

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”
ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФСКИ ФАКУЛТЕТ
Катедра „Геология, палеонтология и изкопаеми горива“

Деница Тодорова Апостолова

**ХАРАКТЕРИСТИКА НА БИОМАРКЕРИ И
ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТНИ
ВЪГЛЕВОДОРОДИ ВЪВ ВЪГЛИЩА С РАЗЛИЧНА
СТЕПЕН НА ВЪГЛЕФИКАЦИЯ И ПЕПЕЛИ ОТ
БЪЛГАРСКИ ТОПЛОЕЛЕКТРИЧЕСКИ
ЦЕНТРАЛИ**

Научна специалност:

4.4. Науки за Земята (Геология и проучване на полезни изкопаеми –
Въглищна геология)

Автореферат

за придобиване на
образователна и научна степен “доктор”

Научен ръководител:
проф. д-р Ирена Костова

София, 2018 г.

Защитата на дисертацията ще се състои на 04.12.2018 г. (вторник) от 17 ч. в аудитория 277 на СУ „Св. Климент Охридски“.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в канцеларията на Геолого-географски факултет на Софийски университет „Св. Климент Охридски“, бул. Цар Освободител № 15, етаж 2, стая 254. Авторефератът, рецензиите и становищата на членовете на научното жури са публикувани на сайта на СУ „Св. Климент Охридски“ (uni-sofia.bg).

Дисертационният труд е обсъден на разширен катедрен съвет на Катедра „Геология, палеонтология и изкопаеми горива“, проведен на 13.09.2018 г. и насрочен за защита след решение на Факултетния съвет на Геолого-географски факултет от 17.09.2018 г. и със Заповед РД 38-599/26.09.2018 на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски“

Научно жури:

1. проф. д-р Мая Стефанова (рецензент)
2. доц. д-р Никола Ботушаров (рецензент)
3. проф. д-р Ирена Костова
4. проф. д-р Калинка Маркова
5. доц. д-р Стефан Маринов

Характеристика на дисертационния труд

Дисертацията съдържа 139 страници текст, включващи 62 фигури, 17 таблици и 15 страници литература (общо 242 цитирани заглавия)

Материалът на дисертацията е структуриран в следните глави:

Въведение	4
1. Литературен обзор	
1.1. Изследване на биомаркери във въглища в световен мащаб	8
1.2. Изследване на биомаркери във въглища в България	11
1.3. Изследване на ПАВ във въглища и летливи пепели в световен мащаб	14
1.4. Изследване на ПАВ във въглища и летливи пепели в България	21
2. Материал и методи на изследване	
2.1. Материал	
2.1.1. Опробване на въглища от басейни	26
2.1.2. Опробване на въглища постъпващи за изгаряне в ТЕЦ	27
2.1.3. Опробване на пепели от ТЕЦ	30
2.2. Методи на изследване	
2.2.1. Технически анализ и определяне на общата и видовете сяра	32
2.2.2. Елементен анализ	32
2.2.3. Определяне на съдържанието на ТС и ТОС	32
2.2.4. Rock Eval пиролиза	32
2.2.5. Петрографски анализ	33
2.2.6. Газхроматографски – масспектроскопски анализ	33
3. Геоложка характеристика на въглищните басейни	34
4. Характеристика, състав на органичното вещество, биомаркери и ПАВ във въглища от басейни	
4.1. Основна характеристика на въглищата	37
4.2. Състав на органичното вещество	42
4.3. Характеристика на биомаркерите във въглищата	44
4.4. Полициклични ароматни въглеводороди във въглищата	67
5. Характеристика и ПАВ на въглища от топлоелектрически централи	
5.1. Характеристика и основни показатели на въглищата от ТЕЦ	80
5.2. Полициклични ароматни въглеводороди във въглища от ТЕЦ	80
6. Характеристика и ПАВ на летливи пепели от топлоелектрически централи	
6.1. Обща характеристика на летливи пепели	94
6.2. Характеристика на екстрахирано органично вещество от летливи пепели	98
6.3. Полициклични ароматни въглеводороди в летливи пепели от ТЕЦ	103
7. Изводи	119
8. Приноси на дисертационния труд	122
Литература	123

Обща характеристика на дисертационния труд

Актуалност на темата. Добивът и изгарянето на въглища в топлоелектрически централи (ТЕЦ) причинява сериозни вреди на околната среда и крие редица опасности за човешкото здраве. Проблемите, които са свързани основно с отделяните при изгарянето на въглищата емисии, са следните: глобална промяна на климата и повишаване температурата на околната среда, причинена от нарастване на нивото на CO_2 в атмосферата; замърсяване на въздуха, причинено от отделянето на серни и азотни оксиди и освобождаване на редица токсични елементи и съединения. Една такава група органични съединения са полицикличните ароматни въглеводороди (ПАВ). Те преминават в атмосферата в газообразно състояние, полепнали по повърхността или вмесени в порите на фините прахови частици (летливи пепели). Шестнадесет ПАВ са посочени от Американската агенция по опазване на околната среда (US EPA) като вредни за нея и човешкото здраве. Източник на ПАВ са и въглищата от пластове и находищата, тъй като те са част от състава на въглищната матрица. Тези токсични съединения се отделят в околната среда при естествена ерозия на въглищното вещество, при добива, транспорта и химическата преработката на въглищата. Споменатите по-горе процеси и дейности с освобождаването на природните ПАВ са недостатъчно изучени както в световен мащаб, така и у нас. Използването на въглищата за енергийни цели заема традиционно голям дял в икономиката на България. Изгарянето на въглища способства както за глобално, така и за локално замърсяване, включително с ПАВ на всички елементи на околната среда – въздух, води, почви и растителност в районите на ТЕЦ.

Изследването на хемифосилните органични съединения, т.нар. биомаркери, допринася за по-пълното изучаване структурата на въглищното вещество. Те дават информация за вида на древната блатна растителност и са индикатори за условията в палеосредата и степента на диагенетичните промени.

Поради непълната информация или липсата на такава по посочените по-горе проблеми настоящето изследване си поставя за цел да допълни и разшири съществуващата, а също и да даде нова информация за състава на биомаркерите във въглищата и да предостави нови данни за вида и съдържанието на ПАВ в български въглища от басейни, въглища и пепели от топлоелектрически централи.

Цели на дисертационния труд. Основните въпроси, поставени за решаване в настоящето изследване, са: 1) Да бъде определен състава на биомаркерите на фосилните

твърди горива. В понятието „биомаркери“ са включени група органични съединения, наречени още хемифосили или реликтови въгледороди, които дават информация за източника на органичното вещество и вида да изходната растителност, а също така представляват индикатори за условията на палеосредата и протеклите диагетични процеси. 2) Извършване на детайлна характеристика на съдържанието и разпределението на ПАВ във въглища и във въглища и пепели от ТЕЦ. 3) Установяване на зависимост между вида и количество на ПАВ във въглища с различна степен на въглефикация.

За постигане на поставените цели са проведени следните анализи и използвани следните методи: стандартни химични анализи за определяне на основните технически показатели (W^a , A^d , V^{daf}), видовете сяра (S_t , S_{py} , S_{sulf} , S_{org}), основните елементи на органичното вещество (C, H, N, O) и общ органичен въглерод (TOC), микроскопски наблюдения, сканираща електронна микроскопия (SEM), Rock Eval пиролиза, газхроматографски – масспектроскопски анализ (GC-MS) и обработка на данните.

Изследванията бяха извършени в периода 2013-2017 г., като част от аналитичната работа беше проведена в лабораторията по Органична петрология и геохимия на Катедра Геология, палеонтология и изкопаеми горива, СУ „Климент Охридски“, в Center for Applied Energy Resources, Университет на Кентаки, САЩ и в Университета по Минно дело и технологии в Пекин, Китай. Основните изследвания на органичното вещество на въглищата и пепелите бяха направени в Минния университет в Леобен, Австрия.

Основните научни приноси на настоящата работа са следните:

Извършено е мащабно изследване на състава на биомаркери на въглища от 8 басейна и са определени ПАВ във въглища от въглищни басейни и във въглища и летливи пепели от 7 български топлоелектрически централи.

1) За първи път са определени вида и съдържанието на биомаркери във въглищата от Ораново-Симитлийски басейн и е допълнена и обогатена тази информацията за 7 български басейна (Източномаришки, Станяански, Бургаски, Пернишки, Балкански, Добруджански и Свогенски). Въз основа на тези данни е направен опит за определяне видът на изходната растителност и физико-химичните условия на средата, което дава възможност да се направи опит за реконструкция на палеосредата в древните торфени блата.

2) За първи път са изследвани видът и концентрацията на ПАВ във въглища с

различна степен на въглефикация от 8 басейна и са направени някои предположения относно механизма на образуването им.

3) За първи път са установени количествено ПАВ във въглища, изгаряни в седем български топлоелектрически централи (ТЕЦ „Марица - Изток 2“, ТЕЦ „Марица - Изток 3“, ТЕЦ „Марица 3“, ТЕЦ „Бобов дол“, ТЕЦ „Република“, ТЕЦ „Варна“, ТЕЦ „Русе“).

4) Определено е количеството на екстрахирано органично вещество в пепели и вида и съдържанието на основните групи органични съединения в него. За първи път са установени типа и количеството на ПАВ в летливи пепели от седем български ТЕЦ. Изследвано е разпределението на ПАВ в пепели, уловени от различни редове на електрофилтрите в ТЕЦ. Посочени са факторите, определящи вида и присъствието на ПАВ в летливи пепели, както и връзката на тези съединения с ораганичния въглерод.

5) Определена е степента на канцерогенност на ПАВ чрез изчисляване на В(а)Р еквивалента на въглища от басейни и на въглища и пепели от ТЕЦ.

Благодарности

През всичките тези години съм получавала помощ, съдействие и подкрепа от много колеги. На първо място това са научният ми ръководител проф. д-р Ирена Костова и консултантът ми проф. д-р Калинка Маркова, на които бих искала да изкажа дълбоката си признателност. Благодаря им за знанията и опита, които ми предадоха, а също, че бяха до мен и ми даваха кураж да продължавам през годините на усилена работа.

Благодарна съм на колегите от Минния университет в Леобен, Австрия за съдействието и помощта при извършване на основните изследвания на дисертацията ми. Извънредно признателна съм на проф. д-р Ахим Бехтел от същия университет за помощта му при извършване на газхроматографско-маспектроскопските изследвания и за съветите и напътствията му при интерпретацията на получените резултати. Искрени благодарности дължа и на проф. д-р Мая Стефанова, доц. д-р Александър Здравков и доц. д-р Никола Ботушаров за ценните им съвети при осъществяване на научните ми изследвания. Бих искала да благодаря и на д-р Дочо Дочев за неocenимата му помощ при техническото оформяне на дисертационния труд.

От цялото си сърце благодаря на прекрасното ми семейство, което винаги ме е подкрепяло и насърчавало през всичките трудни, но и радостни години на работата ми.

Посвещавам тази дисертация с обич на тях!

1. Актуални проблеми, свързани с изучаване състава на биомаркерите и полицикличните ароматни въглеводородни съединения във въглища от басейни и във въглища и пепели от топлоелектрически централи.

Направен е подробен преглед на литературата, свързана със състава на биомаркерите и ПАВ във въглища и пепели. Литературният обзор обхваща периода 1967 до 2018 г. и включва 240 литературни източници.

2. Обекти на изследване.

Изследването е извършено върху три основни групи проби: 1) въглища от български басейни, 2) въглища, които постъпват за изгаряне в ТЕЦ и 3) летливи пепели получените при изгарянето им.

- ***Опробване на въглища от басейни***

За целите на настоящата работа са взети осем броя средни проби от Източномаришкия, Станянский, Бургаския, Ораново-Симитлийския, Пернишкия, Балканския, Добруджанския и Свогенския въглищни басейни. Идеята е да се обхванат въглища от знакови български басейни с различна възраст и степен на въглефикация. Тъй като изследването е детайлно и фокусирано изцяло върху вида на органичните съединения, то е приложено върху една средна проба от въглищата от всеки един от изброените басейни. Пробите са многократно квартовани и по този начин осреднени.

- ***Опробване на въглища, постъпващи за изгаряне в ТЕЦ***

Проучването обхваща 7 български топлоелектрически централи или почти всички ТЕЦ-ове, които изгарят въглища: ТЕЦ "Марица Изток 2", ТЕЦ "Марица Изток 3", ТЕЦ „Марица 3“, ТЕЦ "Бобов дол", ТЕЦ "Република", ТЕЦ "Варна" и ТЕЦ "Русе". Някои от тях имат голямо значение за икономиката и енергетиката на страната. Част от въглищата се изгарят без предварителна подготовка, а друга част се пулверизират и по този начин се впръскват в котлите. Въглищните проби са взети от бункерите, разположени в непосредствена близост до горивните котли.

- ***Опробване на пепели от ТЕЦ***

Взети са проби от летливите пепели от всички изследвани ТЕЦ-ове. Опробвани са 5 реда от ЕФ-те на ТЕЦ „Варна“, 3 реда от ЕФ-те на ТЕЦ „Марица 3“, ТЕЦ „Бобов дол“, ТЕЦ „Република“ и ТЕЦ „Русе“, а за ТЕЦ-ове: „Марица Изток 2“ и „Марица Изток 3“ е взета средна пепелна проба.

3. Кратка характеристика на въглищните басейни и топлоелектрически централи

- ***Характеристика на въглищните басейни***

Изследването обхваща въглища с различна геоложка възраст и степен на въглефикация. Възприета е класификацията на въглищата по ранг, тип и фациес на Alpern and Lemos de Sousa (2002). Основна геоложка характеристика на изследваните въглищни басейни е представена на **таблица 3.1.**

- ***Характеристика на топлоелектрическите централи***

Основната характеристика на изследваните топлоелектрически централи е представена на **таблица 3.2.**

Таблица 3.1. Основна геоложка характеристика на изследваните въглищните басейн. По данни на Шишков и др.(1986) и Кортенски (2002)

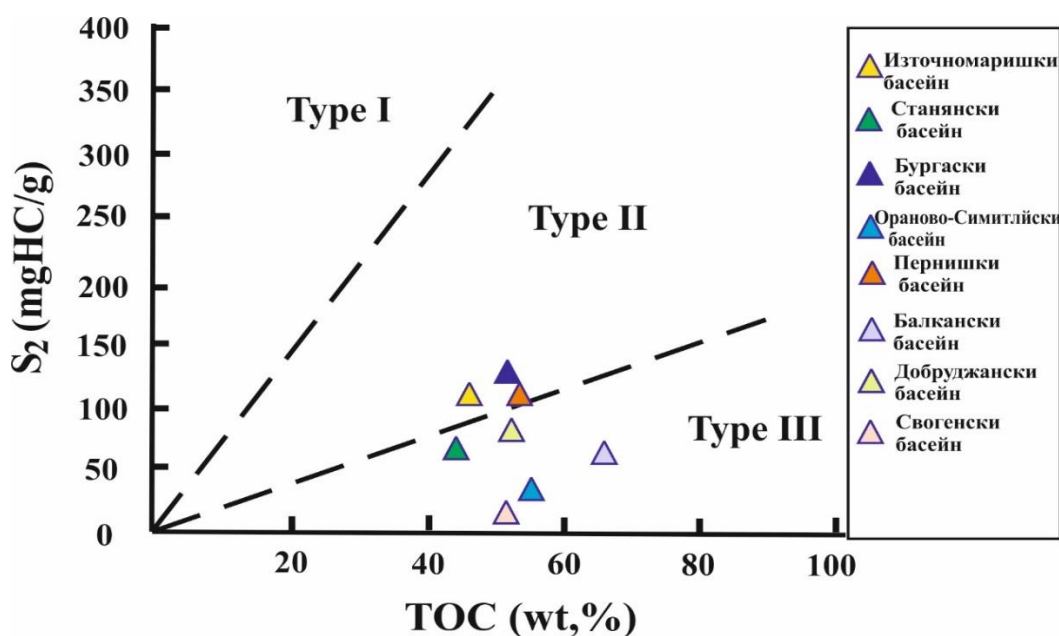
Въглищни басейни	Геоложка възраст	Степен на въглефикация/ранг	Характеристика на въгленосните седименти	Брой и дебелина на въглищните пластове
Източноаришки	ранен-среден миоцен	лигнити/нисък	Въгленосните седименти са включени в обхвата на Трояновското въгленосно ниво.	3 пласта (макс. дебелина 28 m, средна дебелина 12 m)
Станянски	късен миоцен	лигнити/нисък	Въгленосните седименти се намира в пределите на Белоземската въгленосна аргилитова свита.	1 пласт (макс. дебелина 30 m, средна дебелина 20 m)
Бургаски	среден-късен еоцен	кафяви/нисък	Въгленосните седименти са включени в пределите на Равнецката свита, която има две въгленосни нива. Въглищата са матово кафяви.	7-9 пласта (макс. дебелина 7 m, средна дебелина 2,5 m)
Ораново-Симитлийски	миоцен	кафяви/нисък	Въгленосните седименти са разположени в обсега на Орановската въгленосна свита. Въглищата са матово кафяви.	4 пласта (макс. дебелина 39 m, средна дебелина 5 m)
Пернишки	миоцен-късен олигоцен	кафяви/нисък	Дебелината на въгленосната задруга достига 100 m. Въглищата са блестящо кафяви.	5 пласта (макс. дебелина 9 m, средна дебелина 3 m)
Балкански	ценоман	черни/среден	Въгленосната задруга, чиято обща дебелина е от 80 до 120 m и съдържа от 2-3 до 8 въглищни пласта.	8 пласта (макс. дебелина 6,8 m, средна дебелина 1,25 m)
Добруджански	късен-ранен карбон	черни/среден	Това е най-големият въглищен басейн в България. Въглищата са черни от всички класове до антрацити в Могилищенската свита.	86 пласта (макс. дебелина 30 m, средна дебелина 3 m)
Свогенски	късен карбон	антрацити/висок	Въгленосните седименти са включени в следните 5 свити: Чибаовска, Беровдолска, Свогенска, Свиднишка и Царичинска свити.	от 7 до 17 пласта (минимална дебелина 0,8 m, макс. дебелина 1,2 m)

Таблица 3.2. Основна характеристика на изследваните топлоелектрически централи и на изгаряните в тях въглища.

	Номер и вид на пробата		Основна характеристика на ТЕЦ	Основна характеристика на изгаряните в ТЕЦ въглища
	въглища	пепели		
ТЕЦ „Марица - Изток 2“	1СМЕ2	1АМЕ2	Обща мощност – 1 556 MW Брой на блоковете – 8	<u>Разположение</u> – Източномаришки въглищен басейн, България <u>Възраст</u> - Миоцен <u>Ранг</u> – лигнити (нисък ранг) <u>Качество на въглищата</u> – високо съдържание на пепел, високо съдържание на сяра
ТЕЦ „Марица - Изток 3“	1СМЕ3	1АМЕ3	Обща мощност – 840 MW Брой на блоковете – 4	<u>Разположение</u> – Източномаришки въглищен басейн, България <u>Възраст</u> - Миоцен <u>Ранг</u> – лигнити (нисък ранг) <u>Качество на въглищата</u> – високо съдържание на пепел, високо съдържание на сяра
ТЕЦ „Марица 3“	1СD	1АD 2АD 3АD	Обща мощност – 120 MW Брой на блоковете – 1	<u>Разположение</u> – Източномаришки въглищен басейн, България <u>Възраст</u> - Миоцен <u>Ранг</u> – лигнити (нисък ранг) <u>Качество на въглищата</u> – високо съдържание на пепел, високо съдържание на сяра
ТЕЦ „Бобов дол“	1СВD	1АВD 2АВD 3АВD	Обща мощност – 630 MW Брой на блоковете – 3	<u>Разположение и ранг на въглищата</u> – ТЕЦ „Бобов дол“ изгаря въглища от няколко въглищни басейна – „Бобов дол“ (суббитуминозни), Перник (суббитуминозни), Ораново-Симитли (суббитуминозни), Чукурово (лигнити), Станянци (лигнити), Бели Брег (лигнити) и Бургас (суббитуминозни) <u>Възраст</u> – Неоген – лигнити и Палеоген – суббитуминозни <u>Качество на въглищата</u> – ниско до високопепелни, с ниско съдържание на сяра
ТЕЦ „Република“	1СР	1АР 2АР 3АР	Обща мощност – 105 MW Брой на блоковете – 4	<u>Разположение</u> – Пернишки въглищен басейн, България <u>Възраст</u> – Късен Олигоцен-Миоцен <u>Ранг</u> – суббитуминозни въглища (среден ранг) <u>Качество на въглищата</u> – високопепелни, средно до високо съдържание на сяра
ТЕЦ „Варна“	1СV	1АV 2АV 3АV 4АV 5АV	Обща мощност – 1260 MW Брой на блоковете – 6	<u>Разположение</u> – Донецки въглищен басейн, Украйна <u>Възраст</u> - Карбон <u>Ранг</u> – Битуминозни (висок ранг) <u>Качество на въглищата</u> – нископепелни, ниско съдържание на сяра
ТЕЦ Русе	1СR	1АР 2АР 3АР		<u>Разположение</u> – Кузнецки въглищен басейн, Русия <u>Възраст</u> - Карбон <u>Ранг</u> – битуминозни (висок ранг) <u>Качество на въглищата</u> – нископепелни, ниско съдържание на сяра

4. Изследване състава на биомаркери и ПАВ съединения във въглищата от басейни.

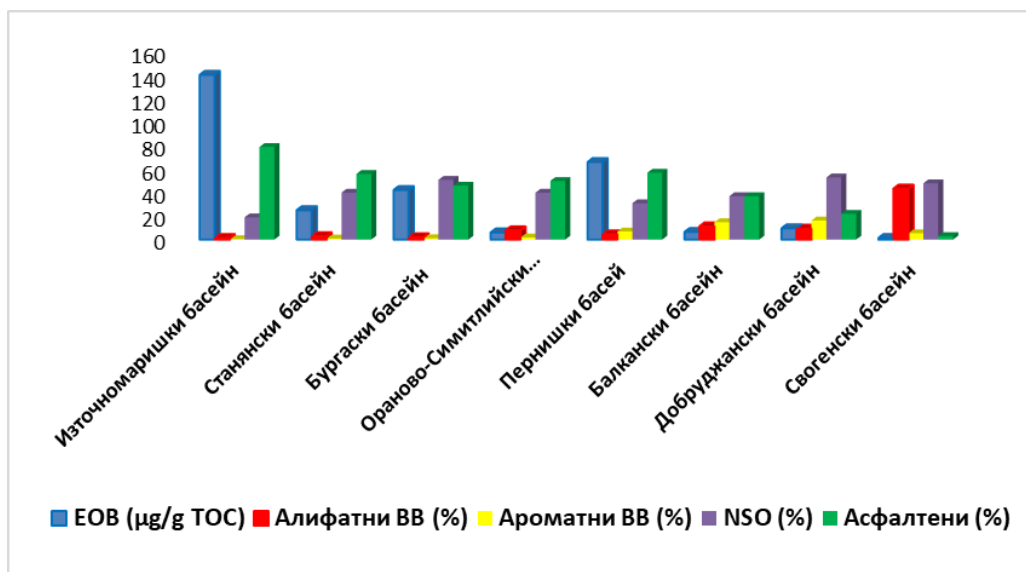
Направена е характеристика на основните показатели на въглищата от басейните. Определени са съдържанието на пепел (A^d), влага (W^a), добив на летливи вещества (V^{daf}) и количеството на обща сяра (S_{total}). Установени са основните елементи в състава на органичното вещество – С, Н, N, О. Получени са данни от Rock Eval пиролизата (T_{max} , HI , $S1$, $S2$, PI) и съдържанието на общ органичен въглерод (ТОС). Определен е типът на органичното вещество (ОВ). На **фигура 4.1.** са представени замисимостите на пик S_2 и ТОС, които са в съответствие с тези, описани за кероген III-ти тип за въглищата от Станянския, Ораново-Симитлийски, Балканския, Добруджанския и Свогенски басейни. За пробите от Източномаришкия, Бургаския, Пернишкия басейни, тези стойности са разположени на границата на кероген II и III тип .



Фигура 4.1. Зависимост между стойностите на ТОС (wt,%) и S_2 (mgHC/g) на въглищата от изследваните басейни.

4.1 Състав на органичното вещество

Количеството на екстрахираното органично вещество (ЕОВ) в изследваните проби е различно (**фиг.4.2**). Най-ниско съдържание на ЕОВ е установено във въглищата от Свогенския (1,42 mg/g ТОС), а най-високо в тези от Източномаришкия басейн (140,57 mg/g ТОС). В почти всички изследвани проби преобладават алифатните над ароматните въглеводороди с изключение на Балканския и Добруджанския басейн. Екстрахираното органично вещество във въглищата е съставено предимно от асфалтени (3-79%) и полярни съединения (19-53%).

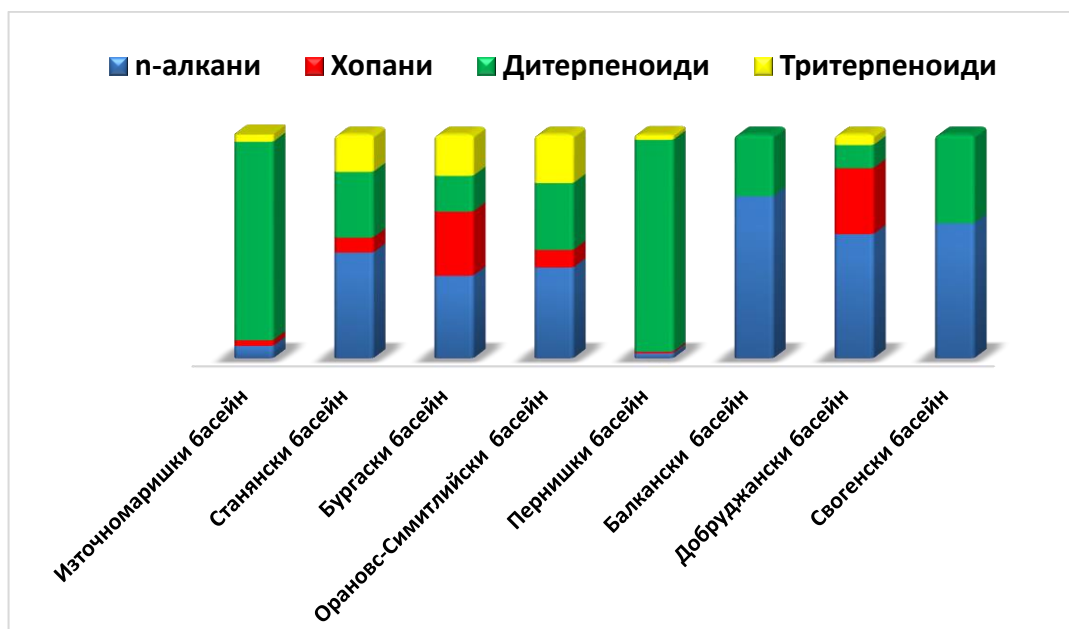


Фигура 4.2. Състав на екстрахираното органично вещество (ЕОВ) на въглищни проби от изследваните басейни.

4.2. Характеристика на биомаркерите във въглищата

- Молекулен състав на въгледородите

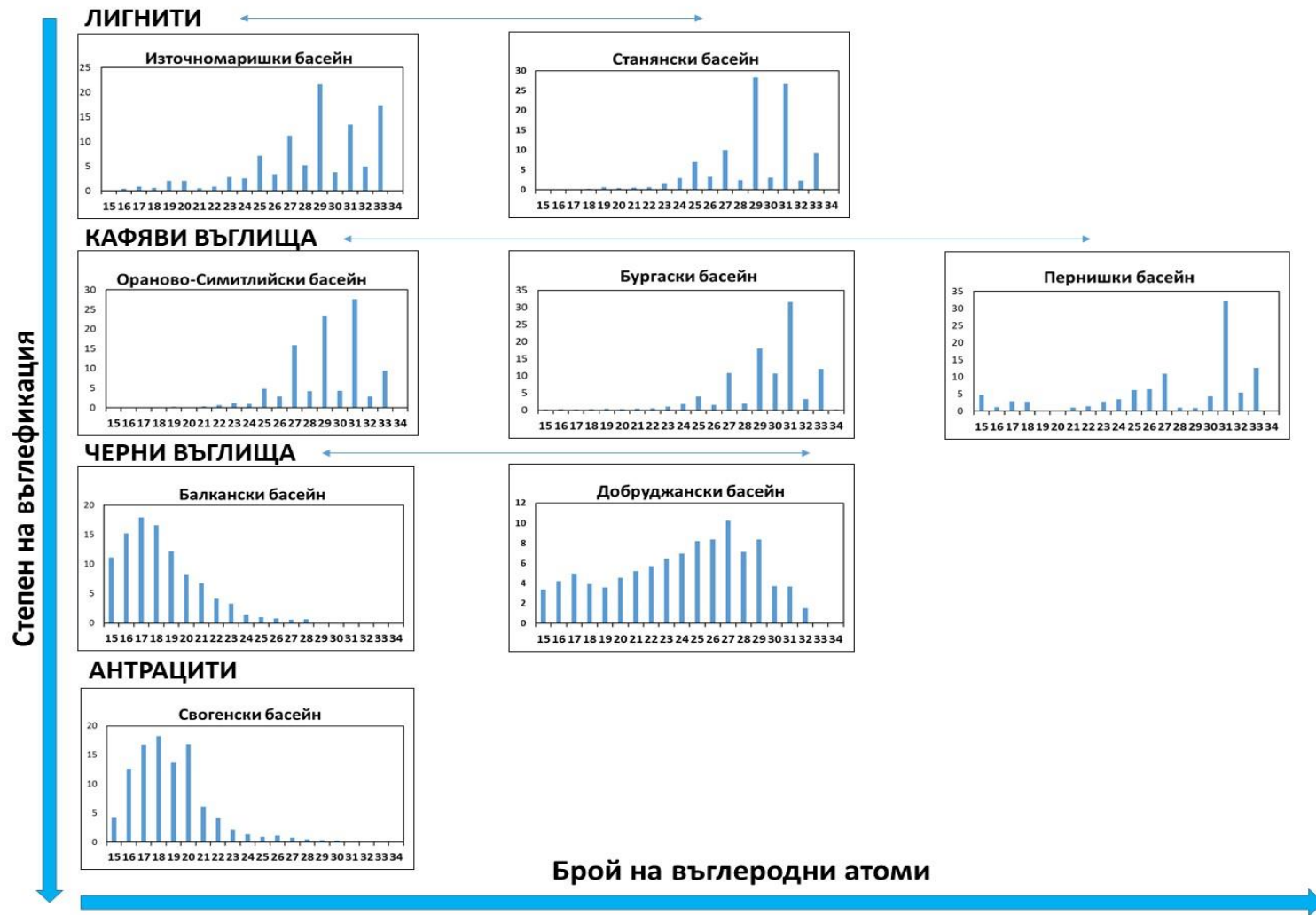
Данните за състава и разпределението на биомаркерите във въглищата от изследваните басейни е представено на **фигура 4.3; 4.4; 4.5; 4.6; 4.7; 4.8; 4.9.**



Фигура 4.3. Разределение на *n*-алкани, хопаноиди, ди- и тритерпеноиди във въглища с различна степен на въглефикация, в %.

n-Алкани

Разпределението на *n*-алканите в изследваните въглища с различна степен на въглефикация е представено на **фигура 4.4**. Във всички проби от лигнитни и кафяви въглища присъствието на *n*-алканите се характеризира с доминиращата роля на хомолозите с дълги вериги C₂₇₋₃₁ и преобладаване на *n*-алкани с нечетен брой въглеродни атоми, с максимум при *n*-C₂₉ и *n*-C₃₁. Пробите от черни въглища и антрацит се отличават *n*-алканите с къси вериги *n*-C₁₅₋₁₉. Изключение правят черните добруджански въглища, при които средно- и дълго верижните *n*-алкани са в равни количества (*n*-C₂₁₋₂₅ и *n*-C₂₇₋₃₁), както и *n*-алкани с нечетен брой въглеродни атоми, с максимум при *n*-C₂₇. За черните въглища от Балканския басейн този максимум е съответно при *n*-C₁₇, при антрацитите от Своге при *n*-C₁₈. Разпределението на *n*-алкани би могло да се промени под въздействието на бактериална дейност върху органичното вещество (Allen et al., 1971; Johnson and Calder, 1973) или поради увеличаване на термичната му зрялост (Tissot and Welte, 1984; Peters et al., 2005). Стойностите на CPI (Carbon Preference Index; по Bray and Evans, 1961) варира между 3,45 и 6,58 за лигнитите и кафявите въглища, докато за черните въглища и антрацитите неговите стойности са около 1.0. Всички стойности на CPI са в съответствие с ранга на изследваните въглища. Според Bray и Evans (1961) този индекс отразява преобладаването на нечетните над четните алкани, които обикновено се наблюдава при нисък ранг теригенно органичено вещество, което се потвърждава и в изучаваните басейни. Ниските стойности на CPI за въглищата от Балканския, Добруджанския и Свогенския басейни е характерно за високия им ранг. В редица изследвания на автори като: Cranwell (1973), Rieley et al. (1991), Ficken et al. (1998, 2000), Nott et al. (2000) върху съвременни широколистни растения доказват, че дървесните видове обикновено се характеризират с максимуми на дълговерижните въглеводороди при *n*-C₂₇ или *n*-C₂₉, докато тревните видове най-често регистрират максимум при *n*-C₃₁. Според Здравков (2011) относителните съотношения на тези максималните въглеводороди могат да се използват като индикация за промяна на пропорциите на широколистна дървесина (*n*-C₂₇ и *n*-C₂₉) и тревна растителност (*n*-C₃₁). От друга страна, Herbin и Robins (1968) отбелязват, че по-високо молекулни кутикуларни липиди (*n*-C₃₁) биха могли да се образуват в резултат на участието на иглолистна растителност. Високите количества на дълговерижни въглеводороди (C₂₉-C₃₁) по отношение на сумата от всички *n*-алкани са характерни за висши растения, в които присъстват като основен компонент различни видове восъци (Eglinton and Hamilton, 1967).



Фигура 4.4. Разпределение на *n*-алкани в изследваните въглища от басейни.

Повишеното съдържание на въглеродороди с дълга верига, отразява големия принос на сухоземните растения при образуването на въглищното вещество (Bechtel et al., 2003). Средноверижните *n*-алкани (*n*-C₂₁₋₂₅) произхождат от торфен мъх и /или водни растения (Cranwell, 1977; Nott et al, 2000; Ficken et al, 2000) и се намират в относително високи стойности в пробата от Добруджанския басейн. Също така те могат да са образувани от накъсване на дълговерижни *n*-алкани по време на по-високото термично зреење, което съответства и е с ниска стойност на CPI. Преобладаването на *n*-алкани с максимум при *n*-C₂₇ доказва наличието на органично вещество със сухоземен произход при формирането на въглищата от Добруджанския басейн. В черните въглища от Балкана и антрацитите от Своге преобладават късоверижните *n*-алкани (< *n*-C₂₀), които според Cranwell (1977) се намират предимно във водорасли и микроорганизми. Разпределението на *n*-алканите в антрацита от Свогенския басейн и черните въглища от Балканския и Добруджанския басейни по-скоро би могло да бъде повлияно от крекинг процесите на дълго верижните *n*-алкани.

Изопреноиди

Изопреноидите в изследваните въглища с различен ранг са представени от ацикличните въглеродороди пристан и фитан. Те се срещат във въглищата, нефта и седиментните скали и се използват като индикатори за окислително-редукционните условия в древните торфени блата (Didyk et al., 1978). Отношението на пристан/фитан в изследваните проби се променя от 0,74 до 3,60. Доказано е, че съотношението на двата изопреноида е силно повлияно от термичната зрелост на органичното вещество, което е свързано с по-бързото образуване на пристан с увеличаване на зрелостта (Volkman and Maxwell, 1986; Peters et al., 2005; Hughes et al, 1995; Vu et al, 2009). Тези наблюдения се потвърждава и с изследваните проби с изключение на въглищата от Ораново-Симитлийския, Балканския и Свогенския басейни. Зрялото органично вещество във въглищата от Балканския, Добруджанския, Свогенския и от части от Пернишкия басейни се характеризира със значителни количества изопреноиди, докато незрялото в Източномаришкия, Станянския, Бургаския и Ораново-Симитлийския басейни е с много ниски съдържания на пристан и фитан. Според автори, като Brooks et al., (1978); Brassell et al., (1986); Vu et al., (2009); Здравков (2011), вероятна причина за това е, че изходните вещества за образуването на изопреноидите са все още включени в макромолекулярната матрица или чрез естерификация, или чрез сулфуризация по време на ранната диагенеза и освобождаването им се извършва с увеличаване на зрелостта на органичното вещество.

Стойностите на отношението пристан/фитан във въглищата от Перникшкия, Балканския и Добруджанския басейни са по-високи от 1, което предполага окислителни условия на отлагане в съответните басейни. За останалите басейни същото отношение е по-малко или около 1, което е указание за честа промяна на окислително-редукционните процеси при отлагане (Didyk et al., 1978). Смяната на процесите на средата, би могло да се дължи на различното количество на валежите и намаляване на нивото на водата през сухите сезони, респективно увеличаване на окислителната среда в древните торфените блатата (Ivanov et al., 2007; Utescher et al., 2009; Здравков 2011).

Сески-, ди- и тритерпеноиди с не-хопанов скелет

Сески-, ди- и тритерпеноидните биомаркери са широко разпространени в различни седиментни скали, въглища и фосилни смоли (Noble et al., 1986, 1985, Otto and Wilde, 2001, Simoneit, 1986, 1977, Sukh Dev, 1989). Сескитерпеноидите са типични въгледородни биомаркери и присъстват в смолите и етеричните масла от висши растения (Simoneit 1986). Те в комбинация с дитерпеноидите са биомаркери, които служат за определяне на растителни смоли и се свързват с определени видове изходна растителност. Основните източници на сескитерпеноиди са Cupressaceae, Compositae и Dipterocarpaceae, където първата група е от растителното семейство Gymnospermae и останалите две от Angiospermae (Dicotyledonae) (Sukh Dev 1989). В алифатната фракция на всички изследвани проби са установени в значителни количества наситени и мононенаситени C₁₄ и C₁₅ сескитерпеноиди от кадинен, еудесман и дримен тип. В по-високи количества са определени сескитерпеноиди в пробите от Пернишкия (910 µg/gТОС), и Източномаришкия (92 µg/gТОС) въглищни басейни. Въгледороди на базата на кадинен тип скелет са често срещани съставни части на смоли, кехлибар и нефт (Simoneit et al. 1986, Otto and Wilde 2001). Дримен тип сескитерпеноиди се наблюдават в преобладаващи концентрации във въглищата от Пернишкия басейн (75,26 µg/gТОС). В ароматната фракция на изследваните въглищни проби са установени сескитерпеноиди от купарен, куркумен и каделен тип. Тяхното количество тук е много по-ниско от това в алифатната фракция. Отново те са определени в най-високи концентрации в кафявите въглища от Пернишкия басейн (51,00 µg/gТОС). Ароматни сескитерпеноиди не са установени в пробите от Балканския и Свогенския басейни. Купаренът е регистриран само в лигнитите и кафяви въглища с изключение на пробата от Ораново-Симитлийския басейн, докато в черните въглища и антрацита липсва. Той е много специфичен хемосистематичен маркер, тъй като неговите производни са доказани само в

съвременните видове на Cupressaceae и Taxodiaceae (Grantham and Douglas, 1980). Тези видове вече се установяват и в други въглища в България, а именно неогенските лигнити от Източномаришкия басейн (Stefanova et al. 2002). Сред съвременните кониферни семейства купаренът се среща в семейство Cupressaceae (Grantham and Douglas, 1980). Кадален тип сескитерпеноид е установен във високо количество в изследваната проба от Пернишкия басейн (38,08 $\mu\text{g/gTOC}$). Кадален и изокадален се срещат само в пробата от Добруджанския басейн в ниски концентрации (1,17 и 1,56 $\mu\text{g/gTOC}$).

В изследваните въглища с различна степен на въглефикация ди- и тритерпеноидите се установяват в различни съдържания и това определя различните типове изходна растителност, участвала в древните торфени блата. Дитерпеноидните биомаркери се доказват в седиментни скали, въглища, фосилни смоли, кехлибари и се използват като индикатори за иглолистна растителност, в която участват етерични масла и смолисти вещества (Simoneit, 1986; Grantham and Douglas, 1980; Noble et al., 1985; Sukh Dev, 1989; Otto et al., 1997; Otto and Wilde, 2001;). Във всички изследвани проби дитерпеноидите са представени от C_{19} и C_{20} въглеводороди с пимаранов, абиетанов и филокладанов тип скелетна структура. Отделните вещества, които са идентифицирани, са: кауран, норпимаран, пимаран, байеран, абиетан, α и β филокладан. Неароматни дитерпеноиди са установени в най-високи количества в пробите от Пернишкия басейн (1726 $\mu\text{g/gTOC}$), Маришкия басейн (1573 $\mu\text{g/gTOC}$), Ораново-Симитлийския (71 $\mu\text{g/gTOC}$), Станянския (44 $\mu\text{g/gTOC}$), Бургаския (42 $\mu\text{g/gTOC}$), Свогенския (27 $\mu\text{g/gTOC}$), Балканския (13,2 $\mu\text{g/gTOC}$) и най-ниско е количеството им в пробата от Добруджанския басейн (11 $\mu\text{g/gTOC}$). Кауренът е регистриран само в лигнитите от Станянския басейн (6,73 $\mu\text{g/gTOC}$). Норпимаранът отсъства в пробите от Източномаришкия, Станянския и Бургаския басейни, присъства в сравнително високи концентрации във въглищата от Пернишкия басейн (119,16 $\mu\text{g/gTOC}$) и е установен с ниски съдържания в изследваните проби от Балканския, Ораново-Симитлийския, Добруджанския и Свогенския басейни. Байеранът и пимаранът се наблюдават в преобладаващи количества в кафявите въглища от Пернишкия басейн. В пробите от Станянския, Бургаския, Ораново-Симитлийския, Балканския и Свогенския басейни β -филокладан не е установен. Типичен биомаркер за ниско рангови въглища е α -филокладанът, който произхожда от филокладан и се съдържа в големи количества в кониферната растителност (ten Haven et al., 1992). Той е характерен биомаркер за растенията Cupressaceae и Taxodiaceae. Това се потвърждава и в изследваните въглища, където най-високо е съдържанието му в лигнитните от

Източномаришкия и в кафявите въглища от Пернишкия басейни. Според Alexander et al. (1987) дитерпеноидите от пимарановите и α -филокладановите деривати са предшественици на абиетинов тип дитерпеноиди. Счита се, че тези ароматизационни процеси биха могли да протекат под въздействието на микробиална активност в присъствието на глини, които катализират процеса (Wakeham et al., 1980; Barnes and Barnes 1983).

В ароматната фракция на изследваните въглища са определени дитерпеноидни производни като: норабиетатриен, дехидроабиетан, симонелит и ретен и метилретен. Най-високо е количеството им в пробата от Пернишкия (2465,31 $\mu\text{g/gTOC}$) и намалява в реда Източномаришки, Балкански, Бургаски, Добруджански, Станянски, Ораново-Симитлийски и Свогенски басейни. В черните добруджанските въглища от ароматните аналози на трициклични дитерпеноиди е установен само ретена (4,70 $\mu\text{g/gTOC}$). Той се среща в преобладаващи съдържания във въглищата от Пернишкия басейн (195,03 $\mu\text{g/gTOC}$). Според Simoneit (1986) ретенът е продукт на трансформация на продуктите на абиетиновата киселина. Симонелитът също присъства във високи концентрации във въглищата от Пернишкия басейн, а също така е и доминиращ ароматен дитерпеноид и в другите изследвани проби. Образуването на ароматните дитерпеноиди симонелит, дехидроабиетан и ретен във въглищата е свързано с промяната на техния биологичен предшественик, а именно абиетановата киселина, посредством реакции, свързани с анаеробни или редуване на аеробни и анаеробни процеси (Barnes and Barnes, 1983; Simoneit et al., 1986). Също така тези съединения могат да се образуват и в резултат на изомеризация на пимаранови- и филокладанови деривати (Wakeham et al., 1980, Alexander et al., 1987).

В изследваните въглища са определени тритерпеноиди, съдържащи структури характерни за олеанан, урсен и лупан, които са биомаркери за покритосеменни растения. (Karrer et al., 1977; Sukh DeV, 1989). Тези съединения са съществени съставни части на на въсьци, присъстващи в листа, дървесина, корени и кори (Karrer et al., 1977). Според автори като: Philp (1985) and Simoneit (1986) тритерпеноиди с олеананов скелет, както и техните ароматни производни, се образуват по време на диагенезата при промяната на β -амирин. Той е типичен биомаркер за широколистна растителност. В алифатната фракция са доказани следните тетрацикличните въглеводороди: де-А-олеанани, де-А-урс-12-ен, де-А-лупан. Според редица автори (Karrer et al., 1977; Sukh DeV 1989) лупановите въглеводороди са известни като биомаркери на покритосеменни растения. Лупанът е

редукционен продукт произхождащ от сквалена ($C_{30}H_{50}$). Той е установен в преобладаващи количества във въглищата от Пернишкия и Станянския басейн. В ароматната фракция са определени триметил-тетрахидро-хризени, тетраметил-октахидро-хризени, моноароматни пентациклични терпеноиди (24,25-диноролеан-1,3,5(10),12-тетраен; 24, 25-динорурса-1, 3, 5(10), 12-тетраен; 24,25-динорлуца-1,3,5(10)-триен), три- и тетра-ароматни пентациклични терпеноиди от олеанов и урсанов тип (тетраметил-октахидро-пицени, триметил-тетрахидро-пицени). Тритерпеноиди не са доказани във въглищата среден и висок ранг от Балканския и Свогенския въглищен басейни, докато в пробата от Добруджанския басейн са установени в ниски количества. Това би могло да бъде свързано с деградацията на терпеноидните биомаркери, която постепенно нараства от лигнити до черни въглища и антрацити. Макромолекулната структура и степента на въглефикация на органичното вещество се променят предимно под въздействие на температурата и налягането в земните недра.

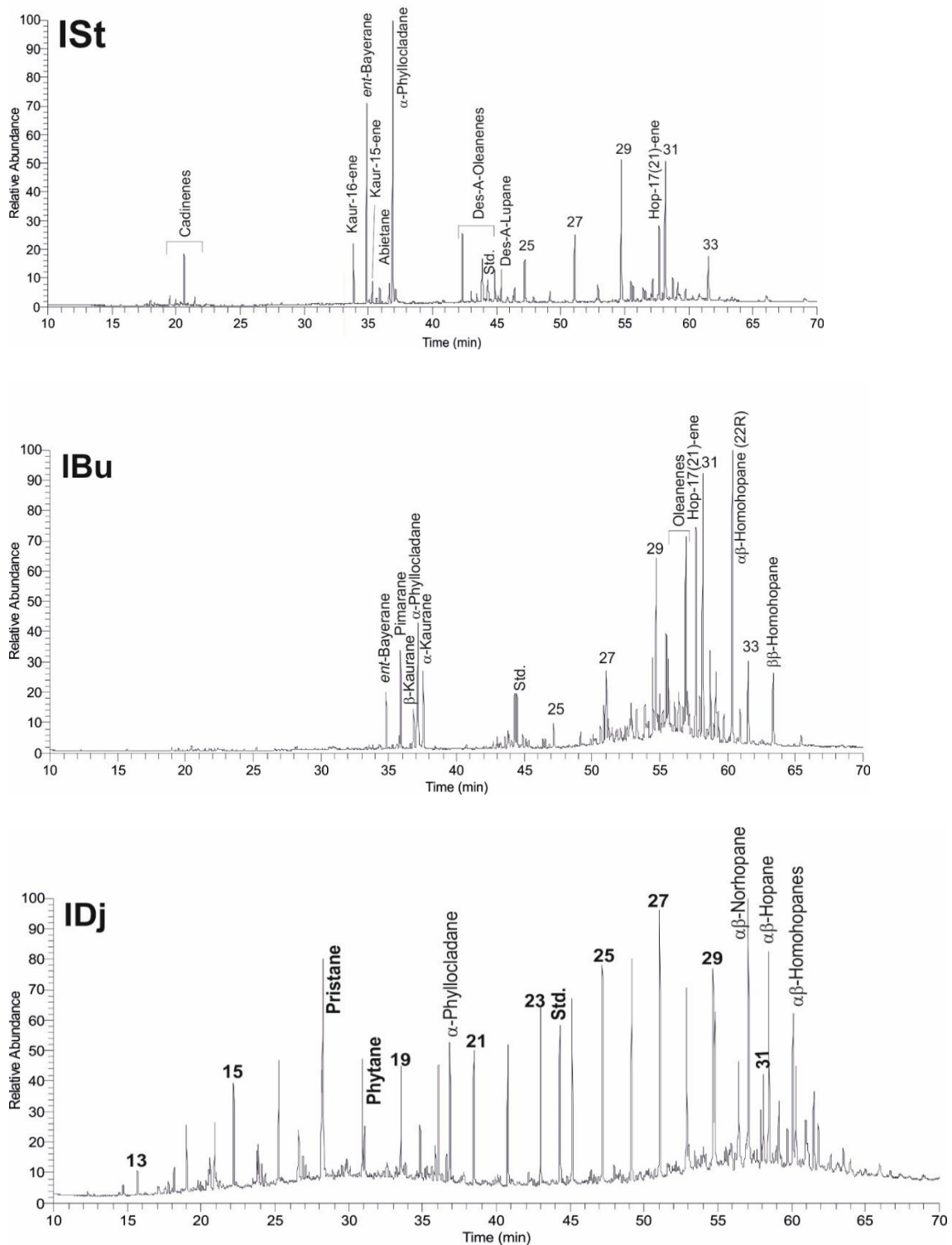
За да се оцени участието на иглолистната и широколистна растителност в образуването на въглищата от изследваните басейни е използвано отношението на дитерпеноиди към сумата от ди- + тритерпеноиди (ди-/ди+ тритерпеноиди). Резултатите показват, че в торфището на Източномаришкия, Пернишкия, Балканския, Добруджанския и Свогенския басейни преобладават иглолистни видове, а в Станянския и Ораново-Симитлийския басейни растителността е смесена. В изследваната въглищна проба от Бургаския басейн изходната растителност е смесена с преобладаване на широколистни видове. Във въглищата с висока степен на въглефикация, каквито са тези от Балканския, Добруджанския и Свогенския басейни, се установяват малки количества терпеноидни биомаркери, което е указание за отлагане предимно на сухоземна растителност в древните торфени блатата. Ниските съдържания на тези съединения в черните въглища и антрацитите е свързано с напредналото разграждане на терпеноидите по време на диагенезата.

Хопаноиди

Съставът на хопаните във всички изследвани проби се характеризира с присъствието на $17\alpha,21\beta(H)$ -, $17\beta,21\beta(H)$ - и $17\beta,21\alpha(H)$ стерео изомери с 27 до 32 въглеродни атома, като хопани от типа C_{28} липсват. Съдържанието на хопаните е сравнително високо, като най-високо е количеството им в пробите от Бургаския ($95 \mu\text{g/gTOC}$) и Добруджанския басейни ($57 \mu\text{g/gTOC}$). Хопаноиди не се установяват в

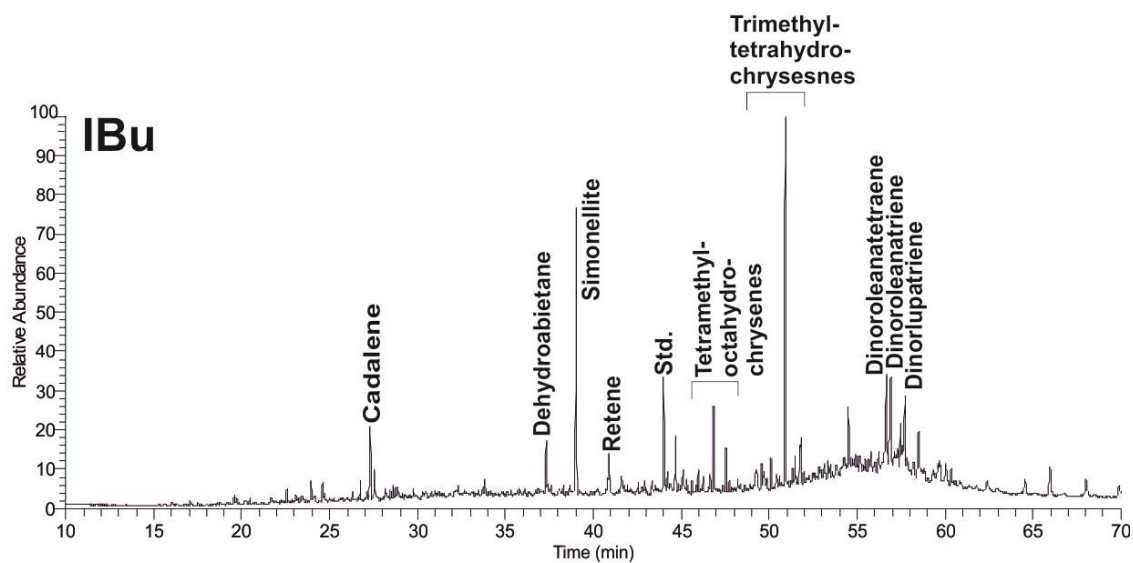
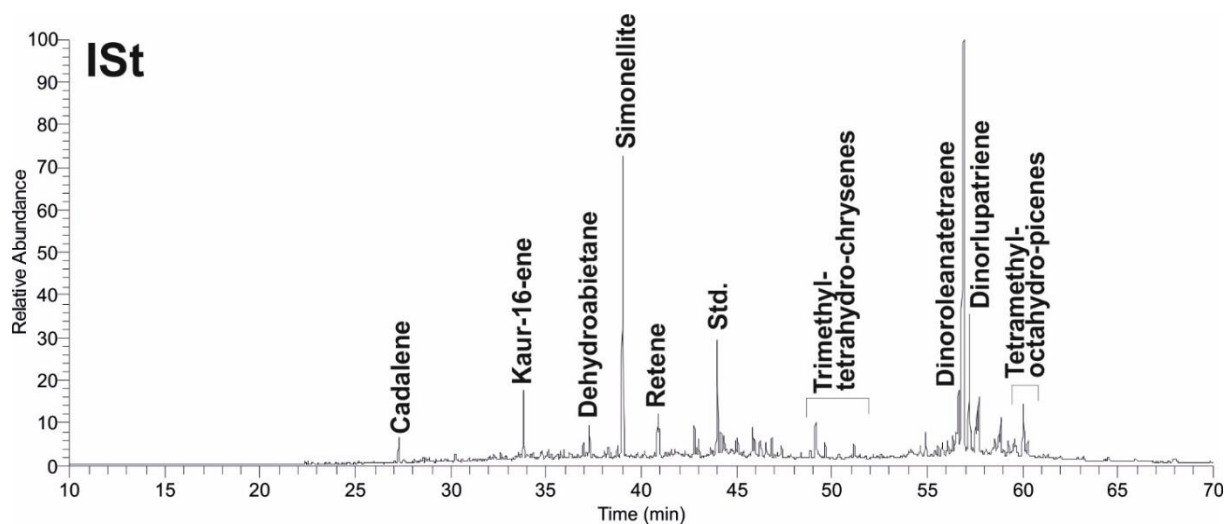
черните въглища от Балканския и антрацитите от Свогенския басейни. В преобладаващо количество във всички проби е $17\alpha,21\beta(\text{H})\text{-C}_{31}$ (R) хопан. Съдържанието му във въглищата от Бургаския басейн е $43,19 \mu\text{g}/\text{ТОС}$, а това на $17\alpha,21\beta(\text{H})\text{-C}_{29}$, установен в Добруджанските въглища е $13,09 \mu\text{g}/\text{gТОС}$. Хоп-17(21)-ен е определен във всички проби с ниска и липсва при тези с висока степен на въглефикация. Друга характерна особеност на изследваните въглища е, че хопаните $17\alpha \text{C}_{27}$; $17\beta,21\alpha \text{C}_{29}$; $17\beta,21\alpha \text{C}_{30}$; $17\beta, 21\beta\text{C}_{32}$ (S); $17\beta, 21\beta\text{C}_{32}$ (R) са установени само в пробата от Добруджанския басейн. Преобладаването на хопаните със $\beta\beta$ стерео конфигурация в лигнитите е типично за незрело органично вещество, докато $\beta\beta$ в черните въглища от Добруджанския басейн почти липсват, с изключение на $17\beta, 21\beta\text{C}_{32}$ (S); $17\beta, 21\beta\text{C}_{32}$ (R), отразяващи изомеризацията на хопаноидите с повишаване на ранга. Наличието на хопаноиди във всички басейни с изключение на Балканския и Свогенския басейн, е указание за наличие на интензивна микробиална активност в палеоблатата. Ниските количества на тези съединения във въглища от Балканския, Добруджанския и Свогенския басейни предполагат ограничена бактериална дейност. Степента на промяна на изходната растителна маса се дължи преди всичко на осцилациите на водното ниво и в много по-малка степен на микробиална дейност. Не може обаче да се изключи и участието на гъби, както и на някои мъхове и папрати при изграждане на органичното вещество на въглищата. В допълнение Chaffee et al., (1986) посочват, че част от хопаните с по-малко от 30 въглеродни атома са установени в папрати, лишеи и мъхове. Преобладаването на хопаноиди с $\beta\beta$ и $\beta\alpha$ конфигурация, както и на $17\beta(\text{H})\text{-C}_{27}$ хопан във въглищата с ниска степен на въглефикация до известна степен е резултат от източници, различни от бактерии – вероятно папрати. Това твърдение се потвърждава за станянските лигнити, в които Utescher et al. (2009) допускат, че папратите са основен компонент на растителните съобщества. Термодинамично по-стабилните са $\alpha\beta$ хопани, които се образуват в резултат на трансформацията на хопаноидите по време на ранната диагенеза (Waples and Machihara, 1991; Vu et al., 2009). Те са установени в по-малки количества, което е указание за силно ограничена трансформация на хопаноидите. В малки концентрации са установени и $17\alpha,21\beta(\text{H})\text{-}$ и $17\beta,21\beta(\text{H})\text{-}$ хомохопани, присъстващи като 22R епимери. Според Van Dorselaer et al. (1975) образуването на $17\alpha,21\beta(\text{H})\text{-}$ хомохопан (22R) се осъществява посредством сложни реакции, протичащи в среда с ниско рН в окислителна среда.

**Разпределение на биомаркерите в наситената въглеродна фракция на
въглищата от Стаянския, Бургаския и Добруджанския басейни**



Фигура 4.5; 4.6 и 4.7. Газ-хроматограми (TIC) на наситената въглеродна фракция на въглищата от Стаянския, Бургаския и Добруджанския басейн. Числата отговарят на въглеродни със съответния брой C атоми. Std. = стандарт (деутериран n-тетракозан).

**Разпределение на биомаркерите в ароматната въглеродна фракция на
въглищата от Стаянския и Бургаския басейни**



Фигура 4.8 и 4.9. Газ-хроматограми (TIC) на ароматна въглеродна фракция на въглищата от Стаянския и Бургаския басейн. Std. = стандарт (1,10-бинафтил).

4.3. Полициклични ароматни въглеводороди във въглищата

Видовете и съдържанието на ПАВ във въглища от изследваните басейни са представени на **таблица 4.1**.

Таблица 4.1. Съдържание на ПАВ във въглища от изследваните басейни, в $\mu\text{g/g}$ ТОС .

Въглищен басейн	ПАВ (US EPA)	други ПАВ*	Алкилфенантрени	Алкилнафталини	общи ПАВ
Източноаришки	4,86	1,44	3,02	1,74	11,06
Станяански	0,90	0,63	0,81	0,38	2,72
Бургаски	3,64	3,23	3,11	0,67	10,65
Ораново-Симитлийски	0,59	0,36	0,68	0,37	1,93
Пернишки	2,62	8,34	16,03	5,66	32,65
Балкански	27,18	8,06	94,69	79,89	209,92
Добруджански	19,04	4,98	66,77	54,10	144,89
Свогенски	1,96	-	0,92	0,60	3,48

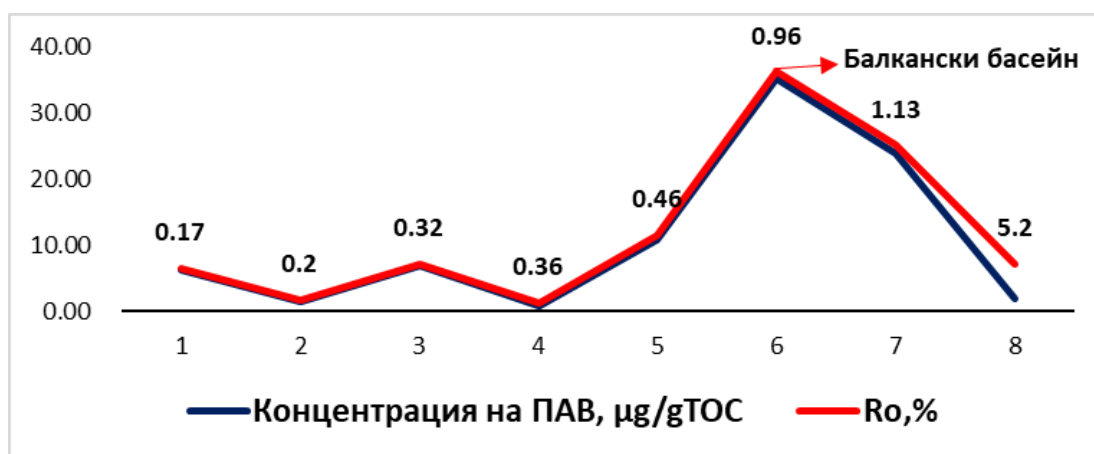
*в други ПАВ се включват 2-фенилнафталин, бензо(ghi)флуорантен, трифенилен, бензо(е)пирен, перилен

В изследваните въглищни проби различен ранг са установени 9 ПАВ съединения (според EPA; US EPA агенции), като: фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензо(а)антрацен, хрисен, бено(к)флуорантрен, бензо(а)пирен, бензо(ghi)перилен. Съдържанието им е в границите от $0,87 \mu\text{g/g}$ ТОС до $35,37 \mu\text{g/g}$ ТОС, като отново най-високи стойности са определени за черните въглища от Балканския и Добруджанския басейни.

Концентрациите на ПАВ с високо молекулно тегло (ВМТ) (т. е. ПАВ съединения с 5 - 6 ароматни пръстени се променят от $0,3 \mu\text{g/g}$ ТОС до $7,61 \mu\text{g/g}$ ТОС). Най-високи съдържания на ПАВ с високомолекулно тегло са регистрирани в кафявите въглища от Пернишкия и Бургаския басейни ($7,61$ и $4,74 \mu\text{g/g}$ ТОС). Количеството на ПАВ с нискомолекулно тегло (НМТ) (т. е. ПАВ съединения с 3 - 4 ароматни пръстена) варира от $1,03 \mu\text{g/g}$ ТОС до $33,95 \mu\text{g/g}$ ТОС. Този вид ПАВ съединения преобладават в черните въглища от Балканския и Добруджанския басейни ($33,95 \mu\text{g/g}$ ТОС и $19,15 \mu\text{g/g}$ ТОС).

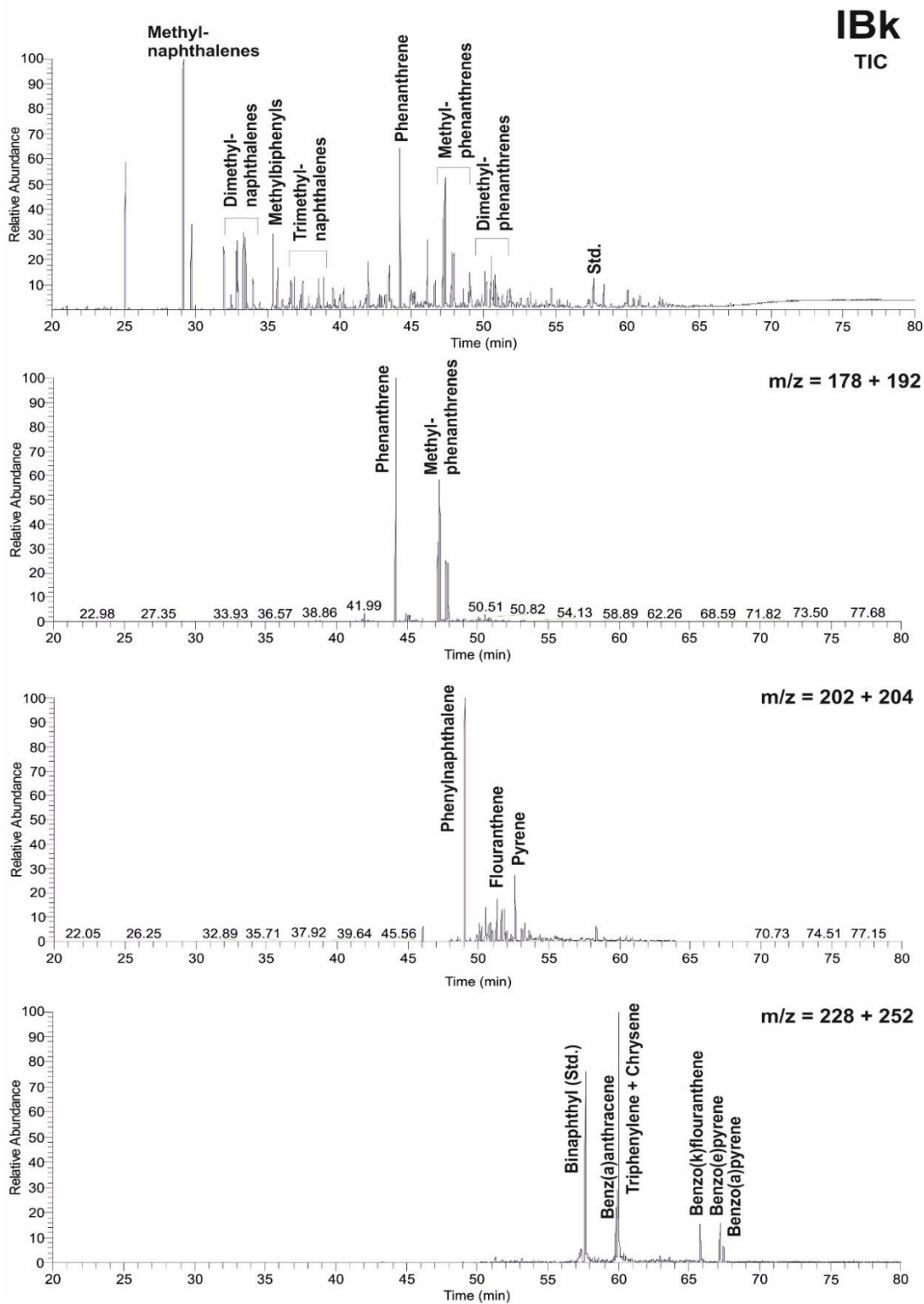
Ако се разглеждат въглища с подобен произход, максималният добив на ароматни въглеводороди (Radke et al., 1990; Achten and Hofmann, 2009) и максималните концентрации на ПАВ (EPA; US EPA) (Zhao et al., 2000) се регистрират при $R_o \sim 0,9\%$ и $R_o \sim 1,1\%$, като се оформя крива под формата на „камбана“. Тези изводи се потвърждават и при изследваните черни въглища от Балкана ($R_o - 0,96\%$) и Добруджа ($R_o - 1,13\%$) (фиг.4.10.). Видовете и разпределението на ПАВ във въглищата от Балканския басейн е представена на фигура 4.11. Повишаването на количеството на ПАВ при $R_o \sim 1,1\%$ би могло да се обясни с увеличаване на процесите на кондензация, на повишаване концентрацията на въглерода и протичането на ароматизационни процеси с нарастване на зрелостта на органичното вещество (Suggate and Dickinson, 2004). При въглища висок ранг ($R_o > 1,1\%$), поради реакции на пренареждане и фрагментация в макромолекулата, е възможно частично повишаване съдържанието на полиароматните съединения с повече от 6 ароматни пръстена за сметка на ПАВ с 2 до 6 ароматни пръстена. Този процес може да бъде причина за намаляването на общото количество на ПАВ съединения с 2-6 ароматни пръстена в антрацитите (Chen et al., 2004). С нарастване степента на въглефикация се променят не само количествата на ПАВ съединения, но и видовете ПАВ. В кафявите въглища от Пернишкия и Бургаския басейни се установяват повишени съдържания на ПАВ като: перилен, бензо(а)пирен, бензо(е)перирен, бензо(ghi)перилен и трифенилен (само за пробата от Пернишкия басейн). Видовете ПАВ съединения се променят по време на процеса на въглефикация, тъй като се получават първични продукти с по-висока термодинамична стабилност за сметка на по-малко стабилни съединения. Наличието на ПАВ с 5 - 6 ароматни пръстена показва, че голяма част от тези съединения са се образували под влиянието на високи температури. Аномалното образуване на ПАВ съединения с 4 - 6 ароматни пръстена във въглищата с по-ниска степен на въглефикация, като лигнитите от Източномаришкия и кафявите въглища от Бургаския и Пернишкия басейни предполага, че тези съединения са се формирали при процеси на трансформация, които са свързани с температурни въздействия. Полицикличните ароматни въглеводороди във въглищата се образуват предимно от биосинтетични съединения, които се съдържат във висши растения и в микробиалните или гъбичните им предшественици. Поради тази причина някои видове ПАВ се определят като биомаркери. Съдържанието на три- и четирициклични ПАВ в черните въглища от Балканския и Добруджанския басейни отразява структурната връзка с природни прекурсорни молекули, например фенантроновите производни, за които се предполага, че са получени от растителни смоли и стероиди (Püttmann and Schaefer,

1990). С увеличаването на зрелостта на органичното вещество настъпва промяна във вида на ПАВ съединения, от високи концентрации на нафтаден и неговите алкилирани производни при черните въглища (среден ранг) към относително увеличаване на ПАВ с 4 - 6 ароматни пръстена при въглища висок ранг (Ahrens and Morrisey, 2005). В черните въглища и в антрацитите ароматните въглеводороди се формират чрез реакции на пренареждане и фрагментация и не произлизат директно от биологични прекурсори (Radke et al., 1982a, 1982b, 1990, 2000). Незначителни количества перилен могат да бъдат образувани по време на непълно изгаряне на органичното вещество (Brown et al., 2006). Според други автори (Silliman et al., 2001; Grice et al., 2009) периленът би могъл да се образува по 2 начина. При действието на гъби върху дървесни видове и чрез окисление на растителни фрагменти при слаборедукционна среда в древните торфени блата. Той има по-малка стабилност от тази на други ПАВ с 5 ароматни пръстена (Kawka and Simoneit, 1990). В по-ранни изследвания на Aizenshtat (1973), White and Lee (1980) и Venkatesan (1988) периленът е открит в екстракти от торф, лигнити и кафяви въглища. В изследваните въглища с различна степен на въглефикация той преобладава в кафявите въглища от Бургаския и Пернишкия басейни. Установено е, че периленът се образува по време на ранната диагенеза и концентрацията му намалява с увеличаване зрелостта на органичното вещество (Marynowski et al., 2007; Bertrand et al., 2013). Поради тази причина той би могъл да служи като показател за определяне степента на зрялост на органичното вещество. Фенантрен, антрацен, пирен и флуорантен също биха могли да се образуват по време на горски пожари в древните блата. Наличието и разпределението на ПАВ съединения във въглищата зависи от фактори като степен на въглефикация, от растенията торфообразователи, среда и условия на отлагане.



Фигура 4.10. Зависимост между отражателната способност на органичното вещество (Ro,%) и концентрацията на ПАВ.

Разпределение на ПАВ във въглищата от Балканския басейн



Фигура 4.11. Газ-хроматограми (TIC) на ароматна въгледородна фракция на въглищата от Балканския басейн и частични хроматограми, показващи разпределението на ПАВ. Std. = стандарт (1,10-бинафтил).

Изчислен е V(a)P еквивалентът (VaPE) за всяка една от въглищните проби според формулата, предложена от Ciscenato, (1997), която определя степента на канцерогенно въздействие на ПАВ съединения върху човешкото здраве. Тази формула се основава на факта, че Комисията към Европейския съюз определя V(a)P като ПАВ с най-силно канцерогенно действие.

$$VaPE = B(a)P + BFa \times 0,07 + B(a)P \times 0,06 + DB(ah)A \times 0,06 + IPu \times 0,08;$$

където: BFa е сумата от всички изомери на бензофлуорантен.

Степента на канцерогенност на ПАВ, определена чрез изчисляване на V(a)PE, показва стойност на токсичност около 1 или малко по-висока от 1 за въглищата от Пернишкия (1,40 µg/g ТОС), Бургаския (1,39 µg/g ТОС) и Добруджанския (1,03 µg/g ТОС) басейни.

Изводи относно състава на биомаркери и ПАВ във въглища от басейни

В резултат на извършени изследвания върху биомаркерите и съдържанието на ПАВ съединения във въглища с различна степен на въглефикация са направени следните изводи, представени на **таблици 4.2. и 4.3.**

Таблица 4.2. Изводи свързани с ПАВ съединения във въглищата от изследваните басейни.

Басейни	ПАВ (US EPA; EPA)	Степен на канцерогенност
Източномаришки	фенантрен, антрацен, пирен, хрисен, бензо(а)пирен	<1
Станянский	фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хрисен, бензо(k)флуорантрен, бензо(а)пирен	<1
Ораново-Симитлийски	фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензо(k)флуорантрен, бензо(а)пирен, бензо(ghi)перилен	<1
Бургаски	фенантрен, флуорантен, пирен, бензо(а)пирен, бензо(ghi)перилен	1,39
Пернишки	бензо(а)антрацен, бензо(k)флуорантен, бензо(а)пирен.	1,40
Балкански	фенантрен, флуорантен, пирен, бензо(а)антрацен, хрисен, бензо(k)флуорантрен, бензо(а)пирен	<1
Добруджански	фенантрен, флуорантен, пирен, бензо(а)антрацен, хрисен, бензо(k)флуорантрен, бензо(а)пирен, бензо(ghi)перилен	1,03
Свогенски	фенантрен, флуорантен, пирен, бензо(а)антрацен,	<1

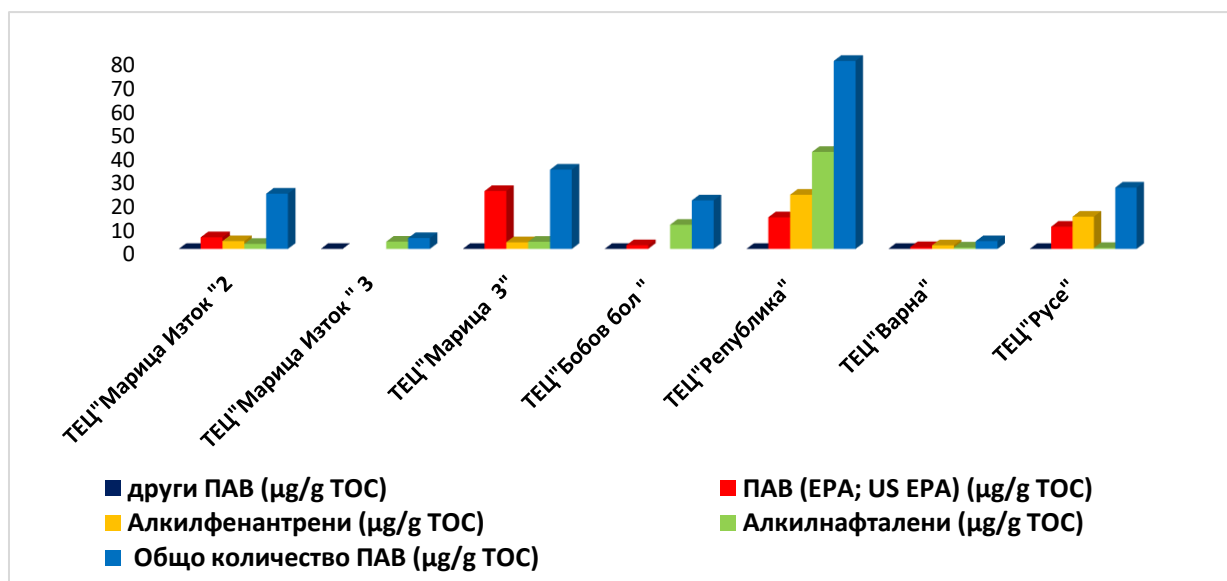
Таблица 4.3. Изводи свързани с биомаркерите на въглицата от изследваните басейни.

Басейни	Вид на изходната растителност	Физико-химични условия в торфеното блато	Тип на ОВ (по данни на Rock Eval пиролизата)
Източномаришки	Предимно иглолистна (сухоземни дървестни видове)	Смяна на окислителни с редуccionни условия. Интензивна микробиална активност	На границата II-III тип ОВ
Станяански	Смесена (широколистна + иглолистна). Трeви, папрати, сухоземни растения	Смяна на окислителни с редуccionни условия. Интензивна микробиална активност	III тип ОВ
Ораново-Симитлийски	Смесена (широколистна + иглолистна). Трeви и храсти	Смяна на окислителни с редуccionни условия. Интензивна микробиална активност	III тип ОВ
Бургаски	Смесна, преобладава широколистна. Трeви и мъхове	Смяна на окислителни с редуccionни условия. Интензивна микробиална активност	На границата II-III тип ОВ
Пернишки	Предимно иглолистна (трeви и мъхове)	Предимно окислителни условия. Интензивна микробиална активност	На границата II-III тип ОВ
Балкански	Предимно иглолистна. Поради ниски количества на терпеноидни биомаркери- предимно сухоземни растения	Предимно окислителни условия. Ограничена микробиална активност	III тип ОВ
Добруджански	Предимно папрати и мъхове. Органичното вещество има сухоземен произход	Предимно окислителни условия. Слаба микробиална активност	III тип ОВ
Свогенски	Предимно иглолистна. Поради ниски количества на терпеноидни биомаркери- предимно сухоземни растения	Смяна на окислителни с редуccionни условия. Ограничена микробиална активност	III тип ОВ

5. Изследване на ПАВ във въглища, изгаряни в ТЕЦ.

5.1. Съдържание на ПАВ във въглища изгаряни в ТЕЦ.

Видовете, съдържанието и разпределението на ПАВ във въглищата изгаряни в ТЕЦ са представени на **фигура 5.1**. Общото количество на ПАВ в изследваните проби е в границите от 3,26 $\mu\text{g/g}$ ТОС до 79,39 $\mu\text{g/g}$ ТОС. Общо количество включва ПАВ (според ЕРА; US ЕРА агенции), други ПАВ, алкилфенантрени и алкилнафталини. Общото количество на ПАВ е най-високо във въглищата изгаряни в ТЕЦ „Република“ (79,39 $\mu\text{g/g}$ ТОС) и най-ниско в тези изгаряни в ТЕЦ „Варна“ (3,26 $\mu\text{g/g}$ ТОС). За останалите ТЕЦ съдържание на ПАВ съединения е както следва: ТЕЦ „Марица 3“ (33,44 $\mu\text{g/g}$ ТОС), ТЕЦ „Русе“ (25,87 $\mu\text{g/g}$ ТОС), ТЕЦ „Марица Изток 2“ (23,3 $\mu\text{g/g}$ ТОС), ТЕЦ „Бобов дол“ (20,47 $\mu\text{g/g}$ ТОС), ТЕЦ „Марица Изток 3“ (4,5 $\mu\text{g/g}$ ТОС). Предмет на настоящето изследване са ПАВ съединенията посочени от европейското и американското законодателство (според ЕРА и US ЕРА агенции), като вредни за околната среда и човешкото здраве.



Фигура 5.1. Видове, съдържание и разпределение на ПАВ, алкилфенантрени и алкилнафталини във въглищата, изгаряни в ТЕЦ.

*в други ПАВ се включват 2-фенилнафталин, бензо(ghi)флуорантен, трифенилен, бензо(е)пирен, перилен

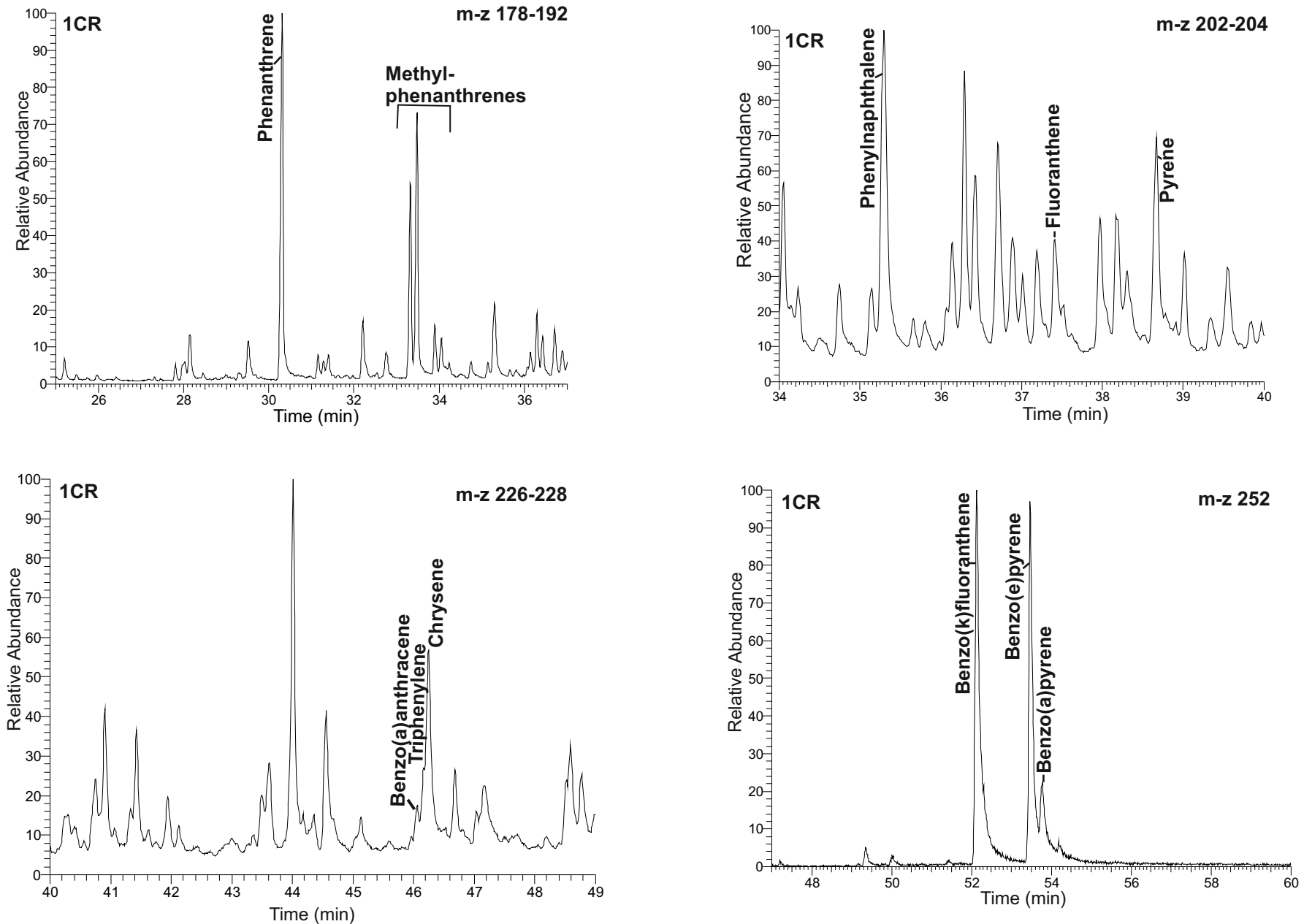
Установено е съдържанието на 9 ПАВ съединения (според ЕРА; US ЕРА агенции). Количеството им се променя от 0,76 $\mu\text{g/g}$ ТОС до 24,42 $\mu\text{g/g}$ ТОС, като най-високи са стойностите определени за въглищата, изгаряни в ТЕЦ „Марица 3“, ТЕЦ „Република“ и ТЕЦ „Русе“. Регистрирани са следните ПАВ (ЕРА; US ЕРА): фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензо(а)антрацен, хрисен, бено(к)флуорантрен, бензо(а)пирен,

бензо(ghi)перилен. Концентрацията на флуорантен е преобладаващо висока (23,14 $\mu\text{g/g}$ ТОС) от съдържанието на останалите ПАВ във всички изследвани проби. В пробата от ТЕЦ „Марица - Изток 2“ са определени само две ПАВ съединения (ЕРА; US ЕРА) - хрисен (1,24 $\mu\text{g/g}$ ТОС) и бензо (ghi)перилен (3,67 $\mu\text{g/g}$ ТОС), а в тази от ТЕЦ „Бобов дол“ е установен само фенантрен (1,57 $\mu\text{g/g}$ ТОС). Във въглищната проба от ТЕЦ „Марица 3“ присъстват следните ПАВ съединения (ЕРА; US ЕРА) - флуорантен (23,14 $\mu\text{g/g}$ ТОС), пирен (0,51 $\mu\text{g/g}$ ТОС) и бензо(а)антрацен (0,77 $\mu\text{g/g}$ ТОС). Най-голямо разнообразие на ПАВ съединения (ЕРА; US ЕРА) се наблюдава във въглищата, изгаряни в ТЕЦ „Република“ и ТЕЦ „Русе“. В изследаната проба от ТЕЦ „Република“ са установени: антрацен (3,72 $\mu\text{g/g}$ ТОС), бенз(а)антрацен (0,45 $\mu\text{g/g}$ ТОС), крисен (0,86 $\mu\text{g/g}$ ТОС), бензо(к)флуорантен (2,34 $\mu\text{g/g}$ ТОС), бензо(а)пирен (3,91 $\mu\text{g/g}$ ТОС) и бензо(ghi)перилен (2,04 $\mu\text{g/g}$ ТОС). В черните въглища, изгаряни в ТЕЦ „Русе“, са определени фенантрен (5,83 $\mu\text{g/g}$ ТОС), флуорантен (0,37 $\mu\text{g/g}$ ТОС) пирен (0,84 $\mu\text{g/g}$ ТОС), бенз(а)антрацен (0,17 $\mu\text{g/g}$ ТОС), хрисен (1,10 $\mu\text{g/g}$ ТОС), бензо(к)флуорантен (0,88 $\mu\text{g/g}$ ТОС), бензо(а)пирен (0,18 $\mu\text{g/g}$ ТОС) и бензо(ghi)перилен (0,10 $\mu\text{g/g}$ ТОС). Разпределението на видовете ПАВ съединения във въглищата от ТЕЦ „Русе“ е представено на **фигура 5.2**.

Количеството на ПАВ с високо молекулно тегло (ВМТ), т.е. ПАВ съединения с 4-6 ароматни пръстена, варира от 0,53 до 27,61 $\mu\text{g/g}$ ТОС. Най-високо е съдържанието им във въглищата от ТЕЦ „Марица 3“. Концентрацията на ПАВ с ниско молекулно тегло (НМТ), т.е. ПАВ съединения с 2-3 ароматни пръстени са установени в границите от 0,63 до 11,47 $\mu\text{g/g}$ ТОС. Най-високо е съдържанието им във въглищата, изгаряни в ТЕЦ „Марица - Изток 2“. Тази група нискомолекулни ПАВ не се установява във въглищата, изгаряни в ТЕЦ „Марица 3“ и ТЕЦ „Марица - Изток 3“.

Изчислен е В(а)Р еквивалентът за всяка една от въглищните проби според формулата на Cicenato, (1997). Стойността му е по-малка от 1, т. е. нямат канцерогенно действие, за шест от топлоелектрическите централи. Количеството на В(а)Р е над четири пъти по-високо от допустимото (4,1) за въглищата, изгаряни в ТЕЦ „Република“.

Разпределение на ПАВ във въглицата, изгоряни в ТЕЦ „Русе“



Фигура 5.2. Частични газ-хроматограми на ароматна въглеродна фракция на въглицата, изгоряни в ТЕЦ „Русе“, показващи разпределението на ПАВ съединения. Std. = стандарт (1,10-бинафтил).

Изводи относно съдържанието на ПАВ във въглища, изгаряни в ТЕЦ

Във въглищата, изгаряни в седем български ТЕЦ-а, са установени девет от общо шестнадесет ПАВ, определени за вредни за околната среда и човешкото здраве. Установени са фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензо(а)антрацен, хрисен, бензо(к)флуорантрен, бензо(а)пирен и бензо(ghi)перилен.

Най-висока е концентрацията на ПАВ във въглищата от ТЕЦ „Марица 3“, където се изгарят лигнити от Източноаришкия басейн. В тях се установява и най-високо съдържание на високомолекулни ПАВ, обстоятелство, което е нетипично, когато се изгарят лигнити. Този факт би могъл да се дължи и на използване на гориво, различно от въглищата, за достигане на необходимата температура в горивните котли.

Най-много видове ПАВ се установява във въглищата от ТЕЦ „Русе“, където фенантрентът присъства в най-голямо количество и във въглищата от ТЕЦ „Република“, като съдържанието на бензо(а)пирен преобладава.

Определена е степента на канцерогенност на ПАВ, като е изчислен В(а)Р еквивалентът за всяка една от изследваните въглищни проби. За шест от ТЕЦ стойността на В(а)Р еквивалента е <1, което е показател за липсата на канцерогенен потенциал на изгаряните въглища. При въглищата, изгаряни в ТЕЦ „Република“, В(а)Р еквивалентът е 4,1, т. е. повече от четири пъти по-високо от допустимото, което е указание за голям канцерогенен потенциал на използваното твърдо гориво.

6. Изследване на пепели получени от изгаряне на въглища в топлоелектрически централи

Проведени са електронно - микроскопски наблюдения върху пепелни частици от изследваните ТЕЦ. В резултат на това бяха определени присъствието и морфологията на различните петрографски съставни части на пепелите. Наблюденията установиха преобладаващо присъствие на аморфно вещество под формата на стъклени сфери (70 - 98 %). Наблюдават се още шпинел, скални фрагменти, изотропен и анизотропен кокс и неизгорели въглищни частици. Изключително рядко се срещат сулфиди, сулфати, кварц и други кристални силикати. В научна разработка на дисертанта и съавтори (Kostova et al., 2013) е извършен анализ на повърхностните свойства на пепели, получени при изгаряне на въглища с различна степен на въглефикация. При пепели, получени от изгарянето на лигнити в ТЕЦ „Марица 3“, е установено, че летливият елемент Hg се съдържа в микро - и мезопорите на пепелните частици, докато при пепели, генерирани

при изгаряне на черни въглища в ТЕЦ „Варна“, Hg се вмества в пространствата на микропорите на веществото. Данните показват също, че най-голямо количество Hg се съдържа в пепелните фракции, богати на неизгоряло органично вещество в пепелите и от двете ТЕЦ. Тъй като Hg и ПАВ са летливи и имат и други сходни свойства, може да се предположи, че и ПАВ заемат същите микропространства в пепелните частици. Т. е. те се разполагат в микро - и мезопорите на летливите пепели от ТЕЦ „Марица - Изток 2“, ТЕЦ „Марица - Изток 3“ и ТЕЦ „Марица 3“, които изгарят лигнити и в микропорите в пепелите от ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“, които изгарят черни въглища.

6.1. Характеристика на екстрахирано органично вещество (ЕОВ) от летливи пепели

Съществуват два източника на органично вещество в отпадните продукти от ТЕЦ. Първият източник са недоизгорелите органични съединения на въглищата, които постъпват за изгаряне, а вторият източник са новообразуваните, в резултат на високотемпературни промени в горивните камери, органични съединения. При почти пълното изгаряне на въглищата в ТЕЦ и високата температура е много трудно да се интерпретира видът на ОВ в летливите пепели, тъй като много съединения отсъстват или се появяват само в ниски концентрации. В различните ТЕЦ въглищата се изгарят при различни условия (температура, начин на подаване на захранваните въглища, конструкция на пещта) и екстрахираната органична материя съдържа широк спектър от съединения.

Съдържанието на ЕОВ за всички изследвани пепелни проби е различно, от 0,2 до 23 µg/g ТОС. Най-ниски концентрации на ЕОВ са установени в пробите от всички ЕФ на ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“, а най-високи са във 2 - ри ред на ТЕЦ „Марица 3“; 2 - ри и 3 - ти ред на ТЕЦ „Бобов дол“ и ТЕЦ „Република“. В почти всички изследвани пепелни проби преобладават наситените въглеводороди над ароматните, с изключение на 1 - ви ред на ТЕЦ „Република“ и ТЕЦ „Марица 3“ и 2 - ри ред на ТЕЦ „Бобов дол“.

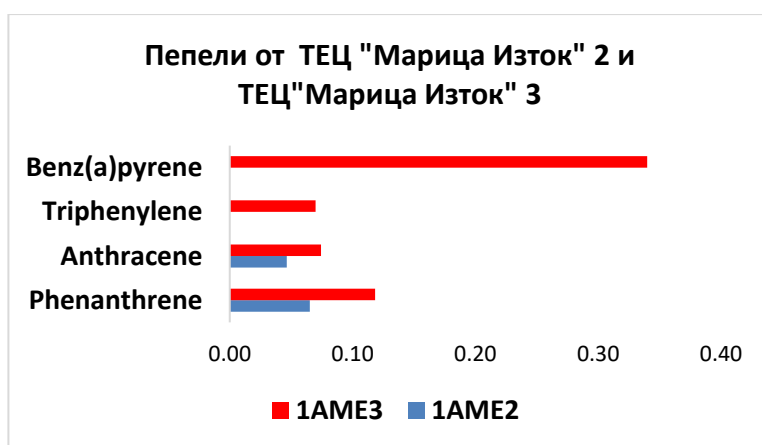
Разпределението на *n*-алканите е променливо и различно от това в изходните въглища с изключение на 1 - ви ред на ЕФ от ТЕЦ „Марица 3“. В екстракта му се наблюдава разпределение на *n*-алканите, подобно на това в лигнити, като се запазва преобладаването на *n*-алкани с нечетен брой въглеродни атоми. Най-високо съдържание на *n*-алкани е установено в ТЕЦ, изгарящи лигнити и кафяви въглища, и в доста по-ниски - в ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“, изгарящи черни въглища и антрацити. В летливите пепели от ТЕЦ, изгарящи лигнити и кафяви въглища в почти всички екстракти на ОВ,

преобладаващи са хомолозите с дълги вериги ($n-C_{27-31}$). Разлика се открива в пробите от ТЕЦ „Марица - Изток 2“ и от 2 - ри ред на ЕФ на ТЕЦ „Република“, където доминират късоверижните ($n-C_{15-19}$), а във 2 - ри ред на ЕФ от ТЕЦ „Марица 3“ и 3 - ти ред от ЕФ на ТЕЦ „Република“, средноверижните хомолози ($n-C_{21-25}$). В пепелите от всички ЕФ на ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“, с по-високи съдържания са късоверижните хомолози ($n-C_{15-19}$), последвани от средноверижните ($n-C_{21-25}$) и почти в незначителни концентрации са установени дълговерижните ($n-C_{27-31}$). Преобладаването на нечетен брой въглеродни атоми при дълговерижни n -алкани ($n-C_{24-n-C_{31}}$) в изследваните проби от 1 - ви и 3 – ти ред на ЕФ от ТЕЦ „Марица 3“, ТЕЦ „Марица - Изток 3“, всички редове на ЕФ на ТЕЦ „Бобов дол“ и 1 - ви ред на ЕФ от ТЕЦ „Република“, би могло да се предположи, че е характеристика, предадена от изходните въглища..

6.2. Полициклични ароматни въглеводороди в летливи пепели

- **Пепели от ТЕЦ ”Марица Изток 2“ и ТЕЦ ”Марица Изток 3“**

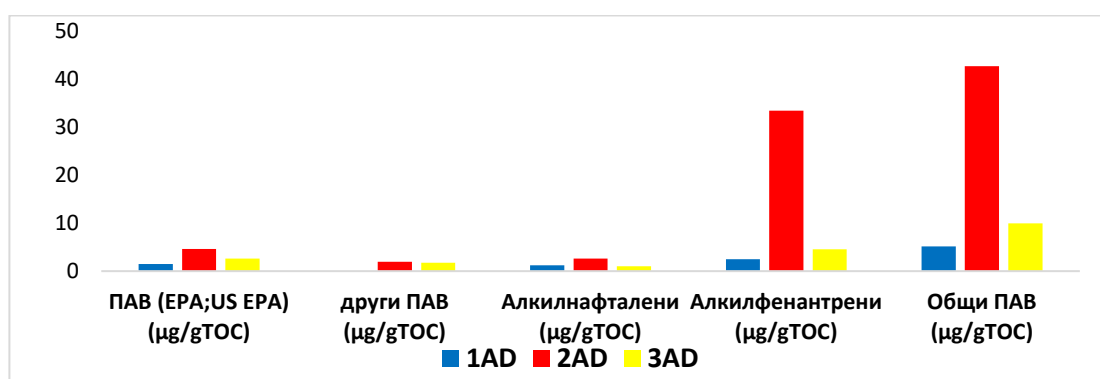
В изследваната пепелна проба от ТЕЦ ”Марица Изток 2” общото количество на екстрахираните ПАВ е 1,26 ($\mu\text{g/gTOC}$). Установени са три ПАВ (според ЕРА;US ЕРА агенции), фенантрен ($0,07 \mu\text{g/gTOC}$), антрацен ($0,05 \mu\text{g/gTOC}$) и бензо(ghi)перилен ($0,03 \mu\text{g/gTOC}$), които са в незначителни концентрации. В ТЕЦ „Марица Изток 3“ са определени в минимални концентрации следните ПАВ (ЕРА; US ЕРА): фенантрен ($0,12 \mu\text{g/gTOC}$), антрацен ($0,07 \mu\text{g/gTOC}$). Общата концентрация на екстрахираните ПАВ е $5,76 (\mu\text{g/gTOC})$, като алкилфенантрените са в преобладаващи количества ($4,56 \mu\text{g/gTOC}$). Разпределението на ПАВ в ТЕЦ ”Марица Изток 2” и ТЕЦ ”Марица Изток 3” е представено на **фигура. 6.1**.



Фигура 6.1. Разпределение на ПАВ в ТЕЦ ”Марица Изток 2” и ТЕЦ ”Марица Изток 3”, $\mu\text{g/g TOC}$.

- **Пепели от ТЕЦ „Марица 3“**

ТЕЦ „Марица 3“ изгаря въглища нисък ранг и данните от анализите им се различават съществено от предходните две ТЕЦ, използващи също лигнитите от Източномаришкия въглищен басейн. Съдържанието на ПАВ, установени в летливите пепели от 3 – те реда на ЕФ на ТЕЦ „Марица 3“ е представено на **фигура 6.2**. Най-висока концентрация на общите ПАВ (ПАВ (ЕРА; US ЕРА), други ПАВ съединения, алкилираните фенантрени и нафталини) е установена в пепелите от 2 - ри ред, а най-ниска - в 1 - ри ред на ЕФ. Алкилфенантрените преобладават, като тяхното количество отново е най-високо във 2 - ри ред на ЕФ (33,48 $\mu\text{g/gTOC}$), последвана от 3 - ти ред (4,55 $\mu\text{g/gTOC}$) и най-ниско е в 1 - ви ред на ЕФ (2,48 $\mu\text{g/gTOC}$). Тези съединения са представени от диметилфенантрени, триметилфенантрени и техните изомери. Алкилнафталините са регистрирани в много по-ниски концентрации и те са представени само от различни изомери на триметилнафталините.



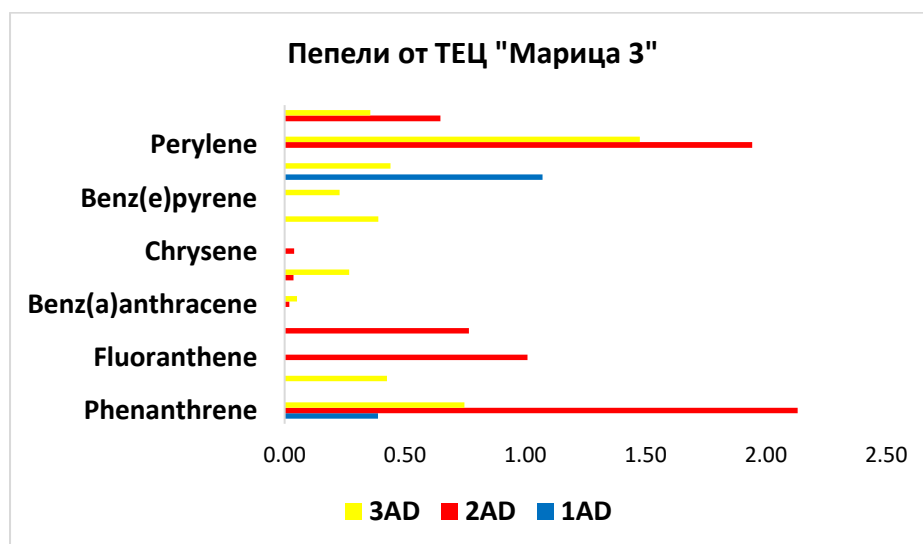
Фигура 6.2. Съдържание на ПАВ, установени в летливите пепели от 3 – те реда на ЕФ на ТЕЦ „Марица 3“, $\mu\text{g/g TOC}$.

* в други ПАВ се включват 2-фенилнафталин, бензо(ghi)флуорантен, трифенилен, бензо(е)пирен, перилен

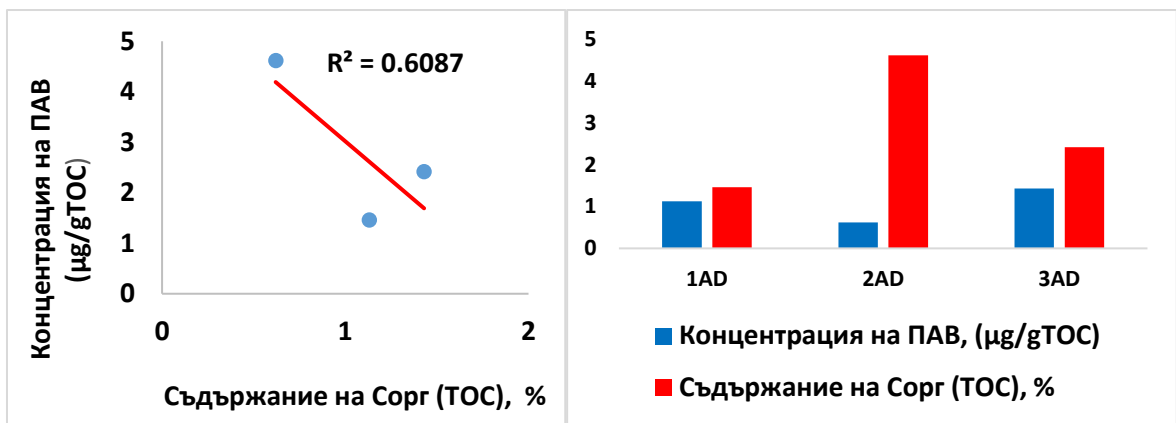
В пепелите от всички ЕФ на ТЕЦ „Марица 3“ са определени 12 ПАВ, 10 от които са ПАВ (проследявани от ЕРА; USEPA агенции), като фенантрен, антрацен, флуорантрен, пирен, бензо(а)антрацен, хрисен, бензо(к)флуорантрен, бензо(е)пирен, бензо(а)пирен, бензо(ghi)перилен. Количеството на 10-те ПАВ е в същия порядък, както тези на общите ПАВ (**фиг.6.2**). В летливите пепели от 1 –ви ред на ЕФ на ТЕЦ се наблюдава повишено съдържание на бензо(а)пирен, във 2 – ри и 3 –ти фенантрен и перилен. Видовете, количеството и разпределението на ПАВ в пепели с различна едрина на частиците от ТЕЦ „Марица 3“ са представени на **фигура 6.3**. За разлика от предходните две ТЕЦ тук се наблюдава и присъствие на високомолекулни съединения с 5 - и 6 – ароматни пръстена. Полициклични ароматни въглеводородни с шест ароматни

пръстена се регистрират само във 2 - ри и 3 - ти ред, а 5 - пръстенни - в 1 - ви и 3-ти ред на ЕФ. Нискомолекулни съединения с 3 ароматни пръстена са установени и в трите проби, като най - високо е съдържанието им във 2 - ри, последван от 3 - ти и най-ниско е в 1 - ви ред. Концентрацията на високомолекулните ПАВ се променя в същия ред, както нискомолекулните. По-ниското съдържание на ПАВ с нискомолекулно тегло и преобладаването на ПАВ с високомолекулно тегло в анализираниите проби на летливи пепели от ТЕЦ „Марица 3“ и температурите на горене в ТЕЦ показват, че регистрираните ПАВ имат пиролитичен характер (Emsbo-Mattingly and Stout 2011; Liu et al., 2000). Наблюдава се обратнопропорционална положителна зависимост ($R=0,61$) между концентрацията на екстрахираните ПАВ и съдържанието на Сорг (ТОС) (фиг. 6.4), което показва, че има тясна връзка между съдържанието на Сорг (ТОС) и ПАВ в летливите пепели. На **фигура 6.4.** е показана зависимостта между количеството на ПАВ съединенията, Сорг. и размера на пепелните чатици от 3 - те реда на ЕФ на ТЕЦ „Марица 3“. В допълнение може да се направи заключението, че концентрацията на ПАВ в изследваните пепели се определя по-скоро от Сорг (ТОС), и слабо се повлиява от размера на частиците.

Изчислен е В(а)Р еквивалентът на летливите пепели от трите реда на ЕФ на ТЕЦ „Марица 3“. Стойността му за пепелите от 1 - вия ред на ЕФ е $1,07 \mu\text{g/gTOC}$, във 2 - рия $0,06 \mu\text{g/gTOC}$ и в последния е $0,88 \mu\text{g/gTOC}$. Стойността на В(а)РЕ е малко по-висока и около допустимата ($1,07 \mu\text{g/gTOC}$) само за пепелите от 1 - ви ред на ЕФ на ТЕЦ.



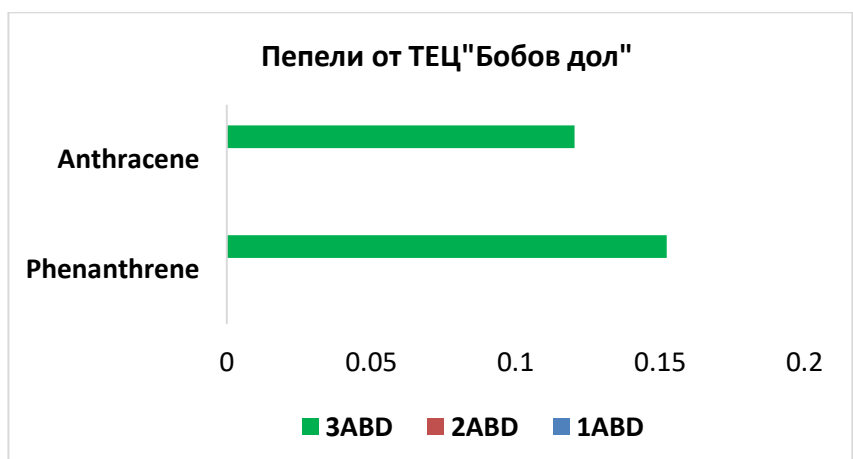
Фигура 6.3. Видове, количество и разпределение на ПАВ в пепели с различна едрина на частиците от ТЕЦ „ Марица 3“, $\mu\text{g/gTOC}$.



Фигура 6.4. Зависимост между съдържанието на ПАВ, Сорг. (ТОС) и размера на частиците в пепелите от 3 -те реда на ЕФ на ТЕЦ „Марица 3“.

- **Пепели ТЕЦ „Бобов Дол“**

В изследваните пепели от ТЕЦ „Бобов дол“, изгарящи лигнити и кафяви въглища, общите ПАВ в 1 - ви и 2 - ри ред на ЕФ са представени само от алкилфенантрени и алкилнафталини, като в 1-ви ред тези съединения са представени само от триметилфенантрените (1,24 µg/gТОС), а във 2 - ри - от диметилфенантрени (1,05 µg/gТОС). Само в изследваната проба от 3 - ти ред на ЕФ са доказани фенантрен и антрацен в ниски концентрации (0,15 и 0,12 µg/gТОС) (фиг.6.5.), както и диметилнафталени и ди- и триметилфенантрени (1,04 и 4,55 µg/gТОС).

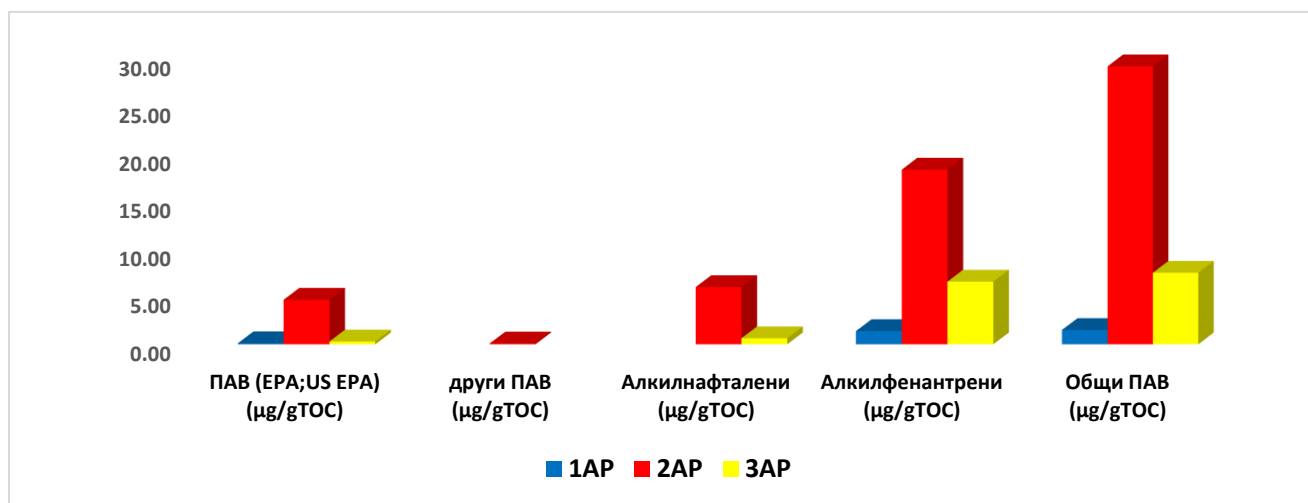


Фигура 6.5. Видове, количество и разпределение на ПАВ в пепели с различна едрина на частиците от ТЕЦ „ Бобов дол“, µg/gТОС.

- **Пепели от ТЕЦ „Република“**

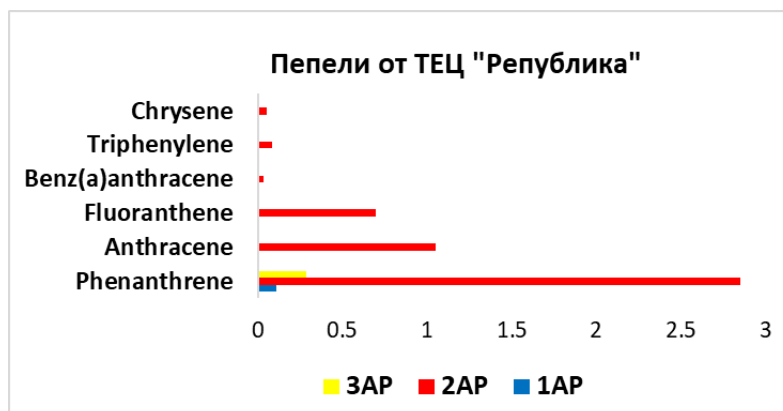
Изследанията на пепелите от 3 - те реда на ЕФ на ТЕЦ „Република“ установиха, че ПАВ се намират в повишени количества в пробата от 2 – ри ред, т. е. в частичките със средна едрина (фиг. 6. 6.). Общото съдържание на ПАВ в пробата от 1 - ви ред на ЕФ е

1,51 ($\mu\text{g/gTOC}$). Установените съединения са фенантрен (0,11 $\mu\text{g/gTOC}$) и метилфенантрени (1,40 $\mu\text{g/gTOC}$). Тази концентрация във 2 - рия ред на ЕФ е 29,17 $\mu\text{g/gTOC}$, включително съдържанието на триметилнафталини (6,02 $\mu\text{g/gTOC}$) и триметилфенантрени (18,37 $\mu\text{g/gTOC}$). В пепелите от 3 - ти ред на ЕФ общата концентрация на ПАВ е 7,53 ($\mu\text{g/gTOC}$). Полицикличните ароматни въглеродородни тук са представени от фенантрен 0,29 ($\mu\text{g/gTOC}$), триметилнафталини (0,64 $\mu\text{g/gTOC}$) и ди - и триметилфенантрени (6,60 $\mu\text{g/gTOC}$). Наблюдава се преобладаване на съединенията с нискомолекулно тегло над тези с високомолекулно тегло.



Фигура 6.6. Съдържание на ПАВ, установени в летливите пепели от 3 – те реда на ЕФ на ТЕЦ „Република“, $\mu\text{g/gTOC}$.

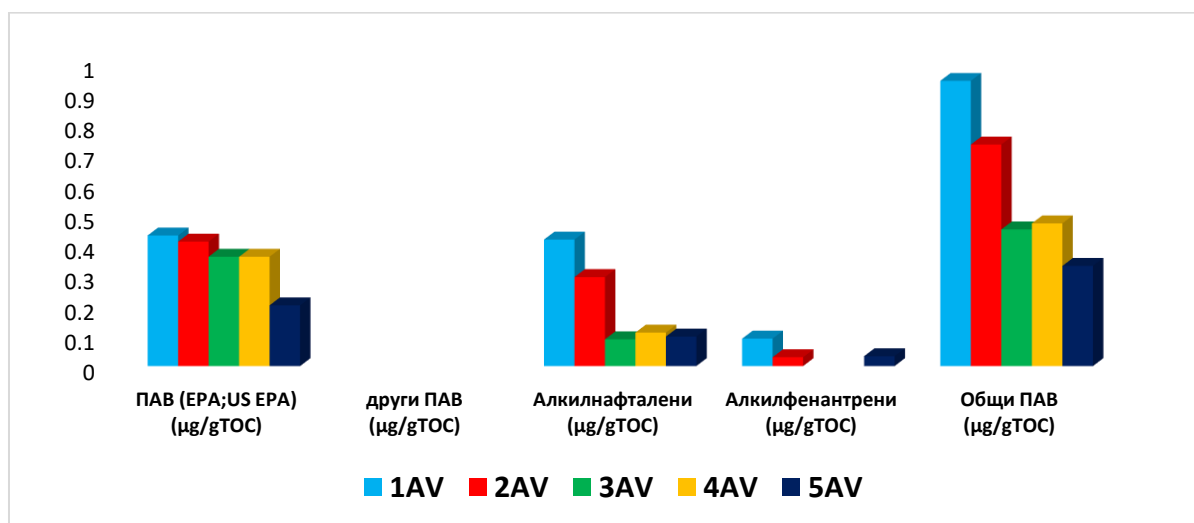
В 1 –ви и 3- ти ред на ЕФ на ТЕЦ „Република“ е регистриран само фенантрен. Във 2 – ри ред на ЕФ са определени 6 ПАВ, 5 от които ПАВ (ЕРА; US ЕРА), като: фенантрен (2,86 $\mu\text{g/gTOC}$), антрацен (1,05 $\mu\text{g/gTOC}$), флуорантен (0,70 $\mu\text{g/gTOC}$), бензо(а)антрацен (0,09 $\mu\text{g/gTOC}$) и хрисен (0,03 $\mu\text{g/gTOC}$) (фиг. 6.7.).



Фигура 6.7. Видове, количество и разпределение на ПАВ в пепели с различна едрина на чатиците от ТЕЦ „ Република“ , $\mu\text{g/gTOC}$.

- **Пепели от ТЕЦ „Варна“**

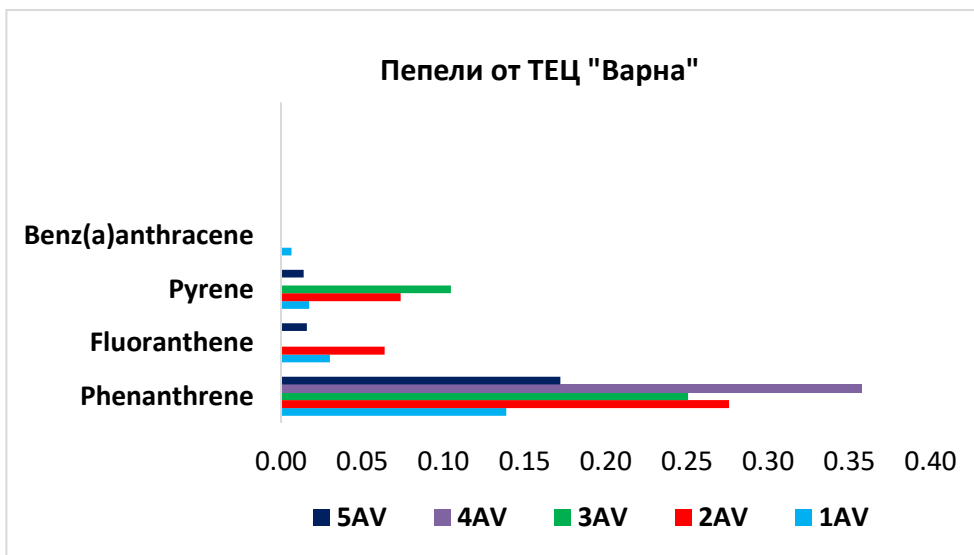
В изследваните пепели, с различна едрина на частиците, от 5-те реда на ЕФ на ТЕЦ „Варна“ количеството на общите ПАВ съединения (ПАВ - ЕРА; US ЕРА, други ПАВ, включително алкилираните им фенантрени и нафталини) е най-високо в най-едрите и най-ниско в най-фините пепелни частици (**фиг. 6.8**). Алкилнафталини са установени в преобладаващи съдържания в първите два реда на ЕФ (1 - ви ЕФ-0,42 $\mu\text{g/g}$ ТОС и 2 - ри ЕФ-0,29 $\mu\text{g/g}$ ТОС), докато в последните три те са с по-ниски концентрации (3- ти - ЕФ-0,09; 4 – ти - ЕФ-0,11 и 5- ти - ЕФ-0,10 $\mu\text{g/g}$ ТОС). Алкилфенантрени са доказани само в 1, 2 и 5 - ти ред на ЕФ в незначителни количества.



Фигура 6.8. Съдържание на ПАВ, установени в летливите пепели от 5 – те реда на ЕФ на ТЕЦ „Варна“, $\mu\text{g/g}$ ТОС.

*в други ПАВ се включват 2-фенилнафталин, бензо(ghi)флуорантен, трифенилен, бензо(е)пирен, перилен

Определени са 4 ПАВ (според ЕРА; USEPA агенции), като: фенантрен, флуорантен, пирен и бензо(а)антрацен. Тяхното количество се повишава в същия ред, както при общите ПАВ (**фиг. 6.8.**). Най-висока е концентрацията им в 1 - ви ред на електрофилтрите, където се улавят най-едри частици (0,43 $\mu\text{g/g}$ ТОС) и най-ниска в последния, в който се сепарират най-фините пепели (0,20 $\mu\text{g/g}$ ТОС). В летливите пепели с най-големи размери са доказани и 4 –те ПАВ съединения, като бензо(а)антрацен се намира в незначителни количества (0,03 $\mu\text{g/g}$ ТОС). Фенантренът е установен в преобладаващо количество във всички редове на ЕФ. Разпределението на ПАВ е показано на **фигура 6.9.**

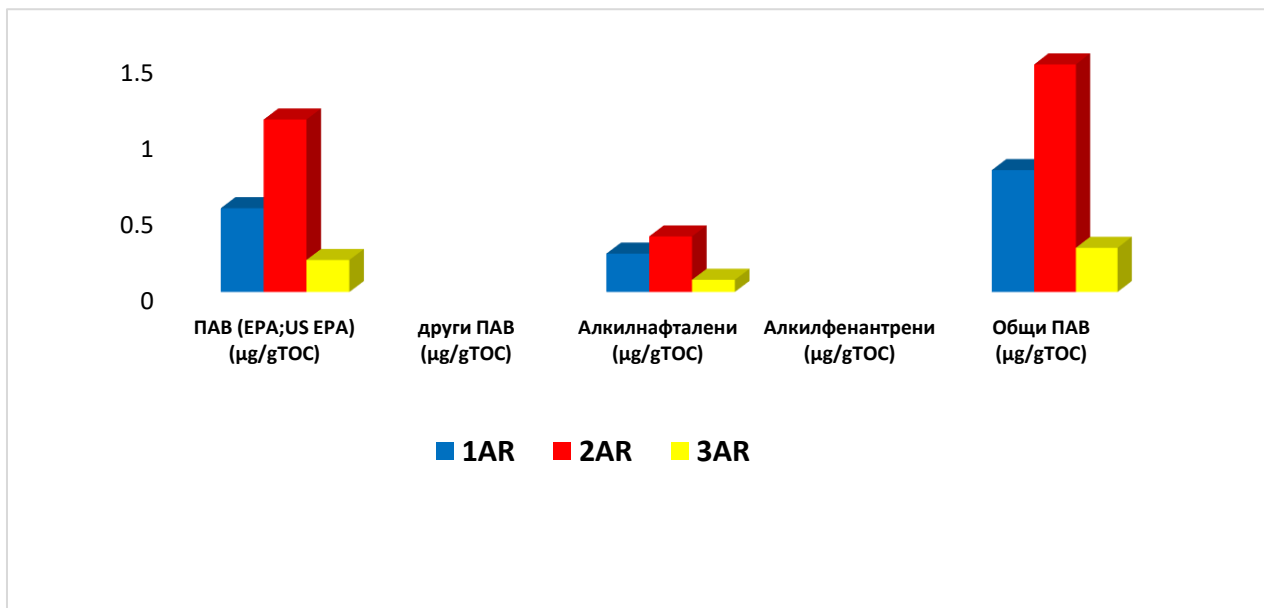


Фигура 6.9. Разпределение на ПАВ в 5 – те реда на ЕФ на ТЕЦ „Варна“, µg/gTOS.

В изследваните пепели от ТЕЦ „Варна“ ПАВ са представени от съединения с 3 - и 4 – ароматни пръстени, като във всички редове преобладават тези с нискомолекулно тегло. По-високото съдържание на ПАВ с нискомолекулно тегло потвърждава направените изводи от Mastral and Callen (2000), които определят тези въглеводороди като основни компоненти към общата концентрация на ПАВ в пепели от електроцентрали, изгарящи пулверизирани въглища. За да се оцени степента на канцерогенност на ПАВ съединения в пепелите от всички редове на ЕФ, е изчислен В(а)Р еквивалентът. Стойността му за пробата от 1 - ви ред на ЕФ е < 1 (0,006), т. е. ПАВ съединенията в изследваните летливи пепели от ТЕЦ „Варна“ нямат канцерогенен характер.

- **Пепели от ТЕЦ „Русе“**

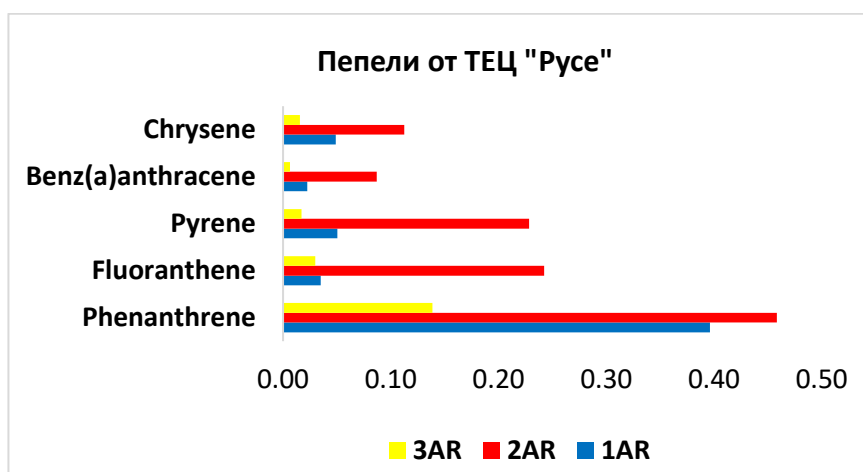
В пробите от 3 - те реда на ЕФ на ТЕЦ „Русе“ общото количество на ПАВ съединения (ПАВ - ЕРА; US ЕРА, други ПАВ, включително алкилираните им фенантрени и нафталени) е най-високо в частиците със средна едрина (2 – ри ред на ЕФ), последвани от най-едрите (1 - ви ред на ЕФ) и най-ниско в най-фините летливи пепели (3 – ти ред на ЕФ). Съдържанието на ПАВ, установени в летливите пепели от 3 – те реда на ЕФ на ТЕЦ „Русе“, е представено на **фигура 6.10**. Алкилфенантрени не са регистрирани и в трите изследвани проби. Алкилнафталени са регистрирани в минимални съдържания в пепелите и от 3 - те реда на ЕФ. Въпреки незначителната им концентрация с най-високи стойности те са открити в пробата от 2 - ви ред на ЕФ.



Фигура 6.10. Съдържание на ПАВ, установени в летливите пепели от 3 – те реда на ЕФ на ТЕЦ „Русе“, µg/gTOC.

*в други ПАВ се включват 2-фенилнафталин, бензо(ghi)флуорантен, трифенилен, бензо(е)пирен, перилен

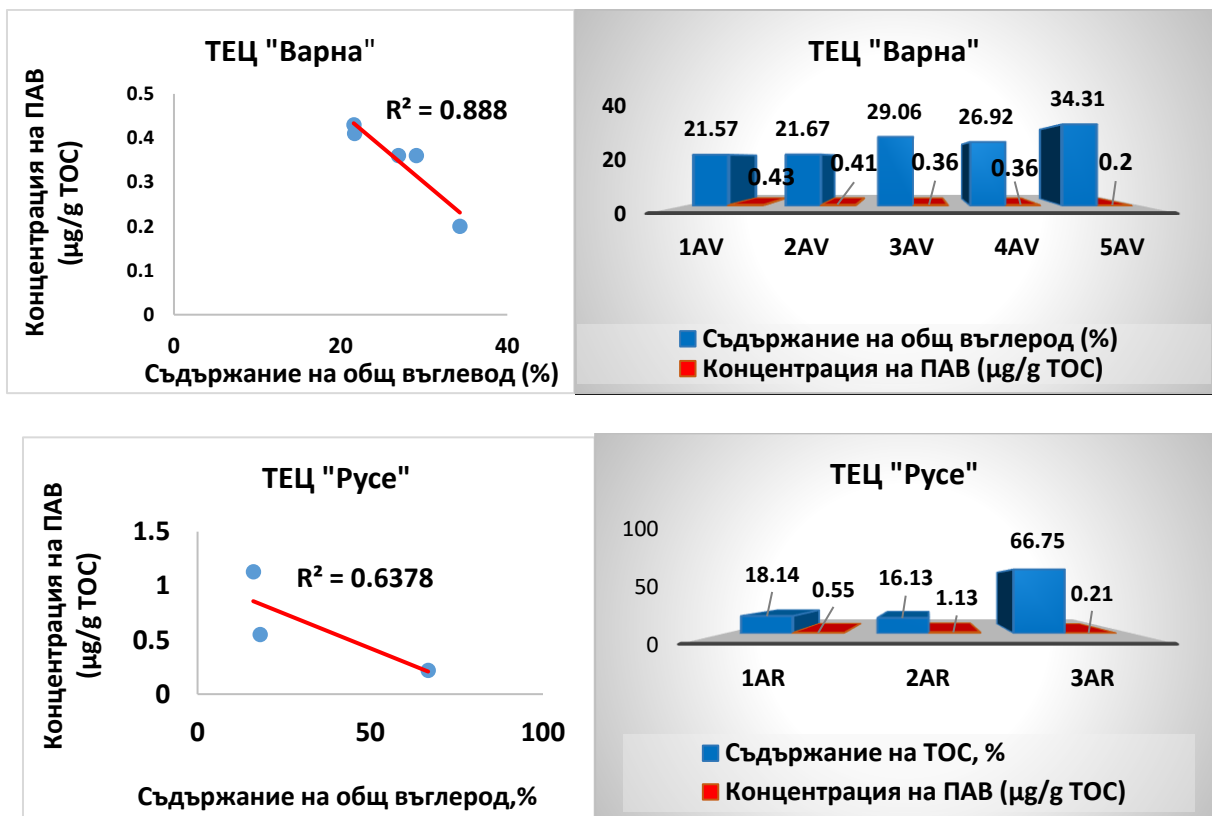
Анализите на пепелите от 3 – те реда на ЕФ на ТЕЦ „Русе“ установиха присъствие на 5 ПАВ съединения (според ЕРА; USEPA агенции), фенантрен, флуорантен, пирен, бензо(а)антрацен, хрисен (фиг.6.11.). Количеството им се повишава в реда 2ЕФ>1ЕФ>3ЕФ (фиг. 6.10.). С най-висока концентрация е установен фенантрен във 2 – ри и 1 – ве ред на ЕФ. Преобладават ПАВ с 3 - и 4 – ароматни пръстена. За разлика от ТЕЦ „Варна“ тук в пробата от 2 – ри ред на ЕФ ПАВ с високомолекулно тегло са с високи съдържания от тези съединенията с нискомолекулно тегло. В летливите пепели от останалите 2 реда по-високо е количеството на ПАВ с нискомолекулно тегло.



Фигура 6.11. Разпределение на ПАВ в 3 – те реда на ЕФ на ТЕЦ „Русе“, µg/gTOC.

Изчислен е В(а)Р еквивалентът, който показва стойности, по-ниски от 1 за летливите пепели от 3 – те реда на ЕФ на ТЕЦ „Русе“ (1AR-0,0012; 2AR-0,0054; 2AR-0,00026).

За всички пепели от ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“, между ТОС, концентрацията на ПАВ и размера на частиците се установяват същите зависимости, както при тези от ТЕЦ „Марица 3“. Наблюдава се обратно пропорционална зависимост ($R=0,64$ и $0,89$) между стойностите на Сорг (ТОС) и концентрацията на ПАВ. На **фигура 6.12** е показана връзката между количеството на ПАВ, Сорг. и размера на пепелните частици от всички редове на ЕФ на ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“. И за двете ТЕЦ, изгарящи черни въглища, би могъл да се направи изводът, че най-високи концентрации на ПАВ са установени в най-едрите и средните по-големина пепелни частици, с най-ниско съдържание на Сорг (ТОС). Този резултат е в съответствие с други резултати, докладвани в научната литература (Wey et al., 1996; Arditoglou et al., 2004). Отново, както в ТЕЦ „Марица 3“, количеството на ПАВ в изследваните пепели се определя по-скоро от Сорг (ТОС), а не от размера на частиците



Фигура 6.12. Зависимост между количеството на ПАВ, Сорг. (ТОС) и размера на пепелните частици от всички редове на ЕФ на ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“

Изводи относно състава на екстрахираното органично вещество и съдържанието на ПАВ в пепели получени от изгаряне на въглища в ТЕЦ.

При геохимичните изследвания на неизгорялото органично вещество в летливите пепели от ТЕЦ очертават следните закономерности. Количеството на екстрахираното органично вещество (ЕОВ) от летливите пепели е различно за всеки ТЕЦ. Най-високо е съдържанието на ЕОВ в пепели, получени при изгарянето на лигнитни и кафяви въглища от 2 - ри ред на ЕФ на ТЕЦ „Марица 3“, 3 - ти ред на ЕФ на ТЕЦ „Република“ и 2 - ри ред на ЕФ на ТЕЦ „Бобов дол“, а най-ниско е съдържанието ЕОВ в пепели, получени при изгарянето на черни въглища от всички ЕФ на ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“. От четирите групи органични съединения, установени в ЕОВ, преобладават полярните съединения във всички изследвани пепели. Изключение прави 1 - ви ред на ЕФ от ТЕЦ „Варна“, където количеството на асфалтените е по-голямо от другите групи съединения. ЕОВ зависи от технологичния процес в топлоелектрическите централи

Термичните трансформации на органичните съединения във въглищата, които се осъществяват по време на горивния процес в ТЕЦ, са резултат от сложно въздействие на следните фактори: температура на изгаряне, количество на кислород и времето на пребиваване в горивните камери и т. н. Присъствието на някои от установените групи в пепелните екстракти би могло да се обясни и с използване на гориво, различно от въглищата за първоначалното им запалване в горивните котли.

Източник на ПАВ в летливите пепели от ТЕЦ са физико-химичните промени, които въглищното вещество претърпява по време на горивния процес. Част от тези трансформации включват протичане на процеси на кондензация и образуване на ароматни съединения. Полицикличните ароматни въглеводороди присъстват в следните форми: 1) като газове, отделяни в атмосферата; 2) полепнали по повърхността на фините прахови частици; 3) вместени в порите на летливите пепели. Фактори, определящи вида и присъствието на ПАВ в летливите пепели, са типът и рангът на изгаряните въглища, температурата на горивния процес и технологичните параметри на всяка една ТЕЦ.

По-високи количества на ПАВ, които са определени от ЕРА и US ЕРА като приоритетни замърсители, е установена в летливите пепели от ТЕЦ „Марица 3“ и 2 - ри ред на ЕФ от ТЕЦ „Република“. По-ниски съдържания на тези ПАВ се регистрират при изгаряне на висок ранг въглища и високи температури на изгаряне в ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“. В изследваните пепели са установени следните ПАВ: фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хрисен, бензо(а)антрацен, бензо(а)пирен, бензо(ghi)перилен,

бензо(k)флуорантен. Флуорантенът и бензо(a)антраценът, които се срещат във високи концентрации в пробите от ТЕЦ „Марица 3“, ТЕЦ „Русе“ и ТЕЦ „Република“ обикновено присъстват в изкопаемите горива при високи температури и заедно с други ПАВ са показатели за непълно изгаряне. И двете съединения присъстват в газова фаза, както и прикрепени към твърди частици, в атмосферния въздух. Полицикличните ароматни въглеводороди с ниско молекулно тегло са преобладаващи над високомолекулните съединения. Изключение правят летливите пепели от ТЕЦ „Марица 3“, при които ПАВ с 4 -, 5 -, 6 - ароматни пръстени присъстват в по-високи концентрации. Тази наблюдения са указание, че регистрираните ПАВ имат по-скоро пиролитичен произход. За всички редове на ЕФ в ТЕЦ „Марица 3“, ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“ е установена обратнопропорционална зависимост между концентрацията на екстрахираните ПАВ и Сорг (ТОС) във всички редове на ТЕЦ „Марица 3“, ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“.

Концерогенността на ПАВ, определяна чрез изчисляване на В(а)Р еквивалента, е с по-висока стойност от единица (1,07) само за пепелите от 1 - ви ред на ЕФ на ТЕЦ „Марица 3“, което е указание за токсичност. Стойността е малко по-висока от 1, но следва да се отчете при транспорта и съхранението на пепелината в насипищата около ТЕЦ „Марица 3“.

СПИСЪК НА НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. Kostova, I., Vassileva, C., Dai, S., Hower, J.C., **Apostolova, D.** “Influence of surface area properties on mercury capture behaviour of coal fly ashes from some Bulgarian power plants” - International Journal of Coal Geology, Volume 116-117, 1, Pages 227-235, September, 2013. (IF 4,201).
2. **Apostolova, D.**, A. Bechtel, K. Markova, I. Kostova. Biomarkers composition and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) characteristic of Bulgarian coals with different rank and origin. - Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., 70, 2, 243-252, 2017. (IF 0,233).

УЧАСТИЯ В НАУЧНИ КОНФЕРЕНЦИИ

1. **Apostolova, D.**, A. Bechtel, K. Markova, I. Kostova. Geochemical characterization of organic matter in subbituminous coals from the Pernik basin, Bulgaria. – In: Proceedings of the National Conference of the Bulg. Geol. Soc., GEOSCIENCES 2016, 49-50, 2016.
2. **Apostolova, D.**, A. Bechtel, K. Markova, I. Kostova. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coals with different rank. – In: Proceedings of the National Conference of the Bulg. Geol. Soc., GEOSCIENCES 2017, 43-4, 2017.