

О.І. НАЗИМКО, д-р техн. наук,**Г.В. ЧУДАЄВА**, канд. хім. наук

(Україна, Донецьк, Донецький національний технічний університет)

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ
В ПОРОДАХ ТА ПРОДУКТАХ ВУГЛЕВИДОБУТКУ**

Проблема і її зв'язок з науковими і практичними задачами. Відомо, що вугілля містить багато різних цінних компонентів, до яких можна віднести германій, уран, цинк, мідь, титан та ін. Мінеральна частина вугілля та супутні породи широко використовуються у виготовленні будівельних матеріалів та будівництві. Багато досліджень проведено з питання побудови вугільної речовини та її властивостей. Але такі питання як дослідження вмісту рідких та розсіяних елементів, форми їх зв'язку з вугільною речовиною, розробка досконалої методики кількісного визначення цих елементів у вугіллі знаходяться в стадії розробки. Публікації з цих питань містять малу кількість оцінок вмісту елементів-домішок у вугіллі. Це обумовлено тим, що мають місце певні труднощі їх визначення [1-3].

Не всі мікрокомпоненти у вугіллі є корисними. Такі елементи як миш'як, ртуть, ванадій, хром, кобальт при значному вмісті їх у вугіллі можуть бути потенційно небезпечними для довкілля, особливо за умов використання незбагаченого вугілля для енергетичних цілей.

Вміст домішок у вугіллі коливається в досить значних межах навіть у вугіллі одного пласту. Крім того спостерігається і різноманіття методик визначення елементів, що призводить до труднощів при статистичній обробці даних різних авторів. В зв'язку з цим розробка досконалої методики визначення домішок у вугіллі є актуальним науково-практичним завданням та потребує дослідження та порівняння технології підготовки проб до хімічного аналізу і методів його виконання.

Аналіз досліджень та публікацій. Мікроелементи можуть знаходитись у вугіллі в органічній речовині вугілля у вигляді хімічних сполук, в сорбірованому та тонко дисперсному стані, у вигляді рудних мінералів або в їх складі, у вигляді нерудних мінеральних утворень або в їх складі.

Для правильної промислової оцінки вмісту цінних компонентів необхідно знати форми їх знаходження у вугіллі, що визначає шляхи вилучення такого компоненту. Найбільш простим методом для цього є фракційний аналіз із визначенням вмісту компоненту по фракціям. Для вивчення вмісту цінних компонентів використовуються мінералогічні, петрографічні, хімічні та фізичні методи [1-4].

Хімічний склад мінеральної частини твердих палив визначається складом золи (прожареної частини). Склад золи характеризує як мінеральні компоненти, так і зола утворюючі, які знаходяться у вугіллі в складі органічних сполук. В

Спеціальні та комбіновані методи

зв'язку з цим склад мінеральної частини вугілля може значно відрізнятись від складу золи. Основні хімічні компоненти золи твердих палив: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , TiO_2 . Крім цих в золі присутній ряд мікроелементів, вміст яких нижче 1%. Склад золи є одним з важливіших факторів, що визначають характер шлаків та винесення золи, технологію їх видалення та можливості утилізації.

Поряд з основними зола утворюючими компонентами вугілля концентрує рідкі та розсіяні елементи, кольорові, благородні та радіоактивні метали в малих кількостях. Їх виділяють під умовною назвою "малих" або мікроелементів та вивчають як корисні або шкідливі компоненти.

Накопичення мікроелементів як сингенетично, так і епігенетично по відношенню до вугленакопичення і відбувається в основному внаслідок їх концентрації на сорбційних або відновних бар'єрах. На відновних бар'єрах в значно меншій ступені за рахунок біогенної концентрації та осадження на термодинамічних бар'єрах. Накопичення на сорбційних бар'єрах, пов'язане з сорбцією мікроелементів органічною речовиною із вод, які надходять в торф'яник або пласт, характерно для елементів, переважно зв'язаних з органічною речовиною вугілля, і, в першу чергу, для германію, ванадію, берилію.

Накопичення, яке пов'язане з концентрацією на відновних бар'єрах, характерно для елементів, що мають високу контрастність міграції в окиснено-відновних середовищах (уран, цинк, свинець, реній, селен, молібден). Це проявляється при надходженні кисень вміщуючих вод в пласти вугленосних формацій, які мають високу відновлювану ємність внаслідок високого вмісту органічних речовин.

Концентрація на термодинамічних бар'єрах є результатом гідротермальної діяльності, що часто супроводжує утворення вугленосних формацій та постінверсійні тектонічні процеси. До оруднення такого типу відноситься ртутне оруднення у вугіллі Донбасу [2].

Як шкідливі компоненти, що уявляють потенційну небезпеку забруднення довкілля, підлягають вивченню та оцінці вмісту у вугіллі миш'як, ртуть, свинець, берилій, фтор та радіоактивні елементи. Для цього необхідно мати методику їх визначення, яка була б достовірною, відносно простою у реалізації за допомогою сучасного обладнання та не вимагала значного часу.

Постановка задачі. Метою даної роботи є огляд відомих методик та розробка методики підготовки проб порід та продуктів вуглевидобутку до визначення вмісту іонів важких металів.

Викладення матеріалу та результати. Оцінка можливості використання вугілля з високою концентрацією шкідливих компонентів зв'язана з їх утилізацією. В ряді випадків попутне вилучення таких компонентів можливе тільки за умов санітарних норм або по технологічним причинам.

Дослідження розподілення та форм вмісту елементів у вугіллі стримується відсутністю досконалих методів аналізу. Недостатньо вивчені мінеральні форми елементів, тому що при обробці проб мінерали змінюють свій склад. Виділення мікроелементів із вугілля та переведення їх у зручну для аналізів форму

Спеціальні та комбіновані методи

веде до руйнування зв'язків їх з органічною речовиною вугілля, їх комплексних сполук шляхом озолення вугілля при високих температурах та спеціальних додаткових умовах, що призводить до втрат та знижує точність аналізу. Як основний метод виявлення та приблизної оцінки вмісту мікроелементів на даний час використовується напівкількісний спектральний аналіз. Найбільше поширення має емісійний спектральний аналіз на спектрографах середньої дисперсії з випаровуванням наважки золи вугілля. Чутливість напівкількісного спектрального визначення для Tl, Li, Rb, Cs, Ta, In, Cd, Ce, Hg, Th нижче можливих їх вмістів у вугіллі, а визначення основних породоутворюючих елементів Si, Al, Fe, K, Na, Mg Ca не має сенсу, тому що ці елементи в золі вугілля містяться в кількості, яка перевищує 1% та оцінюється за методиками ДСТУ. Чутливість методів напівкількісного та приблизного кількісного спектрального аналізу золи вугілля та вміщуючих порід приведена в таблиці [6].

Вміст мікроелементів, що визначаються кількісними методами (г/т сухого вугілля)

Елемент	Au	Co	Cu	Mo	As	Ni	Hg	Ag	Ti	Cr	Zn
Рівень середнього вмісту	<0,1	1-15	1-30	1-10	<100	5-100	<1	<1	100-5000	1-100	5-300
Чутливість масових пошукових методів	3	10	1	1	-	1	-	0,1	10	30	10
Нижній рівень вмісту, що оцінюється	0,1	10	100	10	10	100	5	10	1000	1000	100

Для кількісного визначення мікроелементів в твердих вуглепромислових відходах використовуються фотометричні, об'ємні, атомно-абсорбційні, електрометричні ті інші методи аналізу. Використання тих чи інших методів залежить від концентрації елементів, наявності заважаючих елементів, необхідної чутливості та точності визначення. Більшість аналізів проводиться у золі після розкладення органічних сполук шляхом озолення, окиснення, спікання або сплавлення. При озоленні часто мають місце часткові або повні втрати легколетких елементів.

В ході досліджень було встановлено, що для забезпечення достовірності експериментального визначення елементів необхідно знизити температуру озолення із стандартних 850 °С до 400-500 °С. При веденні озолення слід забезпечити надлишок кисню, що приведе до переходу сполук елементів в менш леткі оксиди, та повільну швидкість нагрівання. Важкі метали знаходяться у вугіллі в зв'язаному стані. Тому для достовірного визначення їх кількості необхідно перевести такі елементи в розчин у вигляді іонів.

Проби для ведення аналізу повинні пройти відповідну підготовку – бути висушеними до повітряносухого стану в сушильній шафі або на повітрі. Розтирання проб повинно проводитися за умов, які виключають попадання зайвих

Спеціальні та комбіновані методи

домішок. Просіювання виконується на чисті листи скла або алюмінію, забороняється використовувати сита з бронзовою, латунною або лудженою сіткою. Далі проводиться озолення проби в лабораторній печі. Одержана зола змішується з буферною сумішшю, розчиняється та проводиться визначення необхідних елементів полярографічним методом. Для визначення різних елементів використовуються різні буферні суміші та речовини для розчинення.

При визначенні вмісту ртуті у вугіллі або породі аналіз золи не має сенсу, тому що близько 90% ртуті летить при озоленні. Для аналізу вмісту ртуті необхідно вловити її та перевести в розчин йоду, далі використовувати аналізатор ртуті "Юлія-2" для визначення атомно-абсорбційним методом. Для цього аналітичну пробу вугілля вносять до трубчастої печі та поступово нагрівають її до 800 ± 20 °С. Гази, що виділяються, пропускають крізь поглинальний посуд, який містить 50-100 см³ заздалегідь приготованого розчину йоду. Аналіз одержаного розчину, який містить вилучені із вугілля або твердих відходів важкі метали, проводиться за методикою полярографічного аналізу, що є більш досконалим методом.

При проведенні озолення при зниженій температурі та відкритій дверці печі швидкість процесу знижується. Тому для кінцевого руйнування хімічних зв'язків використано однократну мікрохвильову дію впродовж 10 хвилин в типовій мікрохвильовій печі. При цьому відбувається досить легка повна деструкція природної органічної речовини вугілля та продуктів його переробки в полі НВЧ. При використанні НВЧ-озолення не досягається повне озолення проб. Це пов'язане з чисто технічними причинами – для повного озолення необхідно мати спеціальну ємність з інертного матеріалу, яка могла б витримувати високі температури та мала спеціальні пристрої для запобігання розбризкування та винесення пилоподібних та газоподібних продуктів. Тому досліджувана проба підвергалась НВЧ-озоленню до появи легкого диму, що свідчить про початок розкладення проби. Кінцеве озолення проводилось в термічній печі, але загальний час процесу значно зменшився при одночасному підвищенні точності аналізу. Результати визначення вмісту важких металів в різних пробах вугілля та шламу флотації приведені нижче на рисунку.

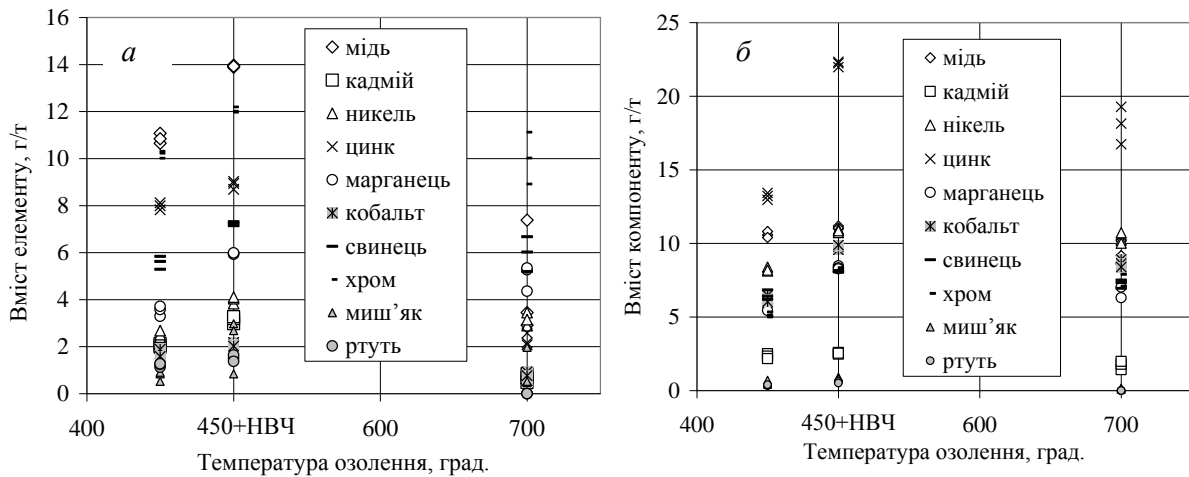
Дані, представлені на рисунку, свідчать про те, що зниження температури озолення проб вугілля до 450 °С та використання НВЧ-поля приводить до одержання більш високих значень вмісту важких металів. Це пов'язане з більш повним вловлюванням сполук важких металів за рахунок зниження їх втрат при озоленні за стандартною методикою, коли частина сполук летить при високих температурах. Особливе значення має підвищення точності визначення вмісту важких металів у вугіллі та продуктах його видобутку та переробки для шкідливих речовин, які являють небезпеку для забруднення навколишнього середовища.

Крім того, використання НВЧ-дії дозволило значно підвищити продуктивність аналітичного дослідження за рахунок зниження втрат часу на проведення аналізу.

З даних видно, що концентрація важких металів в продуктах складає біля 0,02-0,1%, але з урахуванням обсягів щорічної переробки ця цифра є досить ва-

ГОМОЮ.

Висновки та напрямок подальших досліджень. Одержані результати показали, що розроблена методика підготовки твердих проб та аналізу їх на вміст важких металів може бути корисною з метою виявлення концентрацій елементів, які представляють певний інтерес для промислового використання або безпеку як шкідливі компоненти.



Вміст важких металів в продуктах вуглевидобутку та переробки вугілля:
а – вугілля, *б* – шлам флотації

Список литературы

1. Heinrich S.H. Emission on 22 elements from brown coal combustion. – Naturwissen Shzftten. – 1997. – Bd 64, №9. – P. 479-481.
2. Гуляева Л.А., Иткина Е.С. Микроэлементы углей, горючих сланцев и их битуминозных компонентов. – М., 1994. – 92 с.
3. Клер В.Л., Ненахова В.Ф. Парагенетические комплексы полезных ископаемых сланценосных и угленосных толщ. – М., 2001. – 175 с.
4. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М., 1996. – 268 с.
5. Перельман А.И. Геохимия. – М., 1999 – 424 с.
6. Разработка методик предварительной подготовки проб и аналитического контроля на содержание ионов тяжелых металлов в шахтных породах. // Отчет по гостеме Г-1-92. / Рук. к.т.н. Масляев В.С. – Донецк: ДонНТУ. – 38 с.

© Назимко О.І., Чудаєва Г.В., 2013

Надійшла до редколегії 28.07.2013 р.
 Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом