

## АНАЛИЗ МЕТОДИК ПОДГОТОВКИ ПРОБ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ШАХТНЫХ ПОРОДАХ ДОНБАССА

*Г.В. Чудаева, Е.И. Назимко, Донецкий национальный технический университет, Украина*

Приведены результаты исследования твердых углепромышленных отходов. Разработаны и обоснованы методики подготовки проб и анализа угля, шахтной породы и отходов углеобогащения на содержание ионов тяжелых металлов.

Угольные месторождения содержат широкий комплекс сопутствующих полезных элементов, заключенных не только в угле, но и во вмещающих породах. Уголь является основным источником промышленного получения германия, сырья для производства урана, серосодержащих продуктов, горного воска, удобрений. Минеральная часть углей широко используется в промышленности строительных материалов.

Несмотря на многочисленные исследования строения и свойств углей, многие вопросы, как например, нахождение в них редких и рассеянных элементов, форма связи их с угольным веществом, методика анализа включений не получили окончательного решения. При этом в печати они освещены достаточно полно, но публикации содержат сравнительно мало оценок содержания элементов-примесей в углях, что связано с трудностью их определения [1-3]. Содержание примесей в углях имеет колебания в пределах двух-трех порядков даже в угле одного и того же пласта, значителен разброс и методик определения элементов, что затрудняет статистическую обработку результатов.

Целью данной статьи является разработка методик подготовки проб твердых угольных отходов для определения содержания тяжелых металлов полярографическим методом.

Микроэлементы в углях находятся в органическом веществе в виде химических соединений, в сорбированном и тонкодисперсном состоянии, в виде рудных минералов или нерудных минеральных образований или в их составе.

Для изучения минеральных компонентов углей используются минералогические, петрографические, химические и физические методы. Химический состав минеральной части определяется составом золы, но состав золы может отличаться от состава минеральной части угля. Это связано с тем, что состав золы характеризует как минеральные компоненты, так и золообразующие, находящиеся в углях в составе органических соединений.

В углях установлено присутствие более 50 микроэлементов. Однако в пределах чувствительности массовых спектральных анализов устойчивые концентрации имеют только 12-16 элементов. Средние фоновые содержания микроэлементов в углях Донбасса приведены в табл. 1.

Из многих микроэлементов, выявленных в углях, наибольшее практическое значение имеют уран и германий, попутно с которым извлекается в малых количествах галлий. Как вредные компоненты, представляющие возможную опасность для окружающей среды, подлежат изучению и оценке их содержания в углях мышьяк, ртуть, свинец, бериллий, фтор и др., что связано с утилизацией таких углей. Мышьяк, в особенности его оксид  $As_2O_5$ , относится к числу высокотоксичных компонентов углей – на учет берутся все угли, содержащие  $>0,01\%$   $As_2O_5$ . Угли с повышенным содержанием мышьяка являются и ртутоносными, что повышает опасность их использования.

Гипергенная геохимия ртути интенсивно исследуется в настоящее время, что связано с резко возросшим техногенным загрязнением окружающей среды. Изученность содержания ртути в углях недостаточна из-за особенностей анализа углей на ртуть. Анализ золы углей на ртуть не имеет смысла, т.к. почти 90% ее улетучивается при озолении. Малоэффективным является и широко используемый эмиссионный спектральный анализ в связи с тем, что при температурах электрической искры или вольтовой дуги ртуть испаряется в доли секунды, особенно при малых ее содержаниях.

Таблица 1.

Средние фоновые содержания микроэлементов в углях Донбасса (г/т сухого угля)

	Германий	Таллий	Бериллий	Скандий	Титан	Ванадий	Хром	Никель	Кобальт	Иттрий	Цирконий	Молибден	Свинец	Цинк	Медь	Серебро	Ниобий	Марганец
Уголь БЗ-А	3	12	3	2	500	30	15	20	7	5	15	3	10	30	10	0,4 *	0,0 4*	45
Товарная продукция	0,8	5	2,5	1,8	1600	17	18	5	2	4	70	2	10	50	11	0,0 1	1,5	155
Чувствительность спектральных анализов	1	10	1	30	10	5	30	10	10	10	10	5	10	100	1	1	70	70

\* по обогащенным участкам

Исследования, проведенные в Донбассе, показали, что при низком фоновом содержании ртути (0,1-0,2г/т) в углях всех марок повышенные концентрации связаны с эпигенетическими ореолами рассеяния вокруг гидротермальных сульфидных ртутных и полиметаллических месторождений и рудоконтролирующих разрывных нарушений. По степени концентрации ртути выделяют 4 уровня. Первый - с содержанием до 0,1г/т, обусловленным сингенетическим угленакоплением процессом концентрации; второй - угли с содержанием до 0,1-1,0г/т, значительно удаленные от известных полиметаллических месторождений; третий - угли с содержанием до 10,0г/т в обогащенных ореолах рассеяния на участках, примыкающих к ртутным и полиметаллическим месторождениям. Четвертый уровень (от 10 до 1000г/т) – известен только на локальных участках в пределах Никитовского рудного поля.

Ртуть в углях находится в составе сульфидов и органических соединений, имеется корреляционная связь между содержанием ртути в углях с содержанием мышьяка и сурьмы.

Возможность извлечения ртути изучена только при коксохимическом использовании углей. По данным работы [4] при обогащении в концентрат переходит 50-60% ртути из рядовых углей, остальная ее часть, связанная с пиритом, попадает в отходы, шламы и промпродукты, где ее концентрация увеличивается в 1,5-2 раза. Из поступающей с шихтой ртути около 30% ее возгоняется и конденсируется при переработке коксового газа, в основном в смолах и фусах. Здесь концентрация ртути в 2-5 раз превышает ее концентрацию в исходном угле. Имеются также сведения о наличии ртути в саже, золе и шлаках.

Извлечение ряда элементов из углей является технически осуществимым при современном состоянии технологии и оборудования. Например, медь может быть извлеченной из пиритовых концентратов. Реально извлечение цинка из богатых им углей, т.к. цинк накапливается в сульфидной форме в хвостах обогащения углей. То же относится и к извлечению свинца. Однако, угли, содержащие свинец в количествах в 3-4 раза превышающих кларк свинца, представляют потенциальную опасность для окружающей среды при их сжигании без обогащения. Марганец в угле и в золе углей может найти применение в качестве микроудобрения.

Решение ряда вопросов неорганической химии углей, например, исследование распределения и форм содержания элементов в угле, сдерживается отсутствием новых методов и совершенной приборной базы для анализов и экспериментов. Недостаточно изучены минеральные формы элементов в связи с изменением при обработке углей с целью их выделения. Многие геохимические исследования основываются на валовом анализе золы или угля, однако необходим фазовый анализ с выделением петрографических ингредиентов угля. Зольность, определяемая стандартными методами, используется как оценка количества неорганических компонентов, но она обычно составляет меньшую величину, т.к. при озолении углей гидратированные силикаты и гидраты оксидов теряют свою конституционную воду, карбонаты частично отдают двуокись углерода, сульфиды железа – серу, а некоторые другие элементы испаряются. Установлено, что при преобладании силикатных минералов потери не превышают 2-3%.

Уголь представляет собой сложную гетерогенную смесь. Микроэлементы в углях находятся в органическом веществе угля в виде органических соединений, в сорбированном или тонкодисперсном состоянии, в виде рудных минералов, нерудных образований или в их составе. Поэтому выделение микрокомпонентов из углей и перевод их в удобную аналитическую форму приводит к разрушению связей микроэлементов с органическим веществом угля, а также их комплексных соединений путем озоления углей при высоких температурах, что влечет за собой потери определяемых компонентов. При понижении температуры озоления вероятность потерь снижается, но органическое вещество угля разлагается не полностью и не достигается полное извлечение микрокомпонентов.

В качестве основного метода определения широко используется полуколичественный эмиссионный спектральный анализ на спектрографах средней дисперсии с испарением навески золы из канала электрода в дуге постоянного тока. Расшифровка спектра производится на 30-45 элементов, что обычно излишне для углей, т.к. чувствительность определения ряда элементов ниже их содержания в углях. Спектральный метод дает ошибку опыта, перекрывающую интервал содержания конкретного тяжелого металла.

Методы обработки золы, предусмотренные стандартом, приемлемы для изучения всех микроэлементов, связанных с органической частью углей [5]. Для элементов, связанных с минеральной частью, особенно находящихся в форме сульфидов, контрастность содержаний может быть намного выше, чем для зольности. Поэтому обработка проб с высоким содержанием свинца, цинка, молибдена, преимущественно связанных с минеральной частью, должна выполняться с большей степенью измельчения, чем предусмотрено ГОСТом. Стандартные методики были утверждены в период, когда проблема тяжелых металлов не была доминирующей при охране окружающей среды. При обычных режимах озоления ряд элементов теряются полностью, а ряд – частично. Для определения содержания тяжелых металлов разработан ряд методик, которые предполагают особые методы обработки, но являются трудоемкими и непригодными для выполнения массовых анализов.

Для повышения достоверности определения необходимо снижать температуру и режим озоления, обеспечивать избыток кислорода для перевода соединений элементов в менее летучие окисные формы и медленный нагрев. С позиции летучести при технологических процессах, комплекс элементов может быть разделен на три группы. Первая группа – труднолетучие, не образующие при сжигании в окислительной и восстановительной среде соединений, летучих при температурах ниже 1000-1200°C. Вторая – летучие, образующиеся при сжигании до 1000°C и конденсирующиеся при температурах отходящих газов свыше 120°C (Ge, Ga, Pb, Zn, Mo). К третьей группе относятся особо летучие, образующие при сжигании возгоняемые летучие соединения, не осаждаемые при температурах выше 120°C (S, Se, Hg, P, As).

Пробы для анализа должны быть соответствующим образом подготовлены. Тяжелые металлы находятся в угле в связанном состоянии, для достоверного определения их количества необходимо перевести эти элементы в раствор в виде простых ионов. Подготовка включает озоление анализируемого топлива, смешивание золы с буферной смесью,

последующее растворение и определение необходимых элементов полярографическим методом. Для разных элементов используются различные буферные смеси и вещества для растворения. Например, при определении содержания ртути анализ золы не имеет смысла, т.к. 90% ее улетучивается при озолении. Применение анализатора ртути «Юлия-2» для определения атомно-абсорбционным методом позволяет проводить улавливание и концентрирование ртути в раствор йода. Для этого аналитическую пробу угля помещают в трубчатую печь и постепенно нагревают до  $800\pm 20^\circ\text{C}$ , выделяющиеся газы пропускают через поглотительный сосуд, содержащий  $50-100\text{см}^3$  заранее приготовленного раствора йода. Анализ полученных растворов, в которых находятся извлеченные тяжелые металлы из угля или твердых отходов, проводится по методике полярографического анализа, являющегося более совершенным методом.

На основании многочисленных экспериментов, проводившихся в ДонНТУ, было установлено, что предпочтительно снизить температуру озоления до  $450-500^\circ\text{C}$ . При этом визуально скорость озоления снижается, и для окончательного разрушения химических связей было предложено однократное микроволновое воздействие в течение 10 мин. в стандартной микроволновой печи. Отмечена легкость полной деструкции природных органических веществ угля и продуктов обогащения в поле СВЧ. Полного озоления проб не достигается, поэтому окончательное озоление проводилось в термической печи, однако время озоления и соответственно общего анализа значительно сокращалось.

Результаты определения содержания тяжелых металлов в различных пробах угля, породы, отходов углеобогащения и кокса приведены в табл. 2 (усредненные данные).

Таблица 2

Содержание ионов тяжелых металлов (г/т)

Продукт	Условия озоления, °С	Медь	Кадмий	Никель	Цинк	Марганец	Кобальт	Свинец	Хром	Мышьяк	Ртуть
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Уголь	700	3,45	0,47	3,45	2,58	4,36	0,56	6,67	8,91	0,47	-
		7,38	0,67	2,89	2,16	5,27	0,93	5,19	10,02	0,52	-
		2,91	0,84	3,15	2,08	5,34	0,77	6,02	11,12	1,97	-
	450	10,65	2,04	2,40	7,82	3,29	1,71	5,29	10,01	0,52	1,13
		11,07	1,98	2,51	7,99	3,58	1,89	5,84	10,31	0,84	1,24
		10,84	2,14	2,68	8,12	3,71	1,58	5,62	10,22	0,91	1,27
	СВЧ+450	13,97	2,97	3,83	8,69	5,94	2,18	7,14	12,19	2,97	1,51
		13,88	3,19	4,04	9,03	5,93	2,07	7,31	12,01	0,84	1,64
		13,92	3,27	4,11	8,94	5,99	2,02	7,24	11,97	2,68	1,37
Порода	700	7,13	1,17	6,05	24,85	12,13	4,18	8,33	9,04	0,30	-
		6,49	1,42	5,87	18,44	14,09	4,75	8,52	8,87	0,27	-
		6,72	1,01	5,71	18,15	12,92	4,52	8,73	8,64	0,44	-
	450	12,44	0,76	8,28	37,15	21,13	7,31	12,35	10,34	0,67	0,64
		11,83	0,87	8,51	36,94	21,47	7,07	12,57	10,14	0,79	0,48
		11,99	0,93	8,42	36,76	21,64	7,18	12,68	10,01	0,92	0,42
	СВЧ+450	14,01	1,04	10,21	54,78	29,09	8,17	14,41	11,71	1,18	1,24
		13,83	0,91	10,07	54,49	29,14	8,27	14,32	11,84	1,28	1,39
		13,71	0,99	10,15	54,4	29,02	8,29	14,21	11,57	1,04	1,40
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Кокс	700	4,35	0,37	5,09	7,20	3,28	2,29	2,31	5,36	1,04	-

		6,18	0,64	4,85	9,29	3,51	2,64	2,02	5,63	0,84	-
		6,03	0,72	4,71	9,17	3,58	2,31	2,54	5,71	0,70	-
	450	10,52	2,07	3,47	118,36	9,61	4,99	3,01	11,23	0,40	0,02
		10,81	2,12	3,91	92,15	9,93	5,24	2,82	11,38	0,67	0,02
		10,68	2,27	3,71	112,15	9,90	5,29	2,74	11,21	0,54	0,01
	СВЧ+450	12,17	2,54	4,97	124,18	10,14	6,01	3,08	12,05	0,89	0,02
		12,31	2,59	5,17	123,94	10,06	5,84	3,00	12,64	0,71	0,02
		12,38	2,72	5,24	123,87	10,01	5,80	3,21	12,51	0,99	0,02
Шлам флотации	700	9,17	1,42	10,21	18,14	8,64	8,92	6,94	7,35	0,18	-
		10,25	1,79	10,01	19,28	6,31	8,64	7,51	7,89	0,09	-
		10,17	1,98	10,72	16,74	7,03	8,40	7,33	7,09	0,10	-
	450	10,57	2,51	8,12	12,96	5,79	6,47	6,84	5,34	0,42	0,33
		10,81	2,34	8,39	13,43	5,93	6,16	6,19	5,00	0,64	0,35
		10,40	2,17	8,19	13,22	5,44	6,04	6,41	5,11	0,71	0,40
	СВЧ+450	11,17	2,59	10,74	21,97	8,48	9,57	8,05	8,34	0,92	0,59
		11,00	2,47	10,96	22,34	8,34	9,79	8,16	8,28	0,81	0,62
		11,04	2,54	10,86	22,23	8,27	9,89	8,08	8,04	0,81	0,51

Анализ данных табл. 2 позволяет сделать вывод о том, что снижение температуры озолоения угля до 450°C приводит к получению более высоких значений содержания тяжелых металлов в различных продуктах обогащения и переработки углей. Это связано с более

полным улавливанием соединений тяжелых металлов за счет снижения их потерь при озолении по стандартной методике, т.к. часть этих соединений улетучивается при высоких температурах.

Введение процесса обработки проб с микроволновой печи позволило уменьшить время, необходимое для выполнения анализов.

Полученные результаты позволяют заключить, что концентрация тяжелых металлов в углепромышленных отходах составляет порядка 0,02-0,1%. Однако с учетом объемов ежегодной переработки эта цифра является довольно внушительной. Вместе с углем извлекаются из недр и поступают в окружающую среду тяжелые металлы в количествах, превышающих таковые при разработке других сырьевых источников.

Наиболее токсичным элементом в углях и товарной продукции шахт Донецко-Макеевского угледобывающего района является ртуть. Потенциально токсичными являются мышьяк, свинец, цинк, никель, хром, марганец, кобальт, кадмий и др. В атмосферу при сжигании угля попадает около 80% от общего количества тяжелых металлов. Элементы, летучие в атомарном состоянии или в виде оксидов, возгоняются и концентрируются в пылевых уносах, и имеется возможность их улавливания на специальных дымогазовых фильтрах. Разработанные методики подготовки твердых проб и анализа на содержание тяжелых металлов могут использоваться при количественной оценке их содержания.

#### Список литературы

1. Гуляева Л.А., Иткина Е.С. Микроэлементы углей, горючих сланцев и их битуминозных компонентов. М., 1994, 92с.
2. Клер В.Л., Ненахова В.Ф. Парагенетические комплексы полезных ископаемых сланценосных и угленосных толщ. М., 2001, 175с.
3. Heinrich S.H. Emission on 22 elements from brown coal combustion. – Naturwissen Shzften. 1997. Bd 64 N9, p. 479-481.
4. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М. 1996. 268с.
5. ГОСТ 10742-71. Угли каменные и антрацит. Анализ содержания золы и влаги.