съдържанията, тенденциите за концентрация и формите на присъствие на 67 елемента във въглища и ТОП от 11 български (Vassilev, Vassileva, 1997; Vassilev *et al.*, 2001), 4 испански (Vassilev *et al.*, 2003) и 1 турска ТЕЦ (Vassilev *et al.*, 2005a; Karayigit *et al.*, accepted (a) (b)) са изследвани. Установено е, че концентрациите на редица редки елементи (Co, Cr, Cs, Cu, Hf, Nb, Ni, Rb, REE, Sb, Sc, Ta, Tl, U, V, Zn) в български ТОП превишават значително известните кларкови съдържания. Тези елементи са набогатени главно в немагнитната, тежката и финозърнестата фракция на пепелите и обикновено присъстват като примеси в стъклените фази и различни кристални компоненти. Техните акцесорни кристални фази, елементо-органични съединения, течни и газови форми са с второстепенно значение. Някои елементи от халкофилната (As, Cu, Ga, Ge, Pb, Sb, Zn), литофилната (Ba, Be, Ce, Hf, La, Mo, Sr, U, Zr) и сидерофилната (Cr, Sc, V) групи могат да бъдат освободени в атмосферата по време на горенето на въглища. За други горивният процес е мощен фактор, предизвикващ относителното им набогатяване в пепелите и по-рядко - в сгуриите и шлаките. Значителни количества Ag, As, Hf, Pb, Tl и Zn се изнасят с димните емисии и попадат в почвите в близост до ТЕЦ. Някои редки елементи присъстват в пепелите като водоразтворими форми (As, B, Bi, Br, Cl, Cr, Cs, F, I, Li, Mn, Mo, Sr, V) и вероятно замърсяват повърхностните и подпочвените води в районите на ТЕЦ. Други редки елементи (Ba, Bi, Cd, Pb, Sc, Sr, Tl, Yb) могат да се акумулират в растителността около ТЕЦ (Vassilev, Vassileva, 1997).

За пепелите от испански ТЕЦ е установено, че са

относително по-богати на елементи като Ag, As, Ba, Ca, Cr, Cs, Li, Nb, P, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Zn и Zr в сравнение със съответните кларкови стойности (Vassilev *et al.*, 2003). Повечето от редките елементи (особено As, Bi, Cd, Ge, Pb, Sn, Tl и W) са с по-високи съдържания в пепелите, докато сгуриите са по-богати на Ca, Cs, Fe, Ho, Mn, P, Sc, Se и Tb. При изследване на въглища и отпадни продукти от ТЕЦ „Сома” (Турция) се установи, че значителни пропорции (11-59%) от елементите, първоначално присъстващи във въглищата (B, Bi, Lu, Mb, Na, Ni, S, Sb, Sn, Ta, Tm, Zn), се отделят чрез димните емисии и не се улавят от пречистващите съоръжения. Изяснени са също някои генетични особености, свойства, вероятни екологични проблеми и насоки за потенциално оползотворяване, свързани с въглищата, сгуриите и пепелите от тази ТЕЦ (Vassilev *et al.*, 2005a).

Проведено е детайлно изследване на съдържанията, формите на присъствие и поведението на Cl и Br в твърди отпадни продукти от изгарянето на въглища в 11 български ТЕЦ. И двата елемента в пепелите и сгуриите присъстват (в намаляващ ред на значимост) като: 1) примеси в стъклените фази (главно за Br); 2) примеси в различни кристални компоненти (главно за Cl); 3) органични съединения в кокса; 4) примеси във флуидната съставка; и 5) собствени неорганични фази. Доминиращи количества (до 96%) от Cl и Br, съдържащи се във въглищата, обикновено се отделят в атмосферата по време на горенето в ТЕЦ. Описани са главните причини за летливостта, кондензацията, улавянето и задържането на Cl и Br по време на въглищното изгаряне. Резултатите показват и някои възможни замърсявания с Cl и Br на въздуха, водите и почвите в районите около големите ТЕЦ (Vassilev *et al.*, 2000b).

Детайлно изследване, проведено за ТЕЦ „Република” и въглищно-обогатителна фабрика (ВОФ) „Перник”, позволи да бъде проследено поведението на главните (Al, Ca, Fe, K, Mg, S, Si, Ti), второстепенните (Na, P) и редките и разсеяни (Br, Cl, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn) елементи, както и на различни минерали в постъпващите за обогатяване въглища, обогатените въглища и ТОП от ВОФ (въглищен шлам и вместиращи скали) и ТЕЦ. Установени са съдържанията и поведението (фракциониране, летливост, кондензация, улавяне и инергизация) на гореспоменатите елементи и различни минерали по време на обогатяването и изгарянето на пернишки въглища. Резултатите дават основание да се очакват някои технологични проблеми, както и възможно замърсяване с определени елементи на въздуха, водите, почвите и растителността в районите на ТЕЦ и ВОФ (Vassilev *et al.*, 2001).

За 5 типа пепели от испански ТЕЦ е проведено систематично изследване с цел тяхното многокомпонентно, безотпадно и екологосъобразно оползотворяване. Чрез комплекс от методи, включващи флотация, магнитна и гранулометрична сепарация, разтваряне, изпарение и кристализация, последователно са извлечени 6 потенциално полезни и/или опасни продукта -

концентрати от: 1) керамични ценосфери; 2) водоразтворими соли; 3) магнитен концентрат; 4) кокс; (5) тежки минерали и фази; и накрая (6) подобрен пепелен остатък (Vassilev *et al.*, 2001; Vassilev *et al.*, 2003). Сепарираните керамични ценосфери (0,2-1,1%) са изградени от алумосиликатно стъкло, калцит, мулит, кварц, кристобалит, кокс, плагиоклаз, К-фелдшпат, доломит, гипс и Fe-оксиди. В сравнение с пепелите от ТЕЦ, те са по-богати на Al, Ca, Ce, Co, Rb, Se и Sr. Извлечените водоразтворими соли (0,2-0,6%) включват в състава си гипс, калцит, базанит, неорганично аморфно вещество, анхидрит, алунит, халит, опал, zeолити, анкерит и ярозит. Те са набогатени главно на S и Ca, и в по-слаба степен - на Al, Si, Na, K, Mg, Cl, Fe, P и Ti (Vassilev *et al.*, 2004b). Сепарираните магнитни концентрати (0,7-4,1%) се състоят от алумосиликатно стъкло (с повишено съдържание на Fe), магнетит, кварц, хематит, мулит, плагиоклаз, Fe-шпинел, кокс, К-фелдшпат, воластонит, анхидрит и ларнит. В тези фракции се срещат също и други Fe, Mg, Ti, Mn и Cr акцесорни минерали. Магнитните концентрати са богати на As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, U и Zr. Извлечените коксови фракции (1,6-22,8%) съдържат в състава си алумосиликатно стъкло, кокс (5-47% след ситов анализ и 42-93% след флотация), кварц, мулит и в по-слаба степен - магнетит, кристобалит, плагиоклаз, К-фелдшпат, воластонит, хематит, анхидрит, калцит, каолинит, ларнит и вар. Органичното вещество на тези концентрати е представено главно от анизотропни коксовани компоненти. С подчинено участие в коксовите фракции са изотропни инертинитови и порести органични материали. Коксовите концентрати са по-богати на Ag, Al, Cl, Cs, Cu, Rb, S, Sc, Se, Sr, Tb, V и Zr в сравнение с пепелите (Vassilev *et al.*, 2004a). Сепарираните тежки концентрати (0,02-0,28%) съдържат алумосиликатно стъкло, хематит, магнетит, ларнит, кварц, периклаз, мулит, корунд, свободен CaO, кокс, мелилит, рутил, плагиоклаз, воластонит, Fe шпинел и анхидрит. Редица акцесорни минерали на Ba, Ce, Cl, Cr, Cu, F, Fe, La, Mn, P, Pb, Th, Ti, Y и Zr са типични компоненти за тежките концентрати. Тези фракции са по-богати на As, Ca, Cr, Cu, Gd, Mg, Mn, Mo, Fe, Ni, Pb, S, Se, Ti, V, Zn и Zr в сравнение с пепелите. Изолираните подобвени пепелни остатъци (71,5-97,1%) включват в състава си алумосиликатно стъкло, мулит, кварц, кокс, каолинит, плагиоклаз, кристобалит, воластонит, хематит, анхидрит, К-фелдшпат, мелилит и корунд. Съдържанията на повечето елементи в подобрените пепелни остатъци са подобни на тези в пепелите като Ag, Ba, Cl, Cs, Ge, Mo, S, Sb и Sc са в значително по-ниски концентрации. Тези пепелни остатъци имат подобрен състав в сравнение с този на изходните пепели, защото те са: по-финозърнести продукти и с по-хомогенен състав; имат повишени съдържания на пуцоланови и инертни съставки и понижени концентрации на вредни компоненти (Vassilev, Menendez, in press). За всички извлечени продукти са дискутирани някои генетични особености, свойства, възможни екологични проблеми и потенциални направ-

ления за приложение. Изследването показва как едни отпадни продукти могат да се превърнат в полезни, висококачествени и скъпи материали с редица приложения. Резултатите могат да бъдат използвани като основа за многокомпонентно, безотпадно и екологосъобразно оползотворяване на различни пепели от ТЕЦ (Vassilev *et al.*, 2001).

Подобно изследване е проведено и за ТЕЦ „Сома“ (Турция) като от 2 типа пепели са отделени 6 фракции: 1) коксови концентрати; 2) леки фракции; 3) водоразтворими остатъци; 4) магнитни концентрати; 5) немагнитни грубозърнести и 6) немагнитни финозърнести фракции. Техният фазово-минераложки и химичен състав е изследван детайлно с цел да се прогнозира вероятни екологични проблеми, както и да се посочат потенциални направления за оползотворяването им. Установено е, че вероятните екологични проблеми са свързани основно с мобилността на редките и разсеяни елементи във водоразтворимите остатъци ($Sb > Mo > S > Ca$), леките фракции ($Sb > Se > As$) и коксовите концентрати ($U > S > Mn > Mo > Fe > Sb$), докато потенциалните направления за оползотворяване на пепелите са свързани главно със състава на магнитните фракции, водоразтворимите остатъци, коксовите концентрати, леките фракции и немагнитните финозърнести фракции (Vassilev *et al.*, 2005b).

Изследване върху поведението на 40 редки и разсеяни елемента по време на изгарянето на въглища в 11 български ТЕЦ показва, че димните емисии могат да бъдат източник на значително замърсяване на въздуха, водите и почвите в близост до ТЕЦ. Според изчисленията в атмосферата могат да бъдат освободени до 20-40% от Be, Sr, La, Ce, Hf, Sc, V, Cr, As и Sb, както и до 40-60% от Zr, Mo, Ba, Cu, Zn, Ge, Pb и U, от присъстващите във въглищата количества. Основните причини за освобождаване на тези елементи в атмосферата са тяхното интензивно изпарение и сублимация в горивната камера и непълната им кондензация в пепелта, както и миграцията им посредством фините пепелни частици ($< 10 \mu m$), които не са уловени от пречистващите съоръжения (Vassilev, 1995b).

Изучен е механизмът на образуване на серните емисии и тяхното улавяне при изгаряне на български въглища. Изтъкнато е, че традиционното пулверизиращо изгаряне (1200-1600 °C) на високосернисти въглища в ТЕЦ е неподходящо от екологична гледна точка и би трябвало да се използват други алтернативи. За целта е предложено изгаряне в кипящ слой (флуидизиращо легло) и избирателно смесване на различни типове въглища, които съдържат определени минерали (Vassileva, Vassilev, 2004).

Изследвани са възможностите за пречистване на отпадни води от 10 български ТЕЦ, които показват високи концентрации на алкални, алкалоземни (Na, K, Ca, Mg) и халогенни (Cl, Br, F) йони със съдържания, превишаващи от 10 до 1000 пъти съответните кларкови стойности, както и някои пределно допустими концентрации. Установено е, че за пречистване

на отпадни води от ТЕЦ могат ефективно да се използват минерални сорбенти като смесено-слойни глинни, монтморилонит и клиноптилолит. Тези сорбенти могат да бъдат прилагани индивидуално и особено в комбинация, в зависимост от химичната спецификация на различните отпадни води (Vassileva *et al.*, 1996).

Фазово-минераложки и химичен състав на кокс, получен от пиролиза на твърди битови отпадъци

Коксов продукт (КТБО) от Франция, получен чрез термолиза на твърди битови отпадъци (ТБО), е изследван с цел да се охарактеризира: състава на това ново гориво и получената от него пепел (Vassilev *et al.*, 1999a); формите на присъствие на редките елементи в КТБО (Vassilev, Braekman-Danheux, 1999); и поведението на някои токсични и потенциално токсични елементи по време на изгарянето на КТБО (Vassilev *et al.*, 1999b). Химичният състав на КТБО е с повишени съдържания на пепел, N и някои редки елементи (Ag, Cd, Cl, Cr, Cu, Ho, I, Pb, Pr, Re, Sb, Sm, Sn и Zn) и понижени концентрации на летливи вещества, H и S, в сравнение с кафявите и черните въглища. КТБО е изграден от първични и новоформирани органични и неорганични съставки с флуидни включения. Органичното вещество се състои от слабо променени и коксувани (полукокс и кокс) компоненти, генерирани от хартия, дърво, текстил, пластмаси, хранителни отпадъци и други органични продукти в ТБО. Главните неорганични фази и минерали, идентифицирани в КТБО, са най-често кварц, калцит, стъкло, каолинит, талк, илит, мусковит, zeолити, K-фелдшпат, хлорит, магнетит, хематит, рутил, гипс, халит и апатит, плюс още 24 второстепенни и аксесорни минерала. Установени и обобщени са формите на присъствие, съдържанията и някои генетични особености на идентифицираните минерали, фази и редица елементи по време на термолизата на ТБО и изгарянето на КТБО. Разпределението на редките и разсеяни елементи в КТБО се контролира главно от органичното вещество, глинестите минерали и Fe-оксидроксида, а в някои случаи - от карбонати, сулфати, фосфати, хлориди и сплави. Тези елементи присъстват в КТБО (в намаляващ ред на значимост) като: елементо-органични съединения; включения в минералното вещество; главни компоненти на минералното вещество; главни компоненти и включения в неорганичното аморфно вещество; и елементи във флуидната съставка. Установено е, че около 60-87% от Sb, Pb и Cu и значителни количества от $Fe > Zn > Ni > Mn > Cr$ са летливи при изгаряне на КТБО и е характеризирано поведението им в температурния интервал 500-1200°C. Перспективни сорбенти и инертанти за улавяне и задържане на най-летливите Pb, Sb и Cu в пепелта от КТБО са каолинит и монтморилонит или въглища, богати на тези минерали. Установено е, че когато се извърши ефективно промиване (дехлориране и десулфатиране) на КТБО, употребата на сорбенти за улавяне на някои метали може

да бъде редуцирана или дори избегната. Дадени са препоръки за използването на КТБО, които засягат разделното събиране, сепарационните процедури и ефективността на извличане на някои хлоридни и сулфатни съединения на тежки метали от ТБО и КТБО още преди тяхната пиролиза и изгаряне.

Фазово-минераложки и химичен състав на каталитични коксови сорбенти за редукция на NOx газове

Въглищен кокс и активиран кокс, получени от нискорангови испански въглища и импрегнирани с моделни V съединения (V_2O_5 и HN_4VO_3), както и пепел от петролен кокс (богата на V, Fe и Ni), са тествани като каталитични коксови сорбенти (ККС) за редукция на промишлени NOx газове (Braekman-Danheux *et al.*, 1998; Moliner *et al.*, 1998; Moliner *et al.*, 1999; Vassilev *et al.*, 1999c; Vassilev *et al.*, 2002; Lazaro *et al.*, 2003; Lazaro *et al.*, 2004). Изследвани са фазово-минераложкия и химичния състав, съдържанията и поведението на преходните метали, както и морфогенезиса, специфичната повърхност, киселинно-основния потенциал, повърхностните активни центрове и окислително-редукционните трансформации на ККС. Данните показват, че някои първични минерали (пирит, ярозит, щербинаит, кулсонит, треворит) и новоформирани фази на Fe, V и Ni (пиротин, магнетит, вюстит, хематит, парамонтозит, карелианит) са активни каталитични центрове и перспективни окислително-редукционни индикатори. Дадена е процедурата, която може да осигури най-подходящите условия за приготвяне на ефективни и евтини ККС за редукция на NOx (Vassilev *et al.*, 2002). Установено е, че ККС, приготвени без добавка на редукиращ реактив, са активни за редукция на NOx при температури над 350°C. Специфичната повърхност на ККС практически не оказва влияние върху ефективността им за редукция на NOx, докато повърхностните активни центрове играят водеща роля за поведението на ККС (Lazaro *et al.*, 2003). Сорбенти, получени с добавка на амоняк като редукиращ агент, показват активност за редукция на NOx при ниска температура (150°C). Най-ефективните ККС са тези, приготвени от активиран кокс, като импрегнирането му с пепел от петролен кокс значително подобрява поведението им. Последното е свързано с комбинирания ефект на повърхностната химия на въглеродната подложка и каталитичната активност на импрегнираните компоненти (Lazaro *et al.*, 2004).

Заключение

Основният научен принос от изследванията по проекта се състои в установяването на минералния, фазовия и химичния състав на въглища от редица находища у нас и в чужбина, продукти от тяхното изгаряне в ТЕЦ и лабораторни условия, кокс от твърди битови отпадъци и коксови каталитични сорбенти. На базата на получените резултати е поставена научна основа за тяхното комплексно, безотпадно и екологосъобразно

оползотворяване. Предложени са технологични решения за инертизиране на токсичните тежки метали при изгаряне на кокс от твърди битови отпадъци и са създадени каталитични сорбенти за редуциране на NOx газове. Някои от конкретните научни приноси са следните:

1) Установен и охарактеризиран е минералният и химичният състав на въглища и въглищни пепели от 54 находища и басейни в Австралия, България, Испания, Канада, Китай, Русия, САЩ, Турция, Украйна, Южна Африка и Япония. Идентифицирани са формите на присъствие на 73 елемента във въглища и въглищни пепели. Изяснени са връзките между неорганичния състав на въглищата и техния ранг, пепелно съдържание и топимост на пепелите.

2) Установен и охарактеризиран е фазово-минераложкият и химичният състав на твърди отпадни продукти, получени от изгарянето на въглища в 16 ТЕЦ от България, Испания и Турция. Изследвани и систематизирани са фазовите трансформации, които протичат в неорганичното вещество на въглищата при изгаряне в ТЕЦ, и е изяснен механизъмът на формиране на отпадните продукти. Получени и охарактеризирани са 6 полезни и/или потенциално опасни продукта с цел комплексно, безотпадно и екологосъобразно оползотворяване на пепели от ТЕЦ. Установени са причините и компонентите, които водят до замърсяване на околната среда (въздух, води, почви и растителност) в районите на ТЕЦ. Предложени са ефективни минерални сорбенти за пречистване на отпадни води от ТЕЦ.

3) Установен и охарактеризиран е фазово-минераложкият и химичният състав на коксовани продукти, получени от пиролиза на твърди битови отпадъци от Франция. Предложени са технологични решения за инертизиране на токсичните тежки метали при изгаряне на тези продукти.

4) Създадени и охарактеризирани са евтини каталитични сорбенти за редукция на промишлени NOx газове. Те се базират на въглищен кокс, който е импрегниран с преходни метали, извлечени от петролни отпадъци.

Научните приноси по проекта за периода 1995-2004г. са публикувани в 48 статии (вкл. и тези под печат или приети за печат през 2005 г.), от които 25 - в авторитетни международни списания с импакт фактор (Fuel, International Journal of Coal Geology, Energy and Fuels, Fuel Processing Technology, Energy Sources). Откритите по тях цитати са 111. Изнесени или представени са 15 доклада, лекции или постери на научни форуми в Белгия, Германия, Дания, Испания, Китай, Колумбия, Румъния, САЩ, Турция, Франция и Унгария.

Литература

Василев, С., М. Йосифова, С. Вълчева. 1995. Петрографски, минерален и химичен състав на въглища и отпадни продукти от Централна обогатителна фабрика „Бобов дол“: II. Минерален и химичен състав. - *Год. на СУ, ГГФ*, кн. 1 - геология, 87, 103-123.

- Василева, X. 2002. Фазово-минераложки превръщания и химични взаимодействия в неорганичното вещество при изгаряне на български въглища. - *Автореферат на докторска дисертация*, София, 41 с.
- Йосифова, М., С. Вълчева, С. Василев. 1995. Петрографски, минерален и химичен състав на въглища и отпадни продукти от Централна обогатителна фабрика „Бобов дол“: I. Петрографски състав. - *Год. на СУ, ГГФ*, кн. 1 - геология, 87, 85-101.
- Braekman-Danheux, C., R. Moliner, A. Fontana, S. Vassilev, I. Suelves. 1998. Coal chars doped with transition metals as low cost catalytic sorbents for NO_x reduction. - In: P. Rahimi and M. Fatemi (Eds.), *Preprints of Symposia of the 216th American Chemical Society (ACS)*, August 22-27, Boston, USA, vol. 43, No. 4, 857-861.
- Eskenazy, G., S. Vassilev. 2001. Geochemistry of chlorine and bromine in Bulgarian coals. - *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 62, 1-3, 37-46.
- Eskenazy, G., S. Vassilev, E. Karaivanova. 1998. Chlorine and bromine in the Pirin coal deposit, Bulgaria. - *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 59, 2, 67-72.
- Karayigit, A., G. Karayigit, Y. Bulut, A. Alastuey, X. Querol, S. Vassilev, C. Vassileva, (accepted) (a). Mass balance of major and trace elements in coal-fired Soma power plant, Turkey. - *Energy Sources*. Karayigit, A., Y. Bulut, X. Querol, A. Alastuey, S. Vassilev (accepted) (b). Variations in fly ash compositions from the Soma power plant, Turkey. - *Energy Sources*.
- Lazaro, M. J., I. Suelves, R. Moliner, S. Vassilev, C. Braekman-Danheux. 2003. Low cost catalytic sorbents for NO_x reduction. 2. Tests with no reduction reactives. - *Fuel*, 82, 7, 771-782.
- Lazaro, M. J., M. Galvez, I. Suelves, R. Moliner, S. Vassilev, C. Braekman-Danheux. 2004. Low cost catalytic sorbents for NO_x reduction. 3. NO reduction tests using NH₃ as reducing agent. - *Fuel*, 83, 7-8, 875-884.
- Moliner, R., C. Braekman-Danheux, A. Fontana, I. Suelves, T. Thiemann, S. Vassilev. 1998. Low cost catalytic sorbents for NO_x reduction based on coal chars doped with transition metals. - In: D. McCaffrey (Ed.), *Proceedings of the 3rd International Conference on Coal Utilization Science and Technology (CUSTNET)*, May 6-7, Bucharest, Romania, Session 3, 41-141-6.
- Moliner, R., M. Lazaro, I. Suelves, C. Braekman-Danheux, S. Vassilev. 1999. NO_x reduction on coal chars doped with petroleum ashes. - In: B. Li and Z. Liu (Eds.), *Proceedings of the 10th International Conference on Coal Sciences*, Shanxi Science and Technology Press, September 12-17, Taiyuan, Shanxi, China, vol. II, 1513-1516.
- Tascon, J., S. Vassilev. 2000. La materia mineral del carbon: metodos de caracterization. - In: *Proceedings of the V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnologia del Carbon*, Novembre 29 - Decembre 2, Valledupar, Columbia, 19-23.
- Vassilev, S. 1995a. Phase-mineralogical studies on solid waste products from burning of Bobov Dol coal at „Bobov Dol” thermo-electric power plant. - *Annuaire de l'Universite de Sofia*, Livre 1-Geologie, 84, 85-108.
- Vassilev, S. 1995b. Stack emissions from coal-fired power stations: an environmental pollution with trace elements. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 48, 4, 45-47.
- Vassilev, S., C. Braekman-Danheux. 1999. Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste. 2. Occurrence, abundance and source of trace elements. - *Fuel Processing Technology*, 59, 135-161.
- Vassilev, S., C. Braekman-Danheux, P. Laurent. 1999a. Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste. 1. Phase-mineral and chemical composition. - *Fuel Processing Technology*, 59, 95-134.
- Vassilev, S., C. Braekman-Danheux, P. Laurent, T. Thiemann, A. Fontana. 1999b. Behaviour, capture and inertization of some trace elements during combustion of refuse-derived char from municipal solid waste. - *Fuel*, 78, 1131-1145.
- Vassilev, S., C. Braekman-Danheux, R. Moliner, I. Suelves. 1999c. Characterization of coal chars impregnated with transition metals for low-cost catalytic NO_x reduction. - In: B. Li and Z. Liu (Eds.), *Proceedings of the 10th International Conference on Coal Sciences*, Shanxi Science and Technology Press, September 12-17, Taiyuan, Shanxi, China, vol. II, 1517-1520.
- Vassilev, S., C. Braekman-Danheux, R. Moliner, I. Suelves, M. J. Lazaro, T. Thiemann. 2002. Low cost catalytic sorbents for NO_x reduction. 1. Preparation and characterization of coal char impregnated with model vanadium components and petroleum coke ash. - *Fuel*, 81, 1281-1296.
- Vassilev, S., C. Vassileva. 1996a. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. - *Fuel Processing Technology*, 47, 261-280.
- Vassilev, S., C. Vassileva. 1996b. Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes. - *Fuel Processing Technology*, 48, 85-106.
- Vassilev, S., C. Vassileva. 1997. Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations. - *Fuel Processing Technology*, 51, 19-45.
- Vassilev, S., C. Vassileva. 1998. Comparative chemical and mineral characterization of some Bulgarian coals. - *Fuel Processing Technology*, 55, 55-69.
- Vassilev, S., C. Vassileva, A. Karayigit, Y. Bulut, A. Alastuey, X. Querol. 2005a. Phase-mineral and chemical composition of composite samples from feed coals, bottom ashes and fly ashes at the Soma power station, Turkey. - *International Journal of Coal Geology*, 61, 35-63.
- Vassilev, S., C. Vassileva, A. Karayigit, Y. Bulut, A. Alastuey, X. Querol. 2005b. Phase-mineral and chemical composition of fractions separated from composite fly ashes at the Soma power station, Turkey. - *International Journal of Coal Geology*, 61, 65-85.
- Vassilev, S., G. Eskenazy, C. Vassileva. 2000a. Contents, modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal. - *Fuel*, 79, 903-921.
- Vassilev, S., G. Eskenazy, C. Vassileva. 2000b. Contents, modes of occurrence and behaviour of chlorine and bromine in combustion wastes from coal-fired power stations. - *Fuel*, 79, 923-937.
- Vassilev, S., G. Eskenazy, C. Vassileva. 2001. Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal, Bulgaria. - *Fuel Processing Technology*, 72, 103-129.
- Vassilev, S., G. Eskenazy, E. Karaivanova. 1997. Chlorine and bromine in Bulgarian coals and their combustion wastes. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 50, 7-8, 45-48.
- Vassilev, S., G. Eskenazy, M. Tarassov, V. Dimov. 1995a. Mineralogy and geochemistry of a vitrain lens with unique trace element content from the Vulche Pole coal deposit, Bulgaria. - *Geol. Balc.*, 25, 3/4, 111-123.
- Vassilev, S., J. Tascon. 2003. Methods for characterization of inorganic and mineral matter in coal: a critical overview. - *Energy and Fuels*, 17, 2, 271-281.
- Vassilev, S., K. Kitano, C. Vassileva. 1996. Some relationships between coal rank and chemical and mineral composition. - *Fuel*, 75, 1537-1542.
- Vassilev, S., K. Kitano, C. Vassileva. 1997. Relations between ash yield and chemical and mineral composition of coals. - *Fuel*, 76, 3-8.
- Vassilev, S., K. Kitano, S. Takeda, T. Tsurue. 1995b. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility. - *Fuel Processing Technology*, 45, 27-51.
- Vassilev, S., K. Kitano, S. Takeda, T. Tsurue. 1995c. Relationship between fusibility and mineral and chemical composition of coal ashes. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 48, 7, 51-54.
- Vassilev, S., R. Menendez (in press). Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 4. Characterization of heavy concentrates and improved fly ash residues. - *Fuel*.
- Vassilev, S., R. Menendez, A. Borrego M. Diaz-Somoano, M. R. Martinez-Tarazona. 2004a. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent fly ash utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates. - *Fuel*, 83, 11-12, 1563-1583.
- Vassilev, S., R. Menendez, D. Alvarez, A. Borrego. 2001. Multicomponent utilization of fly ash: dream or reality. - In: *Proceedings of the International Ash Utilization Symposium*, Lexington, KY, USA, October 22-24, 216-236.
- Vassilev, S., R. Menendez, D. Alvarez, M. Diaz-Somoano, M. R. Martinez-Tarazona. 2003. Phase-mineral and chemical composition

- of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. - *Fuel*, 82, 14, 1793-1811.
- Vassilev, S., R. Menendez, M. Diaz-Somoano, M. R. Martinez-Tarazona. 2004b. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and water-soluble salt concentrates. - *Fuel*, 83, 4-5, 585-603.
- Vassileva, B., S. Vassilev, C. Vassileva. 1996. Effective use of mineral sorbents for purification of waste waters from thermo-electric power stations. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 49, 4, 59-62.
- Vassileva, C. 2003a. Phase-mineral transformations in inorganic matter of Bulgarian lignites during heating. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 56, 6, 41-48.
- Vassileva, C. 2003b. Phase-mineral transformations in inorganic matter of Bulgarian subbituminous and bituminous coals during heating. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 56, 9, 19-26.
- Vassileva, C. 2004. Some environmental aspects related to water-soluble fractions in Bulgarian coals and fly ashes. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 57, 7, 71-76.
- Vassileva, C., S. Vassilev. 2002a. Relations between ash-fusion temperatures and chemical and mineral composition of some Bulgarian coals. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 55, 6, 61-66.
- Vassileva, C., S. Vassilev. 2002b. General observations on the phase-mineral transformations in inorganic matter of some Bulgarian coals during heating. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 55, 7, 47-50.
- Vassileva, C., S. Vassilev. 2004. Some environmental aspects related to sulphur emissions during combustion of Bulgarian coals. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 57, 9, 29-32.