

УДК 544.02:662.74

DOI: 10.15372/KhUR20180605

Химический и гранулометрический состав угольной пыли из дегазационной установки шахты

О. С. ЕФИМОВА, Н. И. ФЕДОРОВА, С. А. СОЗИНОВ, З. Р. ИСМАГИЛОВ

Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: efimovaos@mail.ru

Аннотация

Изучены физико-химические свойства угольной пыли, отобранной из фильтра тонкой очистки дегазационной установки шахты Кузнецкого угольного бассейна. Образец угольной пыли подробно охарактеризован методами сканирующей электронной и атомно-эмиссионной спектроскопии, проведен технический анализ, определен гранулометрический состав. На основании полученных данных установлены закономерности изменения химического состава минеральных компонентов минеральной части угольной пыли в зависимости от крупности частиц угля.

Ключевые слова: угольная пыль, шахтная пыль, уголь, гранулометрический состав, электронная микроскопия, элементный анализ

ВВЕДЕНИЕ

При добыче угля и во многих технологических процессах обогащения и переработки образуется большое количество угольной пыли. Взвешенные в воздухе и вдыхаемые частицы угольной пыли токсичны, при этом мелкие частицы (менее 1 мкм) более токсичны, чем крупные (менее 10 мкм) аналогичного состава [1–4]. Это связано с различным механизмом их поглощения в зависимости от размеров и свойств: крупные частицы задерживаются в верхних дыхательных путях и, если нетоксичны, могут вызывать пылевой бронхит. Тонкие частицы пыли (менее 1 мкм) достигают альвеол и могут привести к пневмоконииозу либо его разновидностям, в зависимости от состава пыли: силикоз, антракоз и др. [5–8].

Для установления влияния частиц угольной пыли на здоровье человека помимо гранулометрического состава пыли также необходимо детальное изучение химического состава комплексом физико-химических методов. Разработка подобных подходов может

стать инструментом для установления взаимосвязей между физико-химическими свойствами, размерностью частиц пыли и влиянием их на здоровье человека [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследован образец угольной пыли, отобранный из фильтра тонкой очистки дегазационной установки шахты 7 Ноября Кузнецкого угольного бассейна, где осуществляется добыча угля марки Г.

Отбор пыли произведен из десяти разных точек поверхности фильтра при помощи кисти. Масса отобранного образца составила 500 г. Проба пронумерована, упакована в подготовленную стеклянную посуду и доставлена в лабораторию для проведения физико-химических исследований.

Технический анализ образца пыли проводили стандартными методами в соответствии с ГОСТ Р 53357–2013. Низкотемпературную экстракцию проводили спиртобензольной сме-

стью (1 : 1) по методу Грефе в течение 6 ч (погрешность 0.2 %). Химический состав золы углей определяли стандартными методами в соответствии с ГОСТ 10538–87. Гранулометрический состав образца пыли определяли ситовым методом по ГОСТ 2093–82. Зольные остатки получали при 815 °С согласно ГОСТ 11022–95. Золу для анализа получали медленным озолением проб пыли и ее фракций в муфельной печи при температуре 815 °С в течение 3 ч.

Химический состав минеральной части (золы) определен методом атомно-эмиссионной спектроскопии на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500 Duo LA фирмы Thermo Scientific. Золу для анализа получали медленным озолением проб пыли и ее фракций в муфельной печи в соответствии с ГОСТ 11022–95.

Исследование морфологии поверхности макрокомпонентов минеральной части образцов проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6390 LA с использованием аналитической системы, включающей рентгеноспектральный микроанализатор (EDS) JED-2300 для получения данных об элементном составе изучаемого вещества. Регистрация спектра характеристического рентгеновского излучения пробы проводилась при ускоряющем напряжении 30 кВ и силе тока зонда 1 нА. Разрешающая способность энергодисперсионного детектора 133 эВ. Расчет процентного содержания каждого элемента в анализируемом веществе проводился по полученным спектрам с помощью программного обеспечения Analysis Station версии 3.62.07. компании JEOL Engineering с использованием нестандартного метода ZAF.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный и гранулометрический анализ

Характеристика образца угольной пыли приведена в табл. 1. По выходу летучих ве-

ществ, количеству зольного остатка и данным элементного анализа образец исследуемой угольной пыли соответствует углю технологической марки Г [10–12], отличается значительным числом гетероатомов. Выход спиртобензольного экстракта из исследованного образца пыли соответствует количеству битумов, извлекаемых из гумусовых углей средней стадии углефикации (см. табл. 1).

Результаты определения гранулометрического состава образца угольной пыли методом ситового анализа приведены на рис. 1. Установлено, что в испытуемом образце преобладают (64.9 %) частицы размером в интервале 0.2–1.0 мм. Наименее представительны частицы класса крупности более 1 мм.

Отмечен рост зольности угольной пыли при снижении размеров частиц угольной фракции. Так, наибольшей зольностью (31.2 %) характеризуется фракция пыли с размером частиц менее 0.05 мм, а наименьшей (7.3 %) – фракция с размером частиц >1 мм.

Химический состав минеральных компонентов угольной пыли определен в зольных остатках, полученных по ГОСТ 11022–95, методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Показано, что зольные остатки содержат все основные соединения золообразующих элементов (табл. 2). По составу основных зольных компонентов исходный образец угольной пыли можно отнести к среднеглиноземному (содержание Al_2O_3 17.0 %), высокожелезистому (Fe_2O_3 28.0 %), высококальциевому ($CaO + MgO - 13.1 %$) виду углеотходов [13]. Установлено, что при снижении класса крупности пыли и повышении их зольности доля соединений кремния и алюминия снижается, как и менее распространенных элементов титана и фосфора. Зольная часть мелких классов содержит в повышенных количествах оксиды железа и кальция.

Установлено увеличение степени основности золы (I_0) с уменьшением крупности фракции: зольные остатки фракций крупнее 0.50 мм, а также исходный образец угольной

ТАБЛИЦА 1

Характеристика исходного образца угольной пыли

Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf			Атомное отношение		Выход спиртобензольного экстракта, %
W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	(O + N + S)	H/C	O/C	
1.6	14.7	43.3	81.3	5.4	13.3	0.80	0.12	1.2

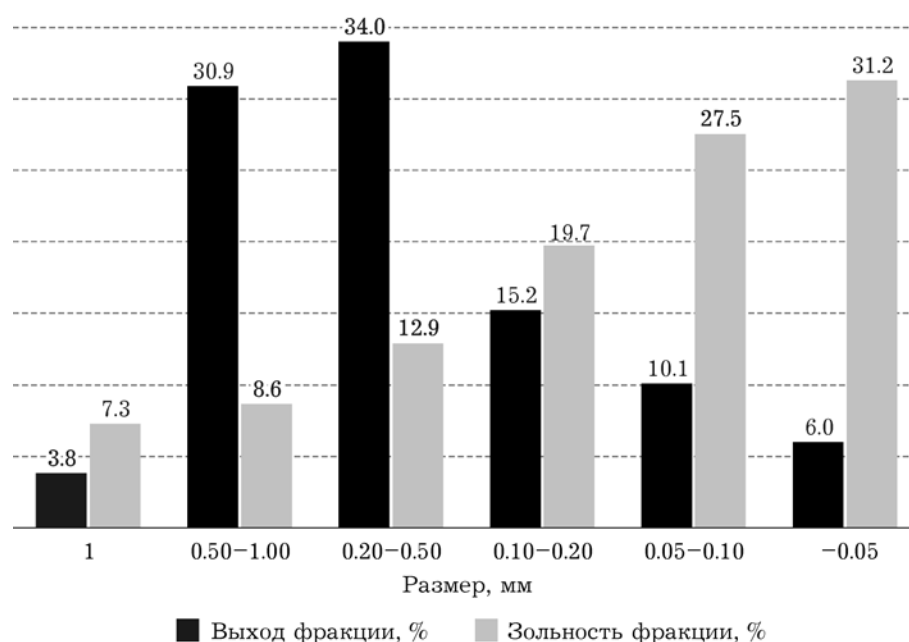


Рис. 1. Гранулометрический состав образца угольной пыли и зольность соответствующих фракций.

пыли относятся к кислым золам ($I_0 < 1$), остальные фракции – к основным (см. табл. 2).

Сканирующая электронная микроскопия

Методом электронной микроскопии установлено, что исследуемые образцы представляют собой смеси частиц минеральных и органических веществ различной степени дисперсности и гомогенности [14, 15]. Для визуального разделения минеральных включений от органической массы угля исследования проведены в режиме регистрации обратнорассеянных электронов. В этом режиме минеральные включения, состоящие из более тяжелых атомов (Fe, Ca, Al, Mg и др.), выглядят более

светлыми в сравнении с более легкими атомами (углерод и кислород) органической массой угольных частиц (см. рис. 2, а). Для определения природы частиц снимали карту распределения химических элементов на поверхности исследуемого образца (см. рис. 2, б). Для расчета процентного содержания каждого элемента в анализируемом веществе проводили регистрацию спектров характеристического рентгеновского излучения проб. Типичный вид спектра приведен на рис. 2, в.

На основании спектров с помощью программного обеспечения Analysis Station рассчитаны содержания элементов в образцах угольной пыли, данные по содержанию наиболее представительных элементов приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 2

Химический состав золы исследованных проб пыли, мас. %

Класс крупности, мм	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ ²⁻	I ₀ [*]
-0.05	27.0	11.0	28.0	26.0	1.0	0.4	2.0	1.3	0.5	3.0	1.53
0.05-0.10	28.0	13.5	40.0	10.0	0.8	0.5	2.1	1.5	0.4	3.2	1.31
0.10-0.20	27.8	14.0	43.0	7.0	0.8	0.7	2.0	1.4	0.3	3.0	1.30
0.20-0.50	28.0	14.0	42.0	7.0	0.6	0.7	2.0	1.4	0.5	3.0	1.26
0.50-1.00	34.3	19.0	30.0	7.0	1.1	0.8	2.0	1.7	0.4	3.7	0.78
+1.00	35.5	20.0	22.7	9.8	1.5	0.9	2.6	2.0	0.8	4.2	0.70
Исходный образец	33.0	17.0	28.0	12.0	1.1	0.7	1.8	1.7	0.7	4.0	0.65

* $I_0 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$.

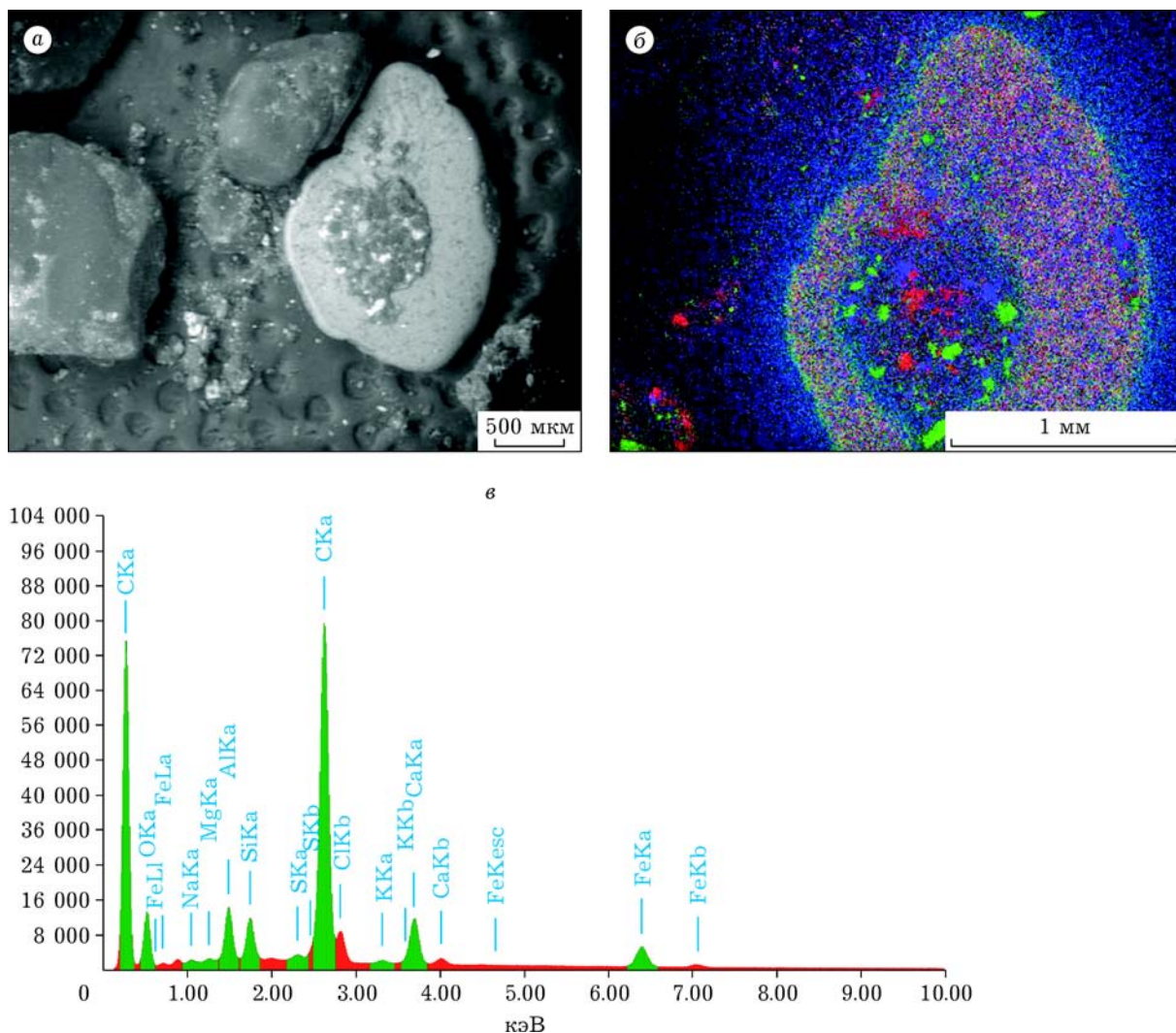


Рис. 2. Микрофотография в режиме регистрации обратнорассеянных электронов (а), карта поверхности с наложением характеристического рентгеновского излучения элементов Ca (синий), Fe (зеленый) и Si (красный) (б), характеристический рентгеновский спектр участка поверхности частицы угольной пыли (в).

С увеличением крупности угольных частиц в ряду образцов уменьшается количество неорганических элементов на анализируемой

поверхности и их суммарная массовая доля относительно углерода (см. табл. 3). Для частиц пыли крупности менее 0.20 мм она прак-

ТАБЛИЦА 3

Химический состав частиц пыли различной крупности по данным электронной микроскопии, мас. %

Элемент	Крупность частиц, мм					
	-0.05	0.05-0.10	0.10-0.20	0.20-0.50	0.50-1.00	+1.00
C	61.03	60.46	63.47	69.04	66.87	70.71
O	29.00	28.75	26.72	24.69	27.70	24.99
Fe	3.30	5.17	5.20	3.35	3.90	1.38
Ca	2.74	2.10	1.33	0.68	0.86	0.64
Si	2.17	1.83	1.61	1.03	1.20	1.09
Al	0.91	0.86	0.87	0.71	0.78	0.63
Na	0.27	0.27	0.26	0.19	0.28	0.25
Mg	0.15	0.15	0.13	0.10	0.13	0.10

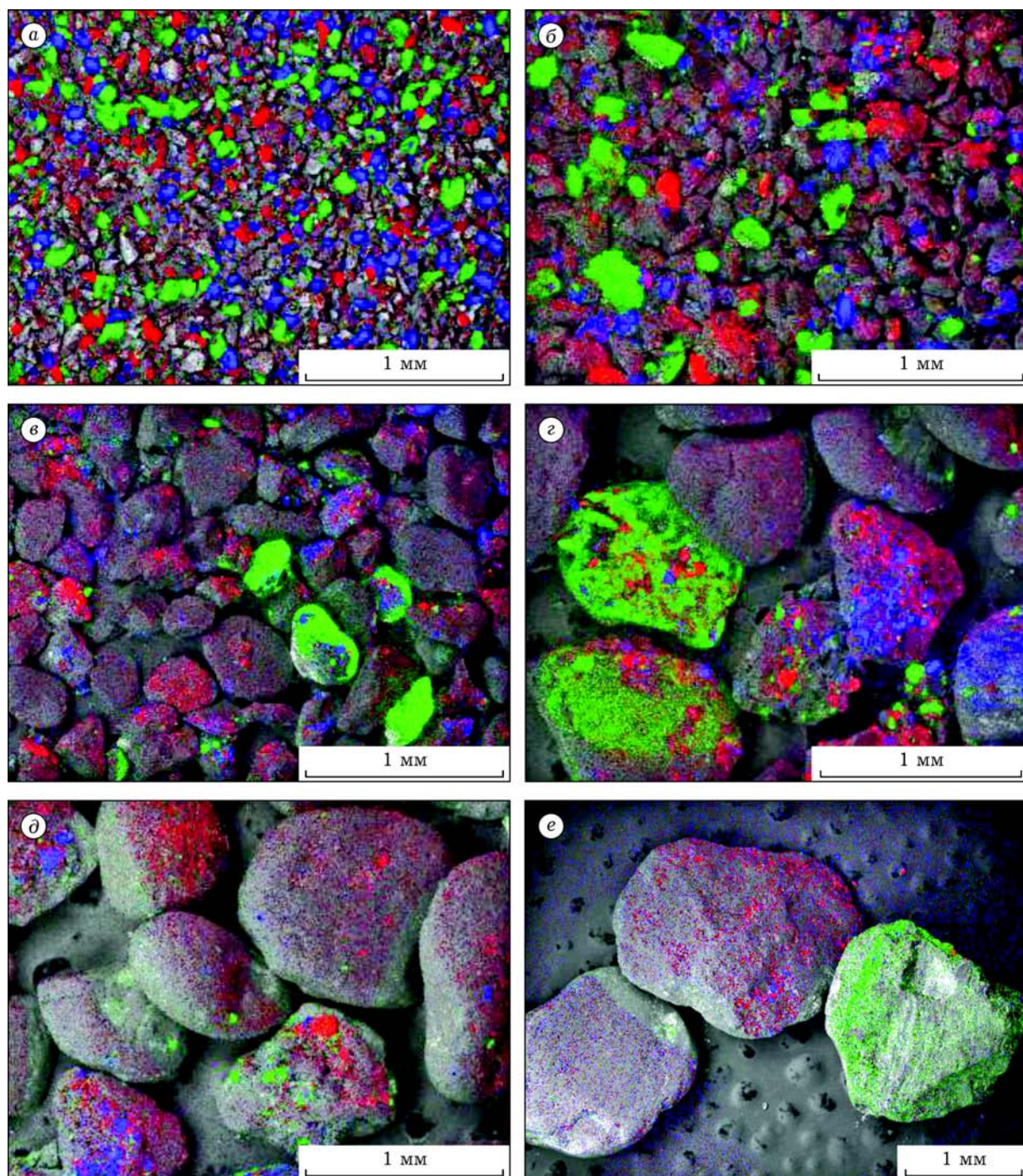


Рис. 3. Микрофотографии поверхности частиц угольной пыли различных классов крупности с наложением характеристических сигналов элементов Ca (синий), Fe (зеленый) и Si (красный).

тически одинакова, а при увеличении крупности частиц в ряду образцов суммарная массовая доля неорганических элементов снижается. Содержание углерода также значительно варьируется при изменении крупности частиц от 61 до 71 мас. % (см. табл. 3).

На микрофотографиях поверхности частиц угольной пыли различных классов крупности с

наложением характеристических сигналов элементов (рис. 3) видно, что при уменьшении крупности частиц, начиная с образца крупностью 0.10–0.20 мм, частицы минералов находятся преимущественно в виде отдельных частиц, а их размеры варьируют от десятков до долей микрометров. Размер минеральных частиц уменьшается вместе с уменьшением крупности частиц угольной пыли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены закономерности изменения химического состава минеральных компонентов минеральной части угольной пыли в зависимости от крупности частиц угля. Отмечено увеличение степени основности золы с уменьшением крупности фракции: зольные остатки фракций крупнее 0.50 мм, а также исходный образец угольной пыли относятся к кислым зольам, остальные фракции – к основным.

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Donaldson K., Stone V., Gilmore P. S., Brown D. M. and MacNee W. Ultrafine Particles: Mechanisms of Lung Injury. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., Series A* 358, 2000. P. 2741–2749.
- 2 Brown D. M., Wilson M. R., MacNee W., Stone V. and Donaldson K. // *Toxicology and Appl. Pharmacol.* 2001. Vol. 175 (3). P. 191–199.
- 3 Tran C. L., Buchanan D., Cullen R. T., Searl A., Jones A. D. and Donaldson K. // *Inhal. Toxicol.* 2000. Vol. 12 (12). P. 1113–1126.
- 4 Dick C. A. J., Brown D. M., Donaldson K. and Stone V. // *Inhal. Toxicol.* 2003. Vol. 15 (1). P. 39–52.
- 5 Dockery D. W., Speizer F. E., Stram D. O., Ware J. H., Spengler J. D., Ferris B. G. // *J. Ann. Allergy.* 1989. Vol. 139. P. 587–594.
- 6 Pope C. A. I., Dockery D. W., Spengler J. D. and Raizenne M. E. // *Am. Rev. Resp. Dis.* 1991. Vol. 144. P. 668–674.
- 7 Schwartz J., Spix C., Wichmann H. E., Malin E. // *Environ. Res.* 1991. Vol. 56. P. 1–4.
- 8 Dockery D. W., Pope C. A., Xu X., Spengler J. D., Ware J. H., Fay M. E., Ferris B. G., Speizer F. E. // *Engl. J. Med.* 1993. Vol. 329 (24). P. 1753–1759.
- 9 Zhuravleva N. V., Khabibulina E. R., Ismagilov Z. R., Efimova O. S., Osokina A. A., Potokina A. A. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 5. С. 509–519.
- 10 Миронов К. В. Справочник геолога-угольщика. М.: Недра, 1991. 363 с.
- 11 Артемьев В. Б., Еремин И. В., Гагарин С. Г. Петрография углей и их эффективное использование. М.: Недра коммюникейшенс ЛТД, 2000. 334 с.
- 12 Еремин И. В., Арцер А. С., Броневец Т. М. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса. Кемерово: Изд-во Притомское, 2001. 399 с.
- 13 Шпирт М. Я., Клер В. Р., Перциков И. З. Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия, 1990. 240 с.
- 14 Шпирт М. Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 255 с.
- 15 Кошина М., Магличева А. // *Химия тв. топлива.* 1980. № 4. С. 12–18.