

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСИС»

Красилова Вера Алексеевна

ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ
ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
ПРИ ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЕЙ

2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник «НУИЛ «Физико-химии углей»
Коссович Елена Леонидовна

Москва – 2023 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Выделение в окружающую среду угольной пыли при добыче, хранении, транспортировке углей, а также при их перевалке на морских и речных терминалах является в настоящее время актуальной проблемой. Образование угольной пыли происходит в результате механического разрушения углей при геологических процессах, сопровождающих углеобразование, а также при добыче и переработке под влиянием механических воздействий.

В Российской Федерации в соответствии с санитарными правилами (СанПиН 1.2.3685) установлен перечень загрязняющих атмосферный воздух веществ, в который входят в том числе, пыль каменного угля и взвешенные частицы PM_{2,5} и PM₁₀. Пыль с размерами частиц менее 10 мкм (аэрозольная пыль) представляет наибольший интерес, т.к. способна длительное время находиться в атмосферном воздухе, оседать на почвы и попадать в водные объекты.

Ископаемые угли содержат в своем составе, помимо органического вещества, минеральные компоненты. В соответствии с СанПиН 1.2.3685, минеральные компоненты в составе взвешенных веществ самостоятельно не являются загрязнителями атмосферного воздуха. Однако, при рассеянии и оседании угольной пыли на почвы, растительность и водные объекты, входящие в ее состав макро- и микроэлементы могут приводить к загрязнению объектов окружающей среды.

Для расчета выбросов загрязняющих веществ (в том числе пыли каменного угля) в атмосферный воздух используют коэффициенты, учитывающие содержание в угле «пылевой» фракции и «частиц, способных переходить в аэрозоль». Эти коэффициенты имеют для всех углей фиксированные значения, что не позволяет ранжировать угольную продукцию и добываемые угли по «пылеемкости». Это в значительной степени связано с отсутствием надежных методов количественного определения содержания в углях «частиц, способных переходить в аэрозоль», то есть пыли, способной переходить во взвешенное состояние, и доли в ней частиц PM₁₀ и PM_{2,5}. Следует также отметить, что в литературе практически отсутствует информация о перераспределении макро- и микроэлементов (в том числе, потенциально опасных) между углем и угольной пылью, что, в конечном итоге, не позволяет проводить обоснованные оценки источников загрязнения почв и других объектов окружающей среды на территориях, прилегающих к предприятиям по добыче и перевалке углей.

В связи с этим, актуальными являются исследования, направленные на обоснование и разработку методов, позволяющих оценивать содержание в добываемых углях и угольной продукции взвешенной пыли разного гранулометрического состава и концентрирование в ней потенциально опасных макро- и микроэлементов. Наличие такой надежной информации даст возможность перейти к достоверным расчетам удельных и валовых выбросов пыли в окружающую среду, оценивать риски загрязнения почв и водных объектов на территориях, прилегающих к горным предприятиям, а также планировать мероприятия, направленные на снижение выбросов загрязняющих веществ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда «Образование нано- и микроразмерной пыли при техногенных и природных воздействиях на угли разных генетических типов» (грант №18-77-10052-П) и в рамках Стратегического проекта «Технологии устойчивого развития» Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

Цель работы – разработка методических решений для контроля содержания и состава угольной пыли при добыче и переработке углей. Установление на основании разработанных методов влияния стадии метаморфизма, петрографического состава, окисленности и форм нахождения потенциально опасных элементов на количество и состав угольной пыли.

Идея работы заключается в обосновании методов оценки загрязнения окружающей среды угольной пылью при добыче и переработке углей.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Метод оценки и контроля содержания и состава пыли, образующейся в процессах добычи и переработки углей, основан на выделении и улавливании взвешенной пыли на специализированном испытательном стенде и определении ее гранулометрического состава с использованием лазерной дифракции в условиях, обеспечивающих достоверность и правильность результатов измерений.

2. Содержание в рядовых углях взвешенной пыли, в том числе с размерами частиц менее 10 мкм, характеризуется значительным разбросом значений для углей близких стадий метаморфизма и не зависит от их петрографического состава.

3. Для прогноза концентрирования в угольной пыли потенциально опасных элементов разработан метод, основанный на определении распределения потенциально опасных элементов (ПОЭ) в пробах разной плотности, полученных при фракционном анализе углей. Показано, что концентрирование в угольной пыли серы, фтора и ртути в значительной степени определяется формами нахождения этих элементов в исследованных углях.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждаются: представительным объемом экспериментальных исследований, проведенных на пробах углей разных стадий метаморфизма, окисленности и петрографического состава, отобранных стандартными методами на месторождениях Российской Федерации; использованием стандартных методов и апробированных методик для оценки состава углей и угольной пыли; применением аттестованной в установленном порядке методики для определения гранулометрического состава угольной пыли; использованием современного аналитического и испытательного оборудования с высокими метрологическими характеристиками.

Методы исследований.

Стандартные методы определения вещественного и химического состава углей и угольной пыли; выделение и улавливание взвешенной пыли на специализированном испытательном стенде; определение гранулометрического состава взвешенной пыли методом лазерной дифракции; инструментальные методы определения макро- и микроэлементов в рядовых углях и выделенной из них взвешенной пыли: атомно-абсорбционная спектрометрия с пиролитической приставкой для определения содержания ртути; потенциометрическое титрование с фтор-селективным электродом растворов для определения фтора; атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

для определения макро- и микроэлементов; метод фракционного анализа углей для определения в них форм нахождения элементов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- установлено, что окисленность рядовых углей неоднозначно влияет на содержание в них взвешенной пыли и частиц менее 10 мкм (PM10). Так, для рядовых углей средней стадии метаморфизма окисленность приводит к увеличению (по сравнению с углем вне зоны окисления) содержания пылевой фракции, взвешенной пыли и частиц с размером менее 10 мкм. Для рядовых углей высокой стадии метаморфизма содержание в окисленном угле пылевой фракции, взвешенной пыли и частиц с размером менее 10 мкм значительно ниже, чем для неокисленного;

- показано, что концентрирование таких элементов как Al, Fe, Ca, Mg, Na и K во взвешенной пыли, выделенной из рядовых углей, определяется повышением ее зольности по сравнению с углем. Концентрирование остальных макро- и микроэлементов, в том числе потенциально опасных, во взвешенной пыли, как правило, не связано с увеличением ее зольности по сравнению с рядовыми углями и может определяться формами нахождения элементов в углях;

- установлено, что рядовые антрациты одного месторождения, имеющие близкий петрографический состав и стадию метаморфизма, существенно различаются по содержанию пылевой фракции, взвешенной пыли и частиц с размерами менее 10 мкм.

Практическое значение и реализация результатов работы.

Разработана и аттестована «Методика измерений гранулометрического состава проб угольной пыли методом лазерной дифракции» (Свидетельство об аттестации методики измерений № 241.0032/RA.RU.311866/2022). Методика использована для разработки стандартного образца состава угля каменного Кузнецкого бассейна (УК-2 СО МИСиС) ГСО 12118-2023, в части аттестации дополнительной характеристики - объемной доли частиц с размером от 10 до 50 мкм. Методика и ГСО 12118-2023 используется ООО «Фритч Лабораторные приборы» для калибровки анализаторов размеров частиц и проведения измерений гранулометрического состава угольной пыли разного происхождения. Метод контроля содержания и гранулометрического состава пыли используется на АО «УК Кузбассразрезуголь» для выбора химических реагентов для пылеподавления и определения их оптимальных расходов.

Апробация работы.

Основные научные и практические результаты диссертационной работы были представлены на научном симпозиуме «Ртуть в биосфере. Эколого-геохимические аспекты» (22-27 августа 2022 г., Иркутск), на XXIII международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (26-28 сентября 2022 г., Москва), на научных симпозиумах «Неделя Горняка» (НИТУ МИСИС, Москва, 2021-2023 гг.), на XXIV международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (25-29 сентября 2023 г., Москва), на научных семинарах НИТУ МИСИС.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 5 индексируемых в базе данных Scopus, 2 в базе данных RSCI, 3 в научных изданиях, рекомендуемых ВАК Минобрнауки России и 4 публикации в сборниках конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы из 103 источников и 2 приложений, содержит 32 рисунка и 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В *первой главе* диссертации проанализированы современные представления о составе угольной пыли и механизме ее образования в процессах добычи и переработки углей. По проведенному анализу актуальных отечественных и зарубежных исследований установлено, что склонность углей к образованию пыли (в том числе аэрозольной с размерами частиц менее 10 мкм) определяется, в первую очередь, механическими свойствами угольного вещества и степенью его неоднородности.

В настоящее время для расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух (в том числе пыли каменного угля) используют коэффициенты дисперсности материала (K_1 – массовая доля пылевой фракции в материале и K_2 – доля аэрозольной пыли в пылевой фракции). Для углей эти коэффициенты фиксированы и составляют 0,03 и 0,02 соответственно. Применение при расчете выбросов фиксированных коэффициентов не позволяет ранжировать угли и угольную продукцию по их способности к выделению пыли. Это в значительной степени связано с отсутствием надежных методов количественной оценки содержания в углях взвешенной пыли, в том числе частиц PM10, PM2,5.

Помимо того, что угольная пыль сама по себе является загрязнителем атмосферного воздуха (в соответствии с СанПиН 1.2.3685-21), она потенциально может являться носителем различных минеральных компонентов. Так, в многочисленных исследованиях отечественных (Шпирт М.Я., Юдович Я.Э., Арбузов С.И., Середин В.В., Журавлева Н.В.) и зарубежных (Finkelman R., Dai S., Ren D., Chou C.L., Zhou Y.; Johann-Essex V., Keles C., Rezaee M., Scaggs-Witte M., Sarver E.; Galhardi J.A., García-Tenorio R., Díaz Francés I., Bonotto D.M., Marcelli M.P., Bhuiyan M.A.H., Parvez L., Islam M.A., Dampare S.B., Suzuki S., Zhou X., Bi X., Li X., Li S., Chen J., He T., Li Z., Rout T.K., Mastro R. E., Ram L.C., George J., Padhy P.K.) ученых показано, что угольная пыль является источником загрязнений окружающей среды ПОЭ, в качестве которых выделяют преимущественно ртуть, мышьяк, кадмий, цинк, фтор, серу, селен и стронций. Отмечено, что в настоящее время отсутствуют работы, в которых выявлены взаимосвязи между содержанием тех или иных элементов в углях и выделяющейся из них угольной пыли. Это, в свою очередь, не позволяет прогнозировать концентрирование ПОЭ в угольной пыли как в источнике загрязнения почв и водных объектов. Показано, что для понимания закономерностей распределения и накопления макро- и микроэлементов в углях и прогноза их возможного экологического ущерба окружающей среде необходимо учитывать формы нахождения в углях этих элементов. Изучением форм нахождения макро- и микроэлементов в углях занимались такие отечественные ученые как Кетрис М.П., Юдович Я.Э. Шпирт М.Я., Арбузов С.И., Удалов И.В. и др.

На основании проведенного анализа сформулированы основные задачи диссертационного исследования для достижения цели работы:

1. Разработка метода оценки и контроля содержания и гранулометрического состава пыли, образующейся в процессах добычи и переработки углей.

2. Экспериментальные исследования влияния стадии метаморфизма, петрографического состава и окисленности рядовых углей на содержание в них взвешенной пыли, в том числе с размерами частиц менее 10 мкм;
3. Проведение экспериментальных работ по определению содержания макро- и микроэлементов в рядовых углях и выделенной из них взвешенной пыли;
4. Разработка метода определения форм нахождения потенциально опасных элементов в углях для прогноза их концентрирования в пыли;
5. Разработка рекомендаций по применению полученных результатов для оценки загрязнения окружающей среды при добыче и переработке углей.

Во второй главе диссертации представлена характеристика объектов исследования и описание методов, использованных при выполнении работы.

В качестве объектов исследования были выбраны рядовые угли Кузнецкого, Буреинского и Горловского угольных бассейнов Российской Федерации (таблица 1). Отбор проб был произведен в соответствии ГОСТ Р 59248 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний». Помимо этого, были отобраны пластовые пробы углей №№15 и 16 в соответствии с ГОСТ Р 59252 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб» для проведения фракционного анализа. Пробы углей средней стадии метаморфизма Кузнецкого бассейна №3,6 и 8 были отобраны от сближенных пластов вне зоны окисления (№3 и 8) и в зоне окисления (№6). Пробы углей высокой стадии метаморфизма № 10 и 14 отобраны из одного пласта с участков вне зоны окисления (№10) и в зоне окисления (№14). В коллекции присутствуют антрациты №№11,12, отобранные из одного месторождения, но с разных его участков. Антрациты имеют близкий петрографический состав и одинаковую стадию метаморфизма.

В пробах углей определяли: общую (W_t) и аналитическую влагу (W^a) по ГОСТ Р 52911-2013 и ГОСТ 33503-2015 соответственно; зольность (A^d) по ГОСТ Р 55661-2013; выход летучих веществ (V^{daf}) по ГОСТ Р 55660-2013; содержание серы (S_t^d) по ГОСТ 32465-2013 (ISO 19579:2006); петрографический состав (Vt – объемная доля мацералов группы витринита; Sv – объемная доля мацералов группы семивитринита; I – объемная доля мацералов группы инертинита; L – объемная доля мацералов группы липтинита) по ГОСТ Р 55662-2013; произвольный показатель отражения витринита ($R_{o,r}$) по ГОСТ Р 55659-2013; окисленность по ГОСТ 8930-2015 и ГОСТ Р 59012-2020; содержание фтора по ГОСТ Р 59014-2020; содержание ртути по ГОСТ Р 59176-2020; содержание остальных макро- и микроэлементов по ГОСТ Р 54237-2022. Характеристики рядовых углей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики исследуемых проб углей

№ пробы	Место отбора проб, марка угля	Показатели технического анализа, %			Петрографический состав на чистый уголь, %				$R_{o,r}$, %
		A^d	V^{daf}	S_t^d	Vt	Sv	I	L	
1	Кузнецкий бассейн, КС	14,2	24,2	0,19	37	11	52	0	1,11
2	Кузнецкий бассейн, Т	22,2	15,1	0,21	53	12	35	0	1,89
3	Кузнецкий бассейн, ДГ	13,9	39,4	0,35	57	4	35	4	0,56
4	Кузнецкий бассейн, СС	5,4	20,4	0,12	28	8	63	1	1,15
5	Кузнецкий бассейн, КО	12,7	25,3	0,29	55	8	35	2	1,09
6	Кузнецкий бассейн, ДГ (окисленный)	20,2	37,2	0,37	71	4	22	3	0,60
7	Кузнецкий бассейн, КСН	19,8	24,9	0,15	37	12	51	0	1,05
8	Кузнецкий бассейн, Д	11,1	37,3	0,21	64	4	28	4	0,61
9	Кузнецкий бассейн, СС	20,7	24,8	0,18	30	11	58	1	1,00
10	Кузнецкий бассейн, Т	13,8	15,4	0,31	65	4	31	0	1,70
11	Горловский бассейн, А	7,5	2,2	0,14	67	1	32	0	4,14
12	Горловский бассейн, А	10,7	3,9	0,31	67	0	33	0	4,25
13	Кузнецкий бассейн, ГЖО	30,9	35,1	0,56	68	7	23	2	0,85
14	Кузнецкий бассейн, Т (окисленный)	19,2	23,8	0,26	74	1	25	0	1,63
15	Буреинский бассейн, ГЖО	40,2	38,1	0,26	87	2	9	2	0,71
16	Буреинский бассейн, ГЖО	38,3	38,2	0,28	87	2	8	3	0,72

Произвольный показатель отражения витринита ($R_{o,r}$) для исследованных углей изменяется от 0,56% до 4,25%, также угли различаются по своему петрографическому составу. Пробы углей характеризуются широким диапазоном зольности (от 5,4% до 40,2%). Повышенное содержание серы характерно только для пробы каменного угля №13 (0,56%).

Разработка метода оценки и контроля содержания и гранулометрического состава пыли в рядовых углях

Для определения количественного содержания взвешенной пыли в рядовых углях и товарной продукции был разработан специализированный испытательный стенд (рисунок 1), который имитирует процесс перевалки и позволяет улавливать и концентрировать угольную пыль, содержащуюся в рядовых углях и товарной продукции и способную находиться во взвешенном состоянии. Конструкция стенда позволяет отбирать представительные объемы взвешенной пыли для определения ее гранулометрического состава и содержания в ней макро- и микроэлементов. По результатам экспериментальных

исследований определены условия выделения взвешенной пыли на испытательном стенде: соотношение массы угля к площади просеивающей поверхности = $0,7 \text{ г/см}^2$, время работы – 5 мин, частота колебаний вибропривода – 1500 Гц, скорость продувки $\approx 4,3 \text{ м/с}$. Погрешность определения количества взвешенной пыли составляет не более 5 %.

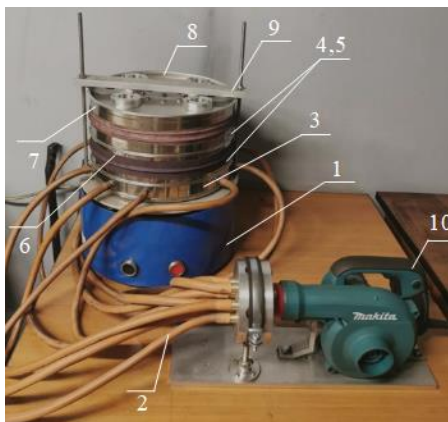


Рисунок 1 – Внешний вид и состав испытательного стенда
1 – вибропривод; 2 – трубки для подачи воздуха; 3 – поддон;
4, 5 – вставки; 6 – сито; 7 – пылесборник; 8 – крышка;
9 – устройство крепления; 10 – воздуходувка

В качестве анализируемой пробы для испытания на стенде был использован остаток угля после сита 3 мм, полученный при промышленном ситовом анализе рядовых углей по ГОСТ 2093. При этом предполагалось, что вся взвешенная пыль находится в подрешеточном классе 0-3 мм. Для дальнейших расчетов для каждой пробы был предоставлен Акт результатов ситового анализа, с указанием выхода класса 0-3 мм при промышленном рассеве. Дополнительно в анализируемой пробе определяли содержание пылевой фракции – частиц с размерами менее 200 мкм по ГОСТ 2093. Полученные результаты использовали для дальнейших расчетов содержания пыли в рядовых углях.

Анализируемую пробу предварительно кондиционируют, а после достижения ею воздушно-сухого состояния отбирают представительную часть пробы для испытания на стенде.

Содержание взвешенной пыли (m_p , %) в анализируемой пробе, выделенной на испытательном стенде, рассчитывают по формуле (1):

$$m_p = (m_1/m) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_1 – масса взвешенной пыли, г; m – масса анализируемой пробы, загруженной для проведения испытаний на стенде, г.

Содержание взвешенной пыли в рядовом угле (γ_p , %) рассчитывают по формуле (2):

$$\gamma_p = (m_p \cdot \gamma) / 100, \quad (2)$$

где γ – выход класса крупности $< 3 \text{ мм}$ по результатам ситового анализа по ГОСТ 2093, %.

Состав уловленной взвешенной пыли определяли методом лазерной дифракции. Методика измерений была аттестована в установленном порядке Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (УНИИМ-филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») и внесена в реестр Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (Свидетельство № 241.0032/RA.RU.311866/2022). При разработке

методики были определены условия измерений и проведена метрологическая оценка полученных результатов. Для определения условий измерений гранулометрического состава угольной пыли был составлен план экспериментальных исследований, основанный на варьировании значений параметров (мощности ультразвука, производительности насоса, количества поверхностно-активного вещества (ПАВ) и времени диспергирования), определяющих условия измерений. Были установлены условия измерений, обеспечивающие их правильность и прецизионность: мощность ультразвука (100 Вт), производительность насоса (3,3 л/мин), количество ПАВ (200 мкл) и время диспергирования (60 с). Основным критерием при выборе режима измерений являлись содержание частиц с крупностью 0–10 мкм, средний размер частиц и его среднеквадратическое отклонение (СКО).

Методика измерений предназначена для определения гранулометрического состава проб угольной пыли методом лазерной дифракции при проведении экологического мониторинга и контроля технологических процессов. Результаты измерений, полученные по методике измерений, могут быть использованы для решения научно-исследовательских и производственных задач в экологии, горном деле, обогащении и переработке полезных ископаемых.

Методика может быть использована для угольной пыли любого происхождения, в том числе для пыли, отобранной с различных поверхностей, выделенной из суспензий, отобранной из рудничной или воздушной атмосферы, из аспирационных установок, а также выделенной из рядовых углей и угольной продукции. В этих случаях точность и достоверность результатов будет определяться следующими условиями: представительностью отбора проб пыли; отсутствием в ее составе примесей, искажающих эффект лазерной дифракции.

Третья глава диссертации посвящена исследованию влияния петрографического состава, стадии метаморфизма и окисленности углей на содержание в них пыли разного гранулометрического состава на основе разработанного метода определения количественного содержания взвешенной пыли в рядовых углях и методики определения гранулометрического состава угольной пыли методом лазерной дифракции.

Определение содержания пылевой фракции (менее 200 мкм) в рядовых углях

Содержание пылевой фракции γ_{200} определяли в пробе рядового угля класса крупностью менее 3 мм в соответствии с ГОСТ 2093, а затем пересчитывали на уголь в соответствии с результатами ситового анализа. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание пылевой фракции в пробах рядовых углей

№ пробы	Содержание класса крупности <3 мм в рядовом угле γ , %	Содержание пылевой фракции в анализируемой пробе, %	Содержание пылевой фракции в угле γ_{200} , %
1	19,3	34,3	6,6
2	30,9	20,9	6,4
3	12,2	9,0	1,1
4	25,8	34,3	6,2
5	21,5	23,6	5,1
6	34,6	9,0	3,1

Продолжение таблицы 2

7	19,4	15,9	3,1
8	11,5	5,8	0,7
9	16,4	13,5	2,2
10	15,4	19,1	2,9
11	27,0	14,1	3,8
12	56,5	32,5	18,4
13	11,1	13,3	1,5
14	25,5	4,6	1,2
15	17,6	-	-
16	17,0	-	-

Содержание пылевой фракции в рядовых углях различно. Максимальное содержание пылевой фракции зафиксировано в пробе антрацита №12 (18,4%), а минимальное в каменном угле марки Д Кузнецкого бассейна № 8 (0,7%). Следует отметить существенное различие рядовых антрацитов по содержанию в них пылевой фракции.

На рисунках 2-5 приведены данные по изменению содержания пылевой фракции в рядовых углях в зависимости от их петрографического состава и стадии метаморфизма. Установлено, что содержание пылевой фракции в исследуемых углях характеризуется значительным разбросом значений для углей близких стадий метаморфизма и не зависит от их петрографического состава.

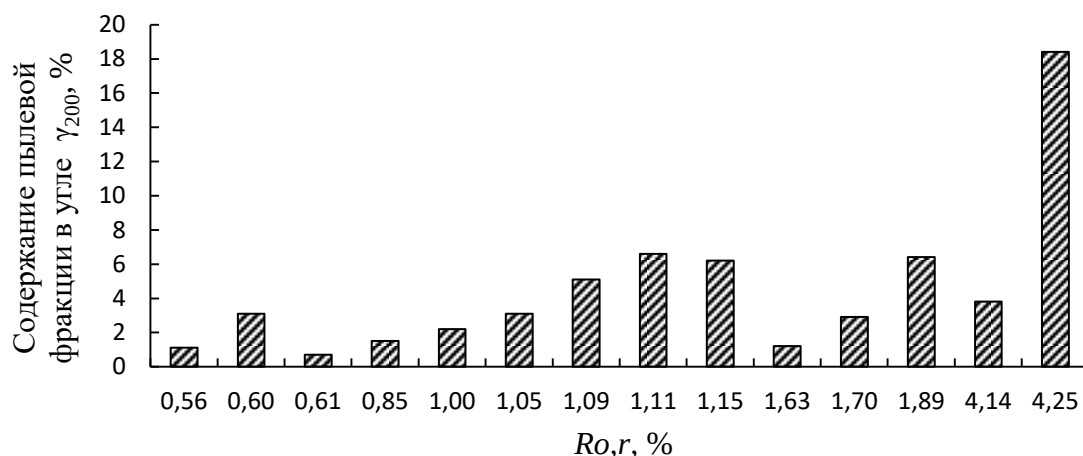


Рисунок 2 – Содержание пылевой фракции в пробах рядовых углей разного метаморфизма

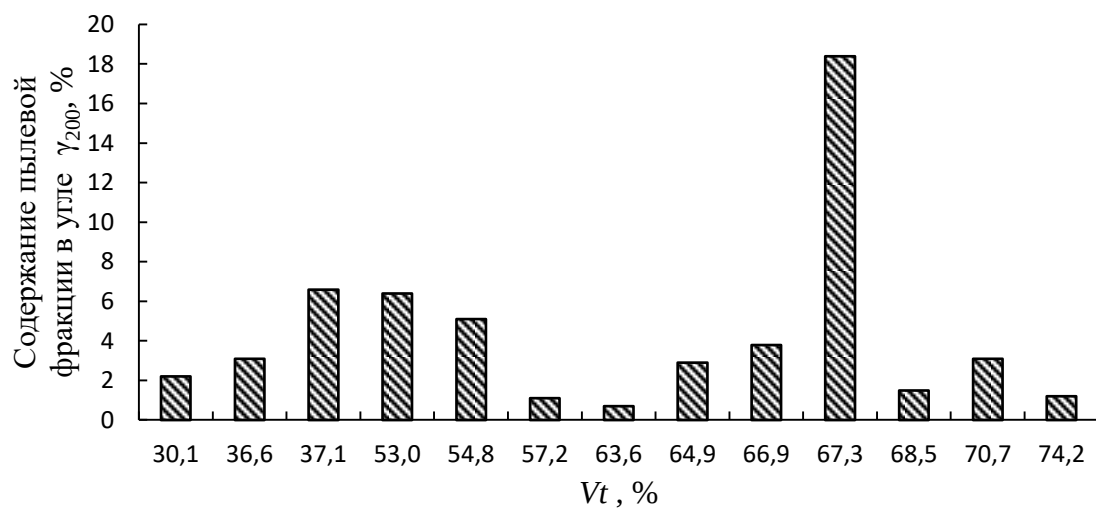


Рисунок 3 – Содержание пылевой фракции в пробах рядовых углей в зависимости от объемной доли в них мацералов группы витринита

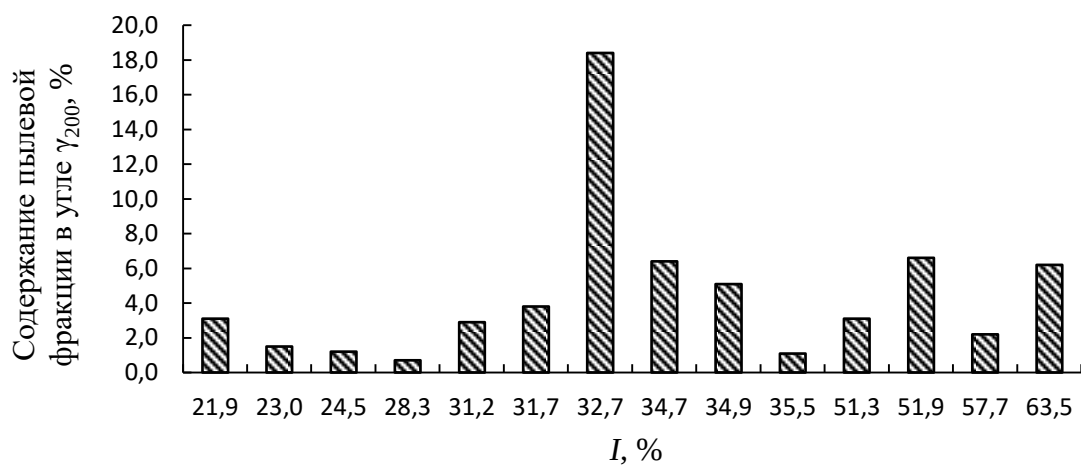


Рисунок 4 – Содержание пылевой фракции в пробах рядовых углей в зависимости от объемной доли в них мацералов группы инертинита

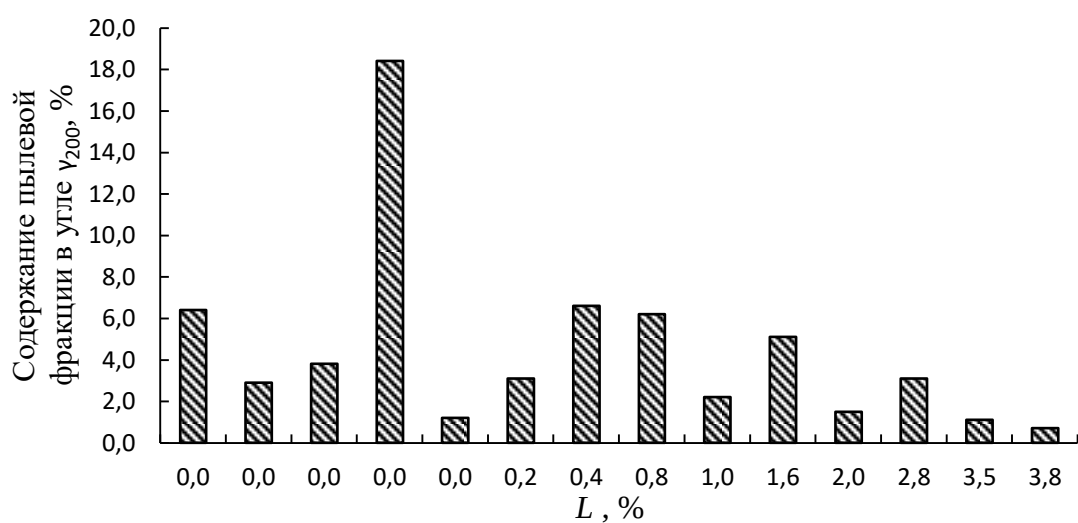


Рисунок 5 – Содержание пылевой фракции в пробах рядовых углей в зависимости от объемной доли в них мацералов группы липтинита

По полученным результатам также отмечено, что для угля средней стадии метаморфизма (№6), приуроченного по геологическим данным к зоне окисления, по сравнению с частично окисленными углями №№3 и 8, содержание пылевой фракции в угле №6 увеличивается. Однако в окисленном рядовом угле высокой стадии метаморфизма (№14) по сравнению с неокисленным №10 наблюдается уменьшение содержания пылевой фракции.

Определение содержания взвешенной пыли в рядовых углях

Содержание взвешенной пыли в пробах рядовых углях определяли на специализированном испытательном стенде. Результаты определения количественного содержания взвешенной пыли приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Содержание взвешенной пыли, выделенной из рядовых углей

№ пробы	Содержание класса крупности < 3 мм в рядовом угле, γ , %	Содержание взвешенной пыли в анализируемой пробе m_p , %	Содержание взвешенной пыли в угле γ_p , %
1	19,3	3,7	0,7
2	30,9	3,4	1,1
3	12,2	1,9	0,2
4	25,8	9,5	2,4
5	21,5	4,4	1,0
6	34,6	1,6	0,6
7	19,4	2,4	0,5
8	11,5	2,8	0,3
9	16,4	1,8	0,3
10	15,4	3,7	0,6
11	27,0	4,3	1,2
12	56,5	4,6	2,6
13	11,1	3,9	0,4
14	25,5	1,6	0,4
15	17,6	1,2	0,2
16	17,0	3,1	0,5

Содержание взвешенной пыли в исследуемых пробах углях находится в широком диапазоне и варьируется от 0,2% до 2,6%. Максимальное содержание пыли отмечено в пробе антрацита №12 и каменного угля средней стадии метаморфизма №4; минимальное содержание в углях №3 и №15 (0,2%). Следует обратить внимание, что содержание взвешенной пыли для антрацитов №№11 и 12 различно и составляет 1,2% и 2,6% соответственно.

Полученные результаты о содержании в пробах рядовых углей взвешенной пыли, выделенной из рядовых углей, были сопоставлены со стадией метаморфизма и петрографическим составом углей (рисунки 6-9). Установлено, что содержание взвешенной пыли в рядовых углях характеризуется значительным разбросом значений для углей близких стадий метаморфизма и не зависит от их петрографического состава. Таким образом, можно полагать, что содержание взвешенной пыли в рядовых углях определяется в первую очередь не их стадией метаморфизма и петрографическим составом, а связано с особенностями механических свойств витринита.

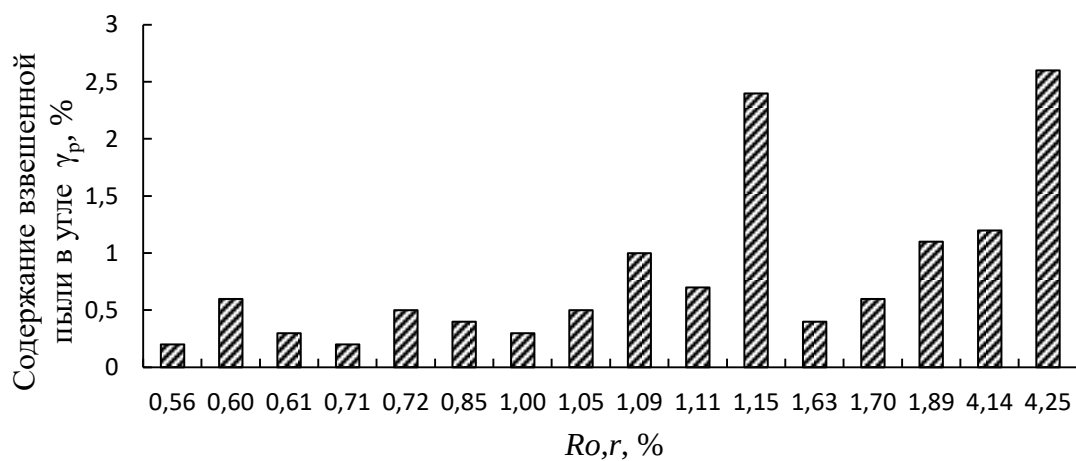


Рисунок 6 – Содержание взвешенной пыли в пробах рядовых углей разного метаморфизма

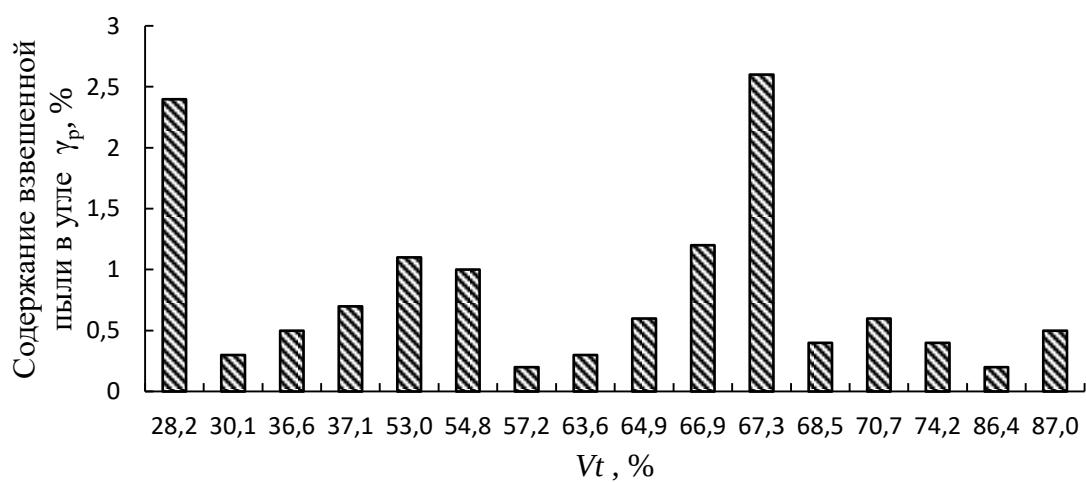


Рисунок 7 – Содержание взвешенной пыли в пробах рядовых углей в зависимости от объемной доли в них мацералов группы витринита

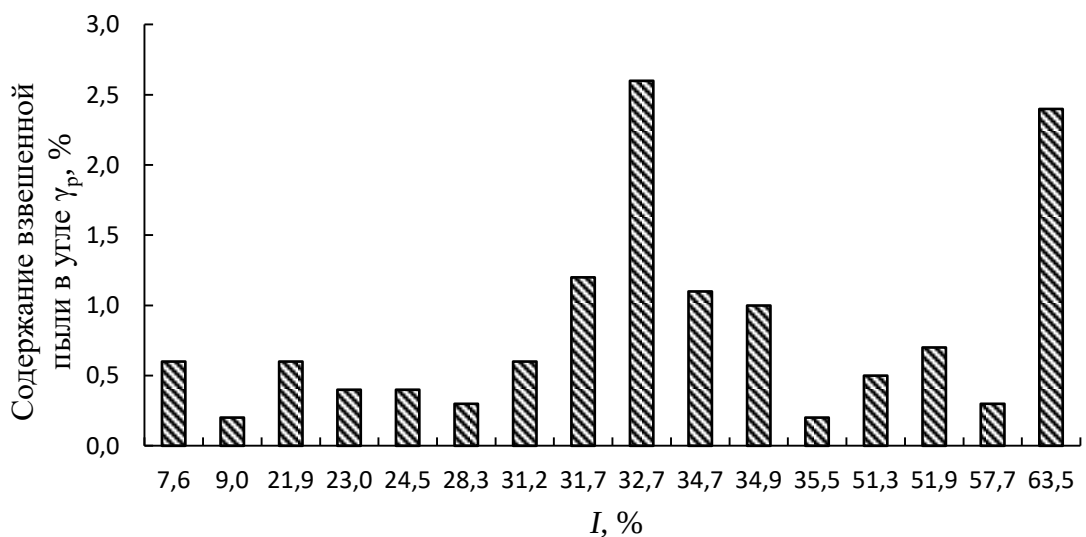


Рисунок 8 – Содержание взвешенной пыли в пробах рядовых углей в зависимости от объемной доли в них мацералов группы инертинита

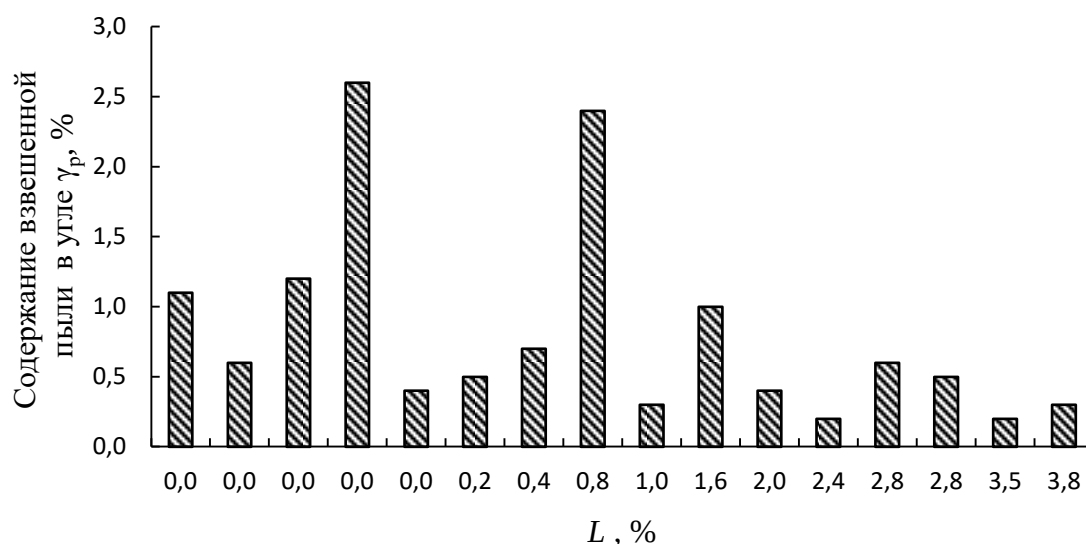


Рисунок 9 – Содержание взвешенной пыли в пробах рядовых углей в зависимости от объемной доли в них мацералов группы липтинита

По результатам, приведенным в таблице 3, не удалось получить однозначные данные о влиянии окисленности рядовых углей на содержание в них взвешенной пыли. Так для окисленного угля средней стадии метаморфизма (№6) наблюдается повышение содержания взвешенной пыли в угле практически в 3 раза по сравнению с частично окисленными углями (№№3,8). Однако для окисленного угля высокой стадии метаморфизма (№14) по сравнению с неокисленным (№10) наблюдается незначительное уменьшение содержания взвешенной пыли в угле.

Определение гранулометрического состава взвешенной пыли, выделенной из рядовых углей

Для определения размеров частиц взвешенной пыли использовали разработанную и аттестованную методику определения гранулометрического состава проб угольной пыли на основе метода лазерной дифракции.

В таблице 4 приведены результаты определения гранулометрического состава взвешенной пыли методом лазерной дифракции.

Таблица 4 – Гранулометрический состав взвешенной пыли

Пыль, выделенная из пробы угля №	Содержание во взвешенной пыли частиц, %					
	0,0-2,5 мкм (PM _{2,5})	2,5-5,0 мкм	5,0-10,0 мкм	0,0-10,0 мкм (PM ₁₀)	10,0-50,0 мкм	50,0-100,0 мкм
1	3,0	4,4	7,9	15,3	51,9	25,6
2	3,2	5,3	9,5	18,0	54,2	22,8
3	2,6	3,9	7,8	14,3	46,7	24,1
4	3,0	4,6	7,5	15,1	45,5	29,1
5	3,7	5,6	9,8	19,1	55,2	21,4
6	6,1	6,5	9,7	22,3	57,8	17,2
7	4,3	5,9	9,5	19,7	55,5	21,7
8	2,5	2,8	3,6	8,9	23,8	28,4
9	3,9	4,6	6,5	15,0	38,1	30,2

Продолжение таблицы 4

10	2,5	3,5	5,4	11,4	46,1	32,8
11	7,0	8,8	12,3	28,1	54,4	16,0
12	4,4	6,0	9,2	19,6	52,0	23,1
13	3,8	4,8	6,8	15,4	41,5	29,5
14	2,2	3,0	4,3	9,5	27,9	33,5
15	5,3	5,1	5,7	16,1	36,0	28,0
16	5,7	6,4	7,3	19,4	33,0	30,0

Установлено, что взвешенная пыль, выделенная из исследованных рядовых углей, различается по гранулометрическому составу. Содержание во взвешенной пыли частиц с размерами менее 10 мкм составляет от 8,9% до 28,1%.

Отмечено, что окисленность рядового угля высокой стадии метаморфизма (№14) не влияет на содержание частиц менее 10 мкм во взвешенной пыли по сравнению с неокисленным углем №10. Для окисленного угля средней стадии метаморфизма (№6) наблюдается увеличение доли частиц менее 10 мкм во взвешенной пыли по сравнению с углями, отобранными вне зоны окисления.

Полученные данные о содержании взвешенной пыли в угле и ее гранулометрическом составе относительно частиц менее 10 мкм позволили рассчитать содержание этих частиц в угле (таблица 5) по следующей формуле:

$$\gamma_{p10} = \gamma_p \cdot \frac{PM10}{100} \quad (3)$$

где γ_p – содержание взвешенной пыли в угле, %; PM10 - содержание частиц менее 10 мкм в анализируемой пробе взвешенной пыли, %; γ_{p10} – содержание взвешенной пыли с размерами частиц менее 10 мкм в пересчете на уголь, %.

Таблица 5 – Содержание частиц с размером частиц менее 10 мкм в рядовых углях

Проба угля №	Содержание взвешенной пыли в угле γ_p %	Содержание частиц с размером менее 10 мкм в угле γ_{p10} , %
1	0,7	0,11
2	1,1	0,19
3	0,2	0,03
4	2,4	0,37
5	1,0	0,18
6	0,6	0,13
7	0,5	0,09
8	0,3	0,03
9	0,3	0,05
10	0,6	0,07
11	1,2	0,33
12	2,6	0,51
13	0,4	0,07
14	0,4	0,04

Полученные данные, показали, что содержание частиц РМ10 в рядовых углях также характеризуется значительным разбросом значений для углей близких стадий метаморфизма и не зависит от их петрографического состава (рисунки 10-13).

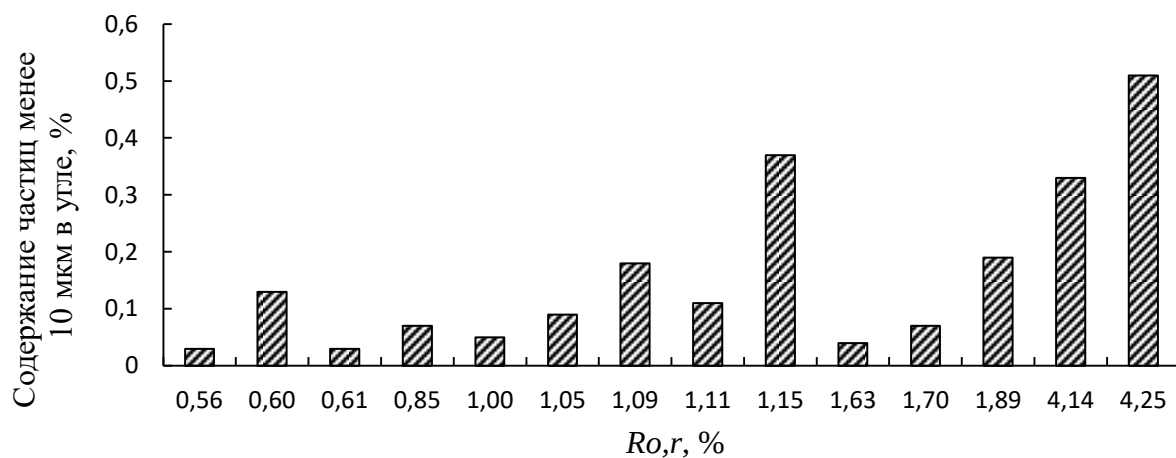


Рисунок 10 – Содержание частиц с размером менее 10 мкм в пробах рядовых углей разного метаморфизма

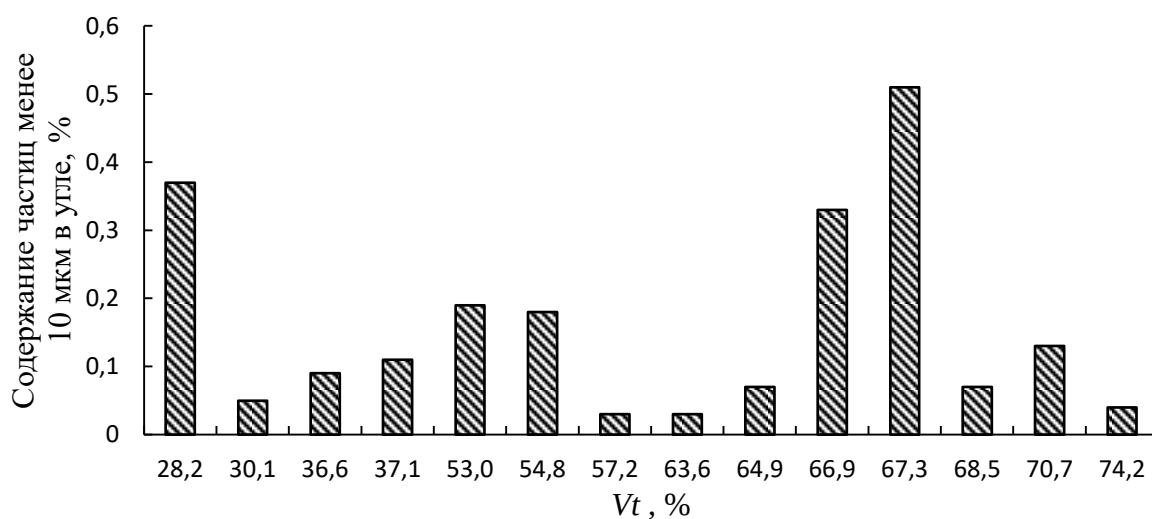


Рисунок 11 – Содержание частиц с размером менее 10 мкм в пробах рядовых углей в зависимости от объемной доли в них мацералов группы витринита

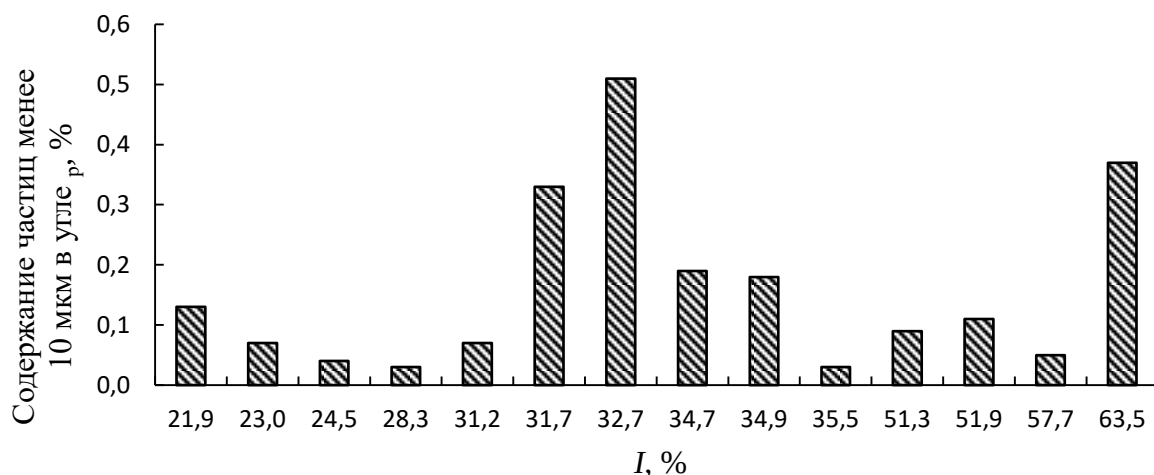


Рисунок 12 – Содержание частиц с размером менее 10 мкм в пробах рядовых углей в зависимости от объемной доли в них мацералов группы инертинита

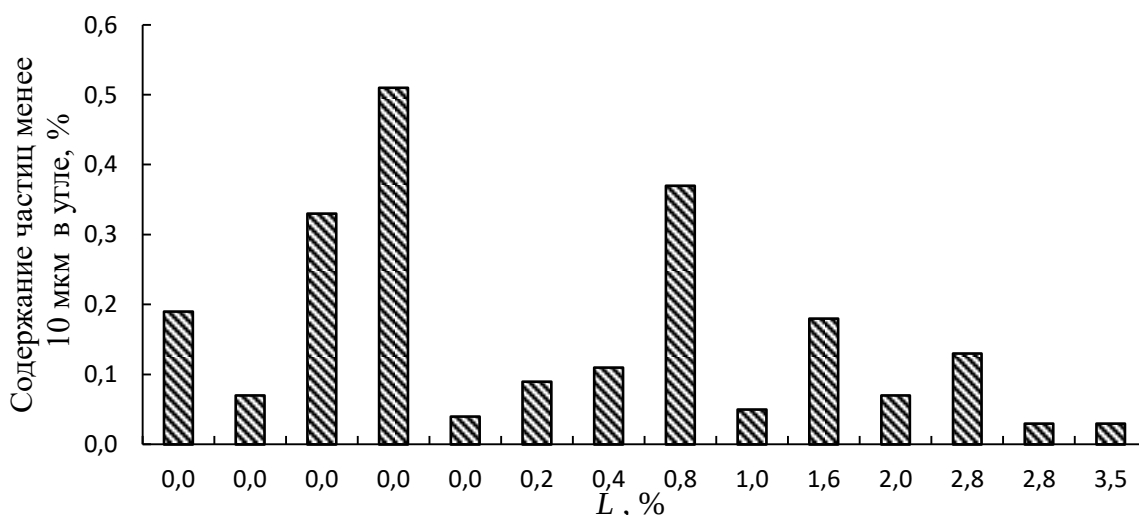


Рисунок 13 – Содержание частиц с размером менее 10 мкм в пробах рядовых углей в зависимости от объемной доли в них мацералов группы липтинита

Значительное повышение содержания частиц с размером менее 10 мкм в углях характерно для окисленного угля средней стадии метаморфизма (№6), а для окисленного угля высокой стадии метаморфизма (№14) содержание частиц с размером менее 10 мкм незначительно уменьшается по сравнению с неокисленным углем №10.

Таким образом, установлено, что данные о петрографическом составе углей и стадии его метаморфизма не позволяют оценивать содержание в рядовых углях, как пылевой фракции, так и взвешенной пыли разного гранулометрического состава. Это, в свою очередь, определяет необходимость для оценки загрязнения окружающей среды угольной пылью проведения измерений указанных показателей (содержание в углях пылевой фракции, взвешенной пыли, в том числе с размерами частиц менее 10 мкм) как для рядовых углей, так и для товарной продукции.

Установлено, что окисленность углей средней стадии метаморфизма приводит к увеличению содержания пылевой фракции, взвешенной пыли и частиц с размером менее 10 мкм в рядовом угле. Окисленность углей высокой стадии метаморфизма напротив, приводит к снижению содержания пылевой фракции в рядовом угле, взвешенной пыли и частиц с размером менее 10 мкм.

Четвертая глава диссертации посвящена экспериментальным исследованиям распределения макро- и микроэлементов в рядовых углях и выделенной из них взвешенной пыли.

Содержание макро- и микроэлементов в рядовых углях

В литературном обзоре было показано, что к потенциально опасным элементам (ПОЭ), оказывающим негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека, относятся соединения S, F, Hg, As, Cd, Cr, Ni, Sr, V и Zn.

Результаты определения содержания макро- микроэлементов в пробах углей приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Содержание макро- и микроэлементов в пробах рядовых углей

Элементы	Пробы углей:															
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11	№12	№13	№14	№15	№16
	Зольность на сухое состояние топлива, A ^d , %															
	14,2	22,2	13,9	5,4	12,7	20,2	19,8	11,1	20,7	13,8	7,5	10,7	30,9	19,2	40,2	38,3
	Содержание элемента на сухое состояние топлива, г/т															
S ¹⁾	0,19	0,21	0,35	0,12	0,29	0,37	0,15	0,21	0,18	0,31	0,14	0,31	0,56	0,26	0,26	0,28
F	93	163	90	27	150	220	101	255	99	92	194	60	229	88	242	204
Hg	0,027	0,123	0,013	0,058	0,035	0,096	0,017	0,040	0,038	0,055	0,077	0,135	0,220	0,130	0,010	0,015
Al	11132	24510	14266	6167	13395	21359	17250	10534	23278	16334	7892	6742	24684	22299	46175	36020
As	1,2	3,8	2,8	0,5	1,1	5,7	1,5	2,3	0,8	1,7	1,4	0,7	9,3	2,0	14,0	9,6
B	1,0	8,2	17,0	4,2	11,0	20,0	7,0	16,0	13,0	12,0	19,0	8,2	16,0	6,8	15,0	8,9
Be	0,5	1,2	0,6	0,4	0,6	1,0	0,6	1,3	0,9	1,2	0,5	0,5	1,5	1,0	1,4	1,6
Ca	6993	3699	811	4090	4173	4679	8008	1471	6776	639	1628	3880	8248	17838	2590	2018
Cd	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,07	н.п.о.	0,20	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,23	0,04	н.п.о.	0,10
Co	4,4	5,2	3,8	0,6	2,6	7,3	5,2	2,8	5,4	2,7	0,70	2,5	16,0	2,7	2,5	2,2
Cr	4,9	8,5	9,0	1,6	5,9	13,0	13,0	6,5	11,0	3,3	3,9	7,7	18,0	3,8	14,0	16,0
Cu	4,3	8,3	7,3	2,3	5,6	11,0	5,8	9,1	5,9	5,1	3,6	5,6	14,0	5,1	13,0	8,6
Fe	10992	16890	4229	2042	4856	4658	9353	835	9160	9718	6553	6569	9726	5199	9704	7826
Ga	3,2	6,5	3,0	1,2	3,3	5,0	3,2	3,6	5,2	5,0	2,2	2,9	5,6	5,7	11,0	9,2
K	2689	4353	1607	700	1886	4855	3308	1599	5614	768	1538	1288	5614	3566	5042	6440
Li	28	4	23	13	21	10	39	7	18	34	25	22	41	24	38	14
Mg	2499	4712	450	1636	1413	1163	3292	199	2074	450	1159	349	3036	1228	2113	1771
Mn	233	92	38	26	62	47	189	9	199	252	174	57	159	40	143	144
Mo	0,3	1,0	0,6	0,1	0,6	1,0	н.п.о.	0,8	0,5	0,9	0,4	0,4	2,6	0,7	1,3	1,2
Na	479	1031	211	235	283	269	2134	258	1036	806	102	33	2159	1339	3188	3189
Ni	8,2	6,6	6,8	0,4	9,6	18,0	23,0	6,8	12,0	4,3	3,0	6,0	45,0	4,0	5,4	3,3
P	372	613	199	106	825	533	258	1254	158	275	716	56	740	421	113	64
Sr	177	247	58	110	174	167	147	248	125	46	111	49	105	239	77	38
Ti	546	928	766	184	595	969	669	610	948	657	312	537	1275	1013	2331	1756
V	10,0	17,0	11,0	2,5	9,9	26,0	11,0	17,0	14,0	6,5	5,6	10,0	29,0	8,3	27,0	28,0
Zn	13,0	32,0	12,0	6,5	9,5	34,0	14,0	13,0	14,0	7,2	13,0	16,0	22,0	11,0	38,0	22,0

Примечание: ¹⁾ в % на сухое состояние; н.п.о. – ниже предела обнаружения.

Содержание фтора в рядовых углях изменяется в широком диапазоне от 27 г/т до 255 г/т, максимальное содержание отмечено в пробе угля №8 Кузнецкого угольного бассейна. Стоит отметить широкий диапазон содержания ртути в углях: от 0,010 г/т до 0,135 г/т, максимальное содержание ртути наблюдается в пробе антрацита (№12). Содержание в углях таких элементов как мышьяк, бериллий, кобальт, медь, галлий и молибден варьируется незначительно. Кадмий обнаружен в незначительных количествах в пробах углей №№4,6,13,14 и 16 в диапазоне от 0,07 г/т до 0,23 г/т. В углях отмечено различное содержание хрома от 1,6 г/т до 18,0 г/т; содержание в углях никеля варьируется от 0,36 г/т до 45 г/т. Для проб углей №3, №10, №12 и №16 содержание стронция имеет близкие значения в диапазоне от 38 г/т до 58 г/т. Повышенное содержание стронция отмечено для проб углей №№2, 8 и 14 (от 239 г/т до 248 г/т). Максимальное содержание ванадия обнаружено в пробе №13 (29 г/т). Высокое содержание цинка наблюдается в пробах №2 (32 г/т), №6 (34 г/т) и №15 (38 г/т). Исследуемые угли также различаются по содержанию основных золообразующих элементов (Al, Fe, Ca, Mg, Na и K).

Влияние окисленности углей на содержание в них макро- и микроэлементов

Угли №№ 3,6 и 8 были отобраны из сближенных пластов вне зоны окисления (№3 и 8) и в зоне окисления (№6). В результате исследований показано, что хотя угли №3 и 8 отобраны с участков сближенных пластов, не приуроченных к зоне окисления, они, тем не менее, частично окислены, однако в меньшей степени, чем уголь №6. Для угля №6, приуроченного к зоне окисления, отмечена существенно более высокая зольность, чем для углей №3 и №8. Увеличение степени окисленности этих углей приводит к концентрированию в них натрия, меди, галлия, ванадия, ртути и молибдена. Существенное повышение содержания калия и кальция, а также никеля и цинка происходит в угле №6, приуроченном к зоне окисления. Показана тесная взаимосвязь между содержанием серы и железа в окисленных углях средней стадии метаморфизма, при этом для окисленного угля №6 содержания этих элементов максимальны.

Для окисленного угля высокой стадии метаморфизма №14 отмечено концентрирование таких элементов как ртуть, калий, кальций, магний и стронций по сравнению с неокисленным углем №10. Также следует отметить, что в окисленном угле обнаружен кадмий в концентрации 0,04 г/т, содержание которого в угле №10 находится ниже предела обнаружения. В окисленном угле №14 отмечено существенное снижение концентрации серы, железа, марганца и бора по сравнению с углем №10, отобранном вне зоны окисления.

Таким образом, полученные данные показали, что окисленность углей разных стадий метаморфизма приводит к концентрированию в них таких ПОЭ как ртуть и стронций. Особенности окисленности углей разных стадий метаморфизма определяет изменения в их составе таких элементов как сера, железо, магний, натрий и калий.

Содержание макро- и микроэлементов во взвешенной пыли, выделенной из рядовых углей

В таблице 7 приведены результаты определения содержания макро- и микроэлементов во взвешенной пыли, выделенной из рядовых углей на испытательном стенде.

Таблица 7 – Содержание макро- и микроэлементов во взвешенной пыли, выделенной из рядовых углей

Элементы	Взвешенная пыль, выделенная из проб углей:															
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11	№12	№13	№14	№15	№16
	Зольность на сухое состояние топлива, A ^d , %															
	13,2	11,7	10,6	5,8	11,4	22,1	13,6	18,3	18,1	10,1	12,2	7,9	32,1	18,2	39,6	47,5
	Содержание элемента на сухое состояние топлива, г/т															
S ¹⁾	0,22	0,33	0,58	0,13	0,31	0,37	0,19	0,23	0,22	0,40	0,07	0,10	0,70	0,24	0,27	0,27
F	105	141	103	45	453	235	105	218	112	140	496	86	236	107	233	307
Hg	0,028	0,105	0,043	0,087	0,026	0,175	0,015	0,084	0,034	0,084	0,043	0,027	0,195	0,191	0,023	0,046
Al	14350	13437	11850	10617	12566	23189	13046	14131	21648	10593	9913	6825	31070	15745	44082	46824
As	1,8	6,3	6,1	0,52	0,94	7,8	1,4	3,4	0,81	2,1	1,1	0,83	11,0	2,2	8,2	22
B	12,0	5,9	12,0	7,8	8,3	24,0	16,0	7,3	10,0	6,3	7,8	6,4	27,0	7,3	15,0	9,8
Be	0,50	1,00	0,45	0,41	0,55	1,10	0,61	1,20	0,92	0,90	0,50	0,38	1,29	1,06	1,60	1,60
Ca	3994	2632	1058	2321	7960	9922	10114	3894	5086	1386	4698	5347	12443	28580	1830	4013
Cd	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,10	н.п.о.	0,37	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,27	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Co	4,2	3,9	5,4	0,6	2,7	15,0	4,9	3,3	6,7	2,8	1,3	1,6	14,0	1,7	3,2	1,8
Cr	6,7	7,5	6,7	1,8	4,4	13,0	10,0	10,3	11,0	3,5	4,0	3,9	22,0	6,1	18,0	9,7
Cu	5,7	8,0	6,4	4,7	6,6	16,0	17,0	9,7	11,0	8,3	3,1	1,9	13,0	12,0	9,8	7,4
Fe	5635	1872	4255	1219	2745	7144	6272	3539	4653	5573	21607	4488	10172	7011	6581	10577
Ga	3,0	4,4	2,3	2,2	2,9	5,4	3,0	4,4	5,3	4,3	2,5	2,2	5,6	4,6	10,0	12,0
K	3331	1790	957	743	1318	4807	2507	3527	6183	582	1544	947	6417	3071	5568	8348
Li	17	22	28	8,3	14	15	26	27	23	28	106	20	35	29	25	23
Mg	1815	994	243	625	1573	1447	3057	936	1496	314	2777	728	4066	1865	1495	3520
Mn	98	14	11	16	20	75	93	52	54	121	678	55	166	64	96	143
Mo	0,57	2,0	1,6	0,66	0,78	1,9	0,40	1,2	0,63	1,26	н.п.о.	0,21	3,7	0,83	0,66	1,7
Na	608	356	118	138	227	415	835	1466	561	653	99	70	1964	1278	2378	3790
Ni	11,0	9,7	6,9	1,7	9,8	30,0	25,0	8,0	17,0	6,1	3,2	3,3	49,0	6,4	4,0	3,4
P	460	680	310	120	1860	640	285	713	138	591	1600	125	805	458	81	92
Sr	199	147	50	92	107	133	120	137	84	66	84	39	106	269	50	64
Ti	716	782	537	208	531	933	511	794	919	724	362	298	1578	1182	2260	1740
V	12,0	22,0	9,9	3,0	11,0	31,0	11,0	30,0	18,0	7,0	5,9	6,5	39,0	13,0	30,0	22,0
Zn	15,0	20,0	19,0	10,0	7,7	52,0	22,0	20,0	17,0	26,0	31,0	15,0	31,0	23,0	15,0	44,0

Примечание: ¹⁾ в % на сухое состояние; н.п.о. – ниже предела обнаружения.

Для проб взвешенной пыли диапазон содержания серы близок соответствующему диапазону для углей и составляет 0,07 - 0,58 г/т. Повышенное содержание серы отмечено в пробе взвешенной пыли №3 (0,58 г/т). Следует отметить, что верхние границы диапазонов содержания большинства макро- и микроэлементов во взвешенной пыли, в целом, выше, чем в рядовых углях. Так, содержание фтора в пробах взвешенной пыли изменяется в диапазоне от 45 г/т до 496 г/т, с максимальной концентрацией во взвешенной пыли антрацита №11. Содержание ртути находится в диапазоне от 0,015 г/т до 0,195 г/т, максимальное содержание наблюдается в пробе взвешенной пыли №13 и составляет 0,195 г/т. Содержание мышьяка во взвешенной пыли варьируется от 0,52 г/т до 22 г/т с максимальным содержанием в пробе №16. Кадмий обнаружен в пробах взвешенной пыли №№4, 6 и 13 и составляет 0,10 г/т, 0,37 г/т и 0,27 г/т соответственно. В пробах взвешенной пыли содержание хрома составляет от 1,8 г/т до 22,0 г/т, содержание никеля от 1,7 г/т до 49 г/т. Повышенное содержание стронция отмечено для проб взвешенной пыли из углей №1 и №14 - 199 г/т и 269 г/т соответственно. Максимальное содержание ванадия обнаружено в пробе взвешенной пыли №13 (39 г/т). Содержание цинка в пыли изменяется в диапазоне от 7,7 г/т до 52 г/т.

Отмечено, что максимальное содержание макро- и микроэлементов в пробах взвешенной пыли, не всегда соответствует максимальному содержанию этих элементов в углях. Так, например, максимальное содержание F отмечено в угле №8 (255 г/т). При этом максимальное содержание F наблюдается во взвешенной пыли пробы №11 (496 г/т). Максимальное содержание As обнаружено в пробе угля №15 (14 г/т), а максимальное содержание As во взвешенной пыли зафиксировано в пробе №16 (22 г/т). В угле №13 отмечено максимальное содержание Cd, а его максимальное содержание во взвешенной пыли наблюдается в пробе №6.

Влияние окисленности углей на содержание макро- и микроэлементов во взвешенной пыли

По полученным данным (таблице 7) отмечено, что проба взвешенной пыли окисленного угля средней стадии метаморфизма (№6) по сравнению с пробами взвешенной пыли частично окисленных рядовых углей (№3 и 8) обогащена F, Hg, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ti, V, Zn, а также основными золообразующими элементами. Для пробы взвешенной пыли окисленного угля высокой стадии метаморфизма (№14) по сравнению с пробой взвешенной пыли неокисленного угля (№10) наблюдается обогащение такими элементами как Hg, Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Sr, Ti и V.

Таким образом, на основании полученных данных о концентрировании макро- и микроэлементов в пробах взвешенной пыли углей разной степени окисленности, прослеживаются общие тенденции к концентрированию таких ПОЭ как ртуть и ванадий.

Определение коэффициентов концентрирования макро- и микроэлементов во взвешенной пыли

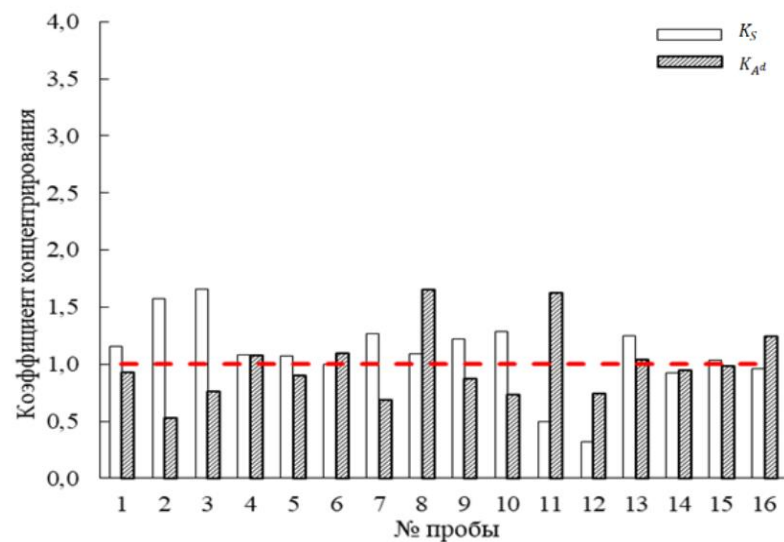
Для количественной оценки концентрирования (или обеднения) макро- и микроэлементов во взвешенной пыли, выделенной из рядовых углей, были рассчитаны соответствующие коэффициенты концентрирования K_k . Коэффициенты концентрирования K_k рассчитывали по следующей формуле:

$$K_k = \frac{C_i}{C_p}, \quad (4)$$

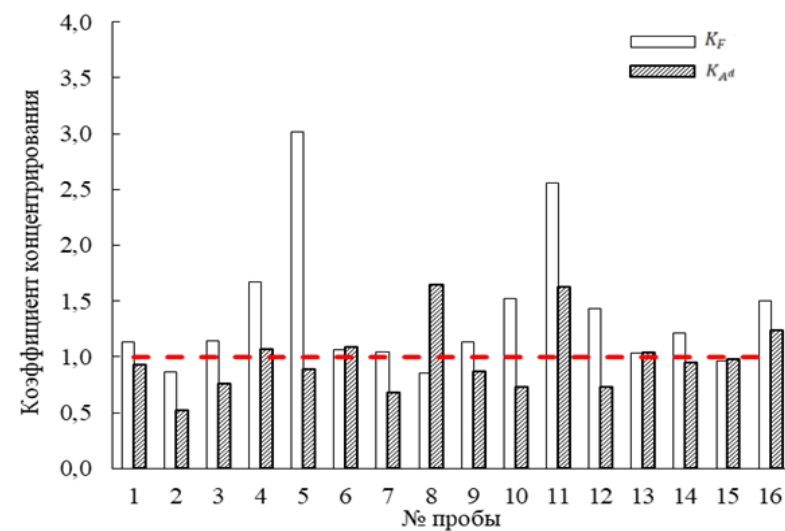
где C_i – содержание элемента во взвешенной пыли, выделенной из рядовых углей на испытательном стенде;

C_p – содержание элемента в рядовом угле.

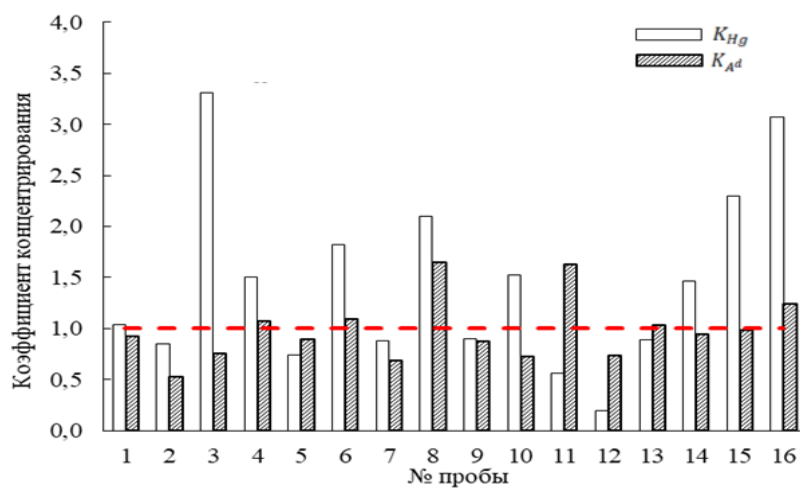
Полученные результаты представлены на рисунках 14 и 15. На рисунках нанесена линия, соответствующая коэффициенту концентрирования равному 1. Такое значение коэффициента указывает на одинаковое содержание элемента как в угле, так и во взвешенной пыли, то есть на отсутствие концентрирования – обеднения проб соответствующими элементами.



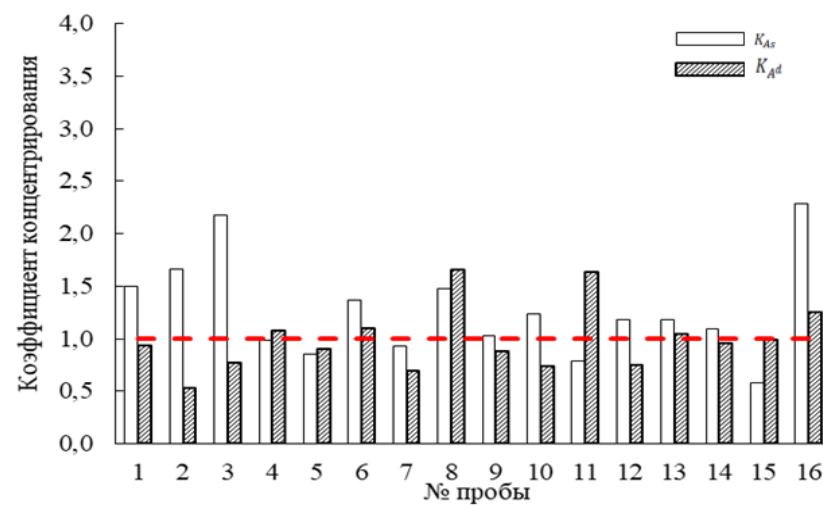
а)



б)



в)



г)

Рисунок 14 – Коэффициенты концентрирования серы (а), фтора (б), ртути (в) и мышьяка (г) во взвешенной пыли

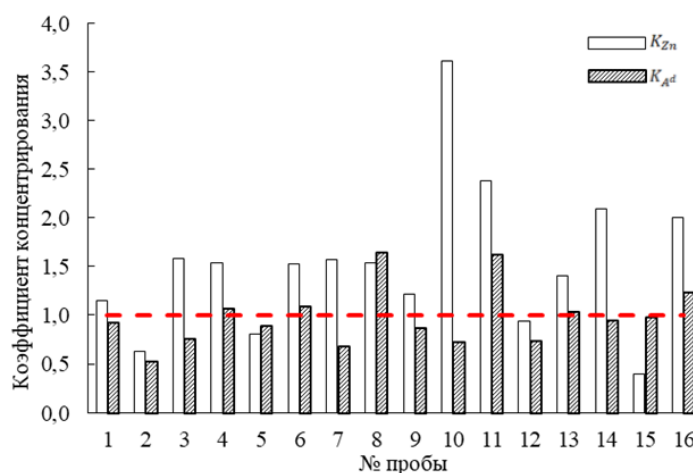


Рисунок 15 – Коэффициенты концентрирования цинка во взвешенной пыли

Анализ рисунков 14-15 показал, что наибольшие коэффициенты концентрирования характерны для таких элементов как: F (от 1,1 до 3,0), Hg (от 1,5 до 3,3), As (от 1,1 до 2,3), и Zn (от 1,2 до 3,6). Также на рисунках 14-15 отчетливо видно, что концентрирование или обеднение ПОЭ во взвешенной пыли, не всегда сопровождается концентрированием ее зольности, что, по всей видимости, связано с формами нахождения ПОЭ в углях.

По полученным результатам установлено, что концентрирование таких элементов как Al, Fe, Ca, Mg, Na и K во взвешенной пыли (рисунок 16) связано преимущественно с увеличением зольности пыли по сравнению с рядовым углем, что предположительно указывает на приуроченность этих элементов в основном к минеральной части углей.

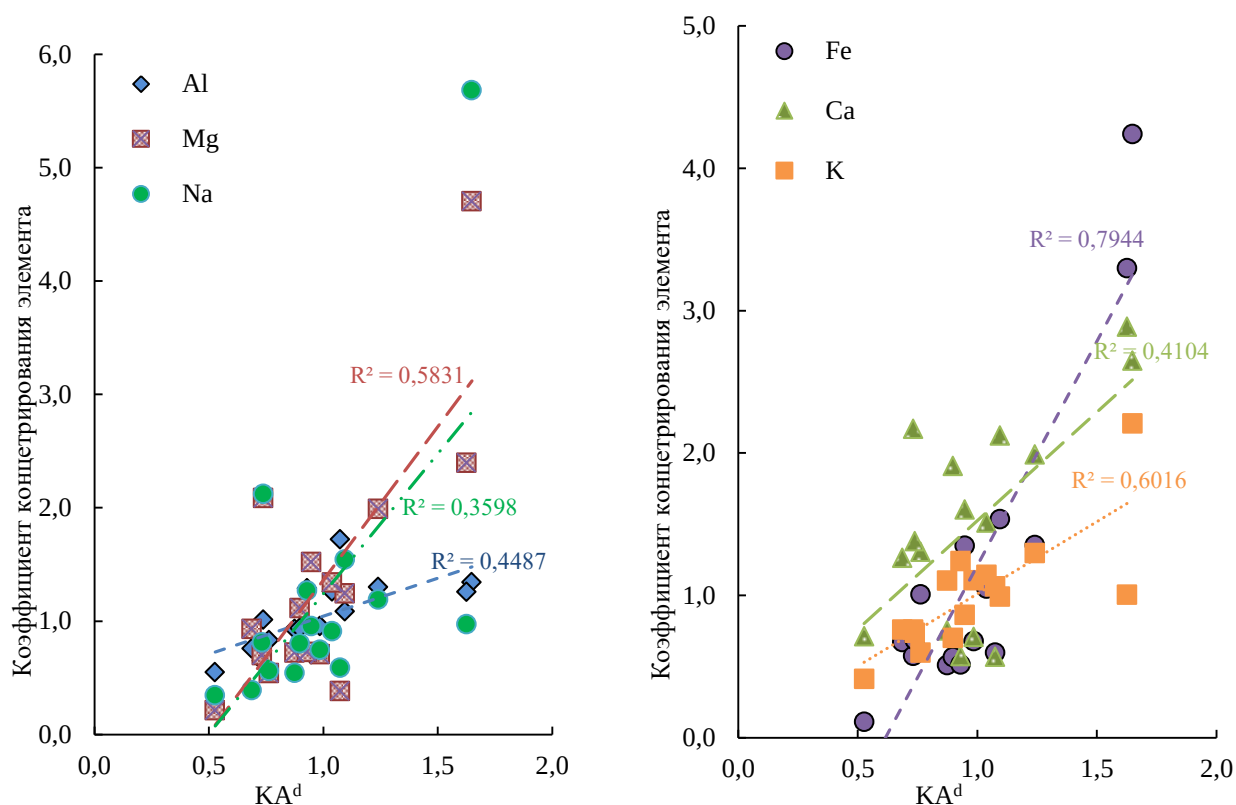


Рисунок 16 – Концентрирование зольности и Al, Fe, Ca, Mg, Na и K во взвешенной пыли

Метод оценки форм нахождения потенциально опасных элементов в углях по данным фракционного анализа

Для определения форм нахождения элементов в углях было проведено разделение проб углей на фракции разной плотности по ГОСТ 4790 «Определение и представление показателей фракционного анализа. Общие требования к аппаратуре и методике». Суть разработанного метода заключается в последовательном разделении пробы угля в тяжелых жидкостях различных плотностей и определении зольности и содержания серы, фтора и ртути во всплывших фракциях и остатке после последнего расслоения. Для фракционного анализа были выбраны пластовые пробы углей Буреинского угольного бассейна №№15 и 16. Результаты приведены в таблице 8.

По полученным результатам были рассчитаны приведенные (относительные) концентрации (Y_i) и извлечение элементов во фракцию (U) по следующим формулам:

$$Y_i = \frac{C_{ig}}{C_{oi}} \quad (5)$$

где C_{ig} – содержание элемента во фракции; C_{oi} – содержание элемента в исходном угле.

$$U = Y_i \cdot \gamma \quad (6)$$

где Y_i – приведенная (относительная) концентрация элемента во фракцию, γ – выход фракции, %.

Анализ полученных результатов для проб №№15 и 16 Буреинского угольного бассейна (таблица 8) показал, что наибольшее концентрирование зольности в пробах №№15-16 приходится на фракцию $>1700 \text{ кг/м}^3$.

Концентратором серы в пробах углей №№15-16 Буреинского угольного бассейна является фракция плотностью $<1300 \text{ кг/м}^3$, на это указывает суммарное извлечение в более легкие фракции. Так для пробы №15 суммарное извлечение в более легкие фракции (менее 1500 кг/м^3) составляет 68%, а для пробы №16 - 57%, что дает основание полагать, что сера в основном приурочена к органической части этих углей.

Концентратором фтора в углях №№15,16 является фракция плотностью $>1700 \text{ кг/м}^3$. Суммарное извлечение фтора во фракцию более $>1500 \text{ кг/м}^3$ составляет 75% для пробы №15 и 80% для пробы №16, что указывает на то, что фтор преимущественно находится в минеральной части углей.

Концентратором ртути, как и фтора, является фракция плотностью $>1700 \text{ кг/м}^3$. Суммарное извлечение ртути в более тяжелые фракции (более 1500 кг/м^3) составляет 60% для пробы №15 и 67% для пробы №16, что позволяет приурочить ртуть преимущественно к минеральной части. Указанные закономерности наглядно отражены на рисунках 17-18, где показана высокая степень корреляции между зольностью и извлечением серы, фтора и ртути во фракции разной плотности.

Таблица 8 – Приведенная концентрация и извлечение элементов во фракцию для проб углей №№15,16 Буреинского угольного бассейна

№ пробы	Плотность фракций, кг/м ³	Зольность	S		F		Hg	
		Y_i	Y_i	$U, \%$	Y_i	$U, \%$	Y_i	$U, \%$
15	Класс 1 – 3 мм	39,0 %	0,26 %		230 г/т		0,011 г/т	
	<1300	0,2	1,6	23	0,2	2	0,7	9
	1300-1400	0,5	1,4	25	0,5	8	0,7	13
	1400-1500	0,8	1,0	20	0,7	14	0,9	18
	1500-1600	1,1	0,9	14	1,0	16	1,1	18
	1600-1700	1,4	0,7	8	1,3	14	1,0	11
	>1700	1,8	0,5	10	2,0	45	1,4	31
16	Класс 1 – 3 мм	37,3 %	0,27 %		227 г/т		0,008 г/т	
	<1300	0,1	1,6	20	0,2	2	0,5	6
	1300-1400	0,4	1,3	20	0,4	6	0,9	13
	1400-1500	0,8	1,1	17	0,8	12	0,9	13
	1500-1600	1,1	1,0	24	1,0	25	0,9	22
	1600-1700	1,4	0,8	12	1,3	21	1,0	16
	>1700	1,9	0,4	8	1,9	34	1,7	29

Примечание: Y_i – приведенная (относительная) концентрация элемента во фракцию, U –извлечение элементов во фракцию.

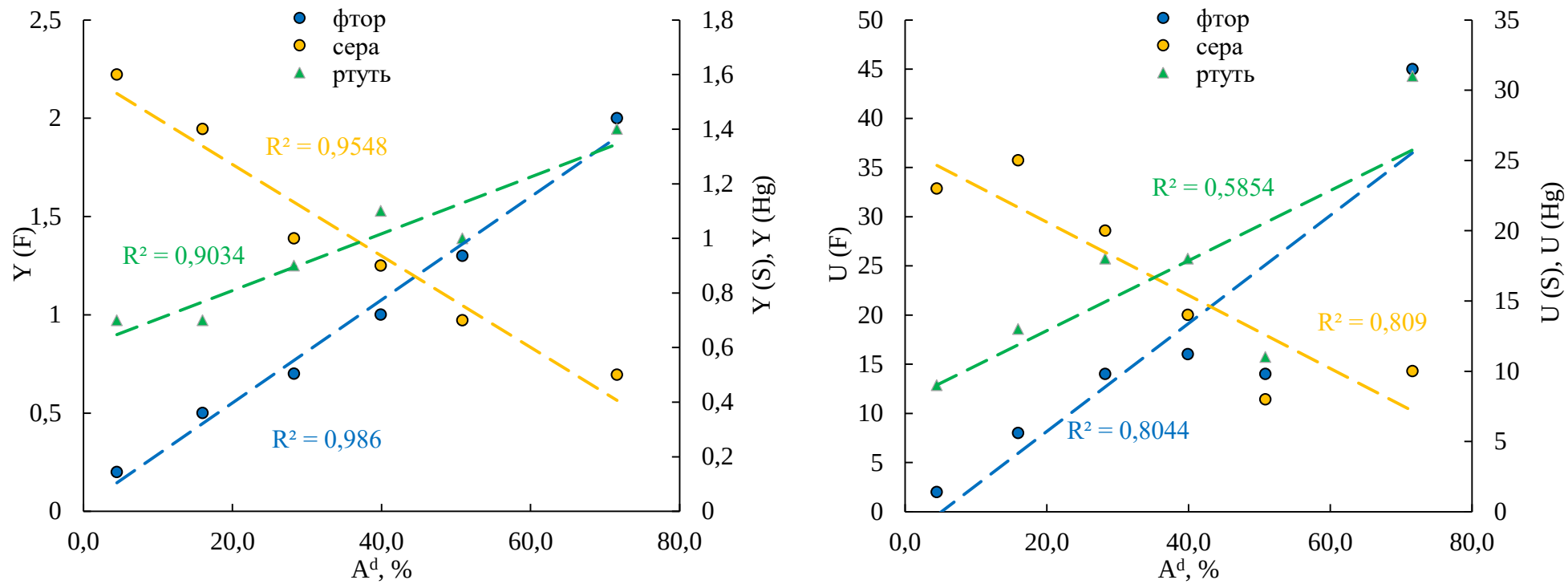


Рисунок 17 – Взаимосвязь между зольностью, концентрированием элементов и их извлечением во фракции разной плотности угля №15 Буреинского угольного бассейна

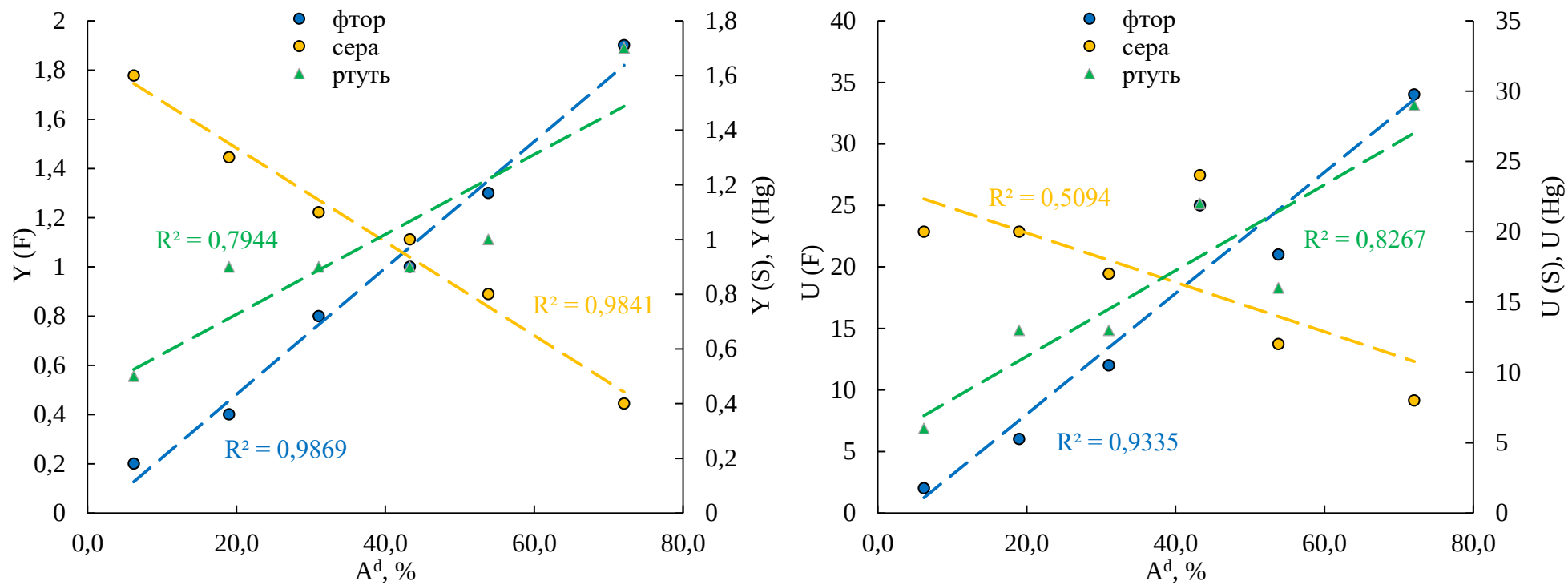


Рисунок 18 – Взаимосвязь между зольностью, концентрированием элементов и их извлечением во фракции разной плотности угля №16 Буреинского угольного бассейна

Прогноз концентрирования в угольной пыли потенциально опасных элементов

Для прогноза концентрирования ПОЭ в углях и угольной пыли, полученные данные по извлечению серы, фтора и ртути во фракциях различной плотности были сопоставлены с данными концентрирования этих элементов во взвешенной пыли, выделенной из рядовых углей на специализированном испытательном стенде (таблица 9).

Таблица 9 – Сопоставление данных концентрирования элементов во взвешенной пыли и данных о формах их нахождения

№ пробы	Коэффициент концентрирования зольности и элементов во взвешенной пыли, выделенной из рядовых углей				S	F	Hg
					Плотность фракции > 1500 кг/м ³		
	A ^d	S	F	Hg	U, %	U, %	U, %
15	1,0	1,0	1,0	2,3	32	75	60
16	1,2	1,0	1,5	3,1	44	80	69

Для пробы угля №15 Буреинского угольного бассейна, извлечение во фракции >1500 кг/м³ для фтора и ртути составляет 75% и 60% соответственно. Во взвешенной пыли, выделенной из пробы №15, концентрирования зольности не происходит, однако отмечено значительное концентрирование ртути ($K_{Hg} = 2,3$). Такое обогащение взвешенной пыли ртутью, скорее всего, связано с тем, что 40% ртути находится в органической части угля.

Извлечение во фракцию фтора и ртути в угле №16 составляет 80% и 67%, при этом во взвешенной пыли наблюдается концентрирование зольности, фтора и ртути.

Извлечение серы во фракцию >1500 кг/м³ для пробы №15 составляет 32%, а для пробы №16 – 44%, что свидетельствует о приуроченности серы преимущественно к органической части угля. Это факт подтверждается данными об отсутствии концентрирования серы во взвешенной пыли проб №№15 и 16.

Таким образом, полученные данные о формах нахождения ПОЭ в пластовых пробах углей позволяют прогнозировать на стадии разведки и эксплуатации угольных месторождений возможное обогащение угольной пыли, образующейся при добыче и переработке углей, потенциально опасными элементами. Такая информация, совокупно с результатами определения коэффициентов концентрирования, позволит оценивать риски загрязнения почв и водных объектов на территориях, прилегающих к предприятиям по добыче, переработке и перевалке углей.

В пятой главе диссертации приведены рекомендации по применению полученных результатов.

Информация о количественном содержании взвешенной пыли в углях, в том числе частиц с размерами менее 10 мкм, полученная с использованием предложенного методического и инструментального обеспечения, может быть использована для достоверных расчетов выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду. На основании полученных данных о количественном содержании взвешенной пыли и ее гранулометрическом составе рассчитаны коэффициенты K_1 и K_2 (таблица 10), отражающие дисперсность материала и используемые при расчете выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Следует отметить, что в соответствии с методическими указаниями по расчету выбросов загрязняющих веществ /пыли/ в атмосферу при складировании и перегрузке сыпучих материалов на предприятиях

морского и речного флота коэффициенты K_1 и K_2 для углей имеют фиксированные значения 0,03 и 0,02 соответственно.

По данным о содержании пылевой фракции ($\gamma_{200},\%$) и взвешенной пыли с размерами частиц менее 10 мкм ($\gamma_{p10},\%$) были рассчитаны коэффициенты, учитывающие дисперсность материала, для оценки выбросов загрязняющих веществ (угольной пыли) в атмосферный воздух (таблица 10).

Коэффициент K_1 – массовая доля пылевой фракции в материале, рассчитывается по формуле:

$$K_1 = \gamma_{200}/100, \quad (7)$$

Коэффициент K_2 – доля аэрозольной пыли с размерами частиц менее 10 мкм в пылевой фракции. В соответствии с имеющимися данными коэффициент K_2 можно рассчитать по формуле:

$$K_2 = \gamma_{p10}/\gamma_{200}, \quad (8)$$

Таблица 10 – Коэффициенты, характеризующие дисперсность углей

Проба угля №	$\gamma_{200},$ %	$\gamma_{p10},$ %	K_1 , отн.ед.	K_2 , отн.ед.
1	6,6	0,11	0,07	0,02
2	6,4	0,19	0,06	0,03
3	1,1	0,03	0,01	0,03
4	6,2	0,37	0,06	0,06
5	5,1	0,18	0,05	0,04
6	3,1	0,13	0,03	0,04
7	3,1	0,09	0,03	0,03
8	0,7	0,03	0,01	0,04
9	2,2	0,05	0,02	0,02
10	2,9	0,07	0,03	0,02
11	3,8	0,33	0,04	0,09
12	18,4	0,51	0,18	0,03
13	1,5	0,07	0,01	0,05
14	1,2	0,04	0,01	0,03

Из таблицы 10 видно, что фактически рассчитанные коэффициенты K_1 и K_2 для всех углей различаются. Диапазон изменения коэффициента K_1 составляет 0,01 – 0,18, а K_2 – 0,02 – 0,09. Следовательно, значения выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, рассчитанные по фактически определенным коэффициентам K_1 и K_2 , могут существенно отличаться от рассчитанных по фиксированным в большую или меньшую сторону.

Метод контроля содержания и гранулометрического состава пыли используется на АО «УК Кузбассразрезуголь» для выбора химических реагентов при проведении мероприятий по пылеподавлению. Для этого предварительно из проб товарных углей выделяют подрешеточный продукт после сита 3 мм (далее проба), полученный при промышленном ситовом анализе по ГОСТ 2093. Пробу испытывают на специализированном стенде для определения в ней количественного содержания взвешенной пыли. Далее полученное количественное содержание взвешенной пыли пересчитывают на уголь с учетом выхода класса менее 3 мм по результатам ситового анализа. Следующим этапом является подготовка пробы угля (подрешеточный продукт

после сита 3 мм, полученный при промышленном ситовом анализе) для обработки реагентами с учетом расходов, соответствующих промышленному использованию. После этого обработанную пробу также испытывают на специализированном стенде и определяют изменение количественного содержания взвешенной пыли по сравнению с необработанным углем. По изменению содержания взвешенной пыли рассчитывают показатели, свидетельствующие об эффективности применения реагентов, и рассчитывают их оптимальные расходы. Применение данного метода позволяет выбирать и оценивать оптимальное количество реагента для пылеподавления в зависимости от содержания взвешенной пыли в угле.

Разработанная и аттестованная методика по определению гранулометрического состава проб угольной пыли методом лазерной дифракции была использована при разработке стандартного образца состава угля каменного Кузнецкого бассейна (УК-2 СО МИСиС) ГСО 12118-2023, для аттестации дополнительной характеристики - объемной доли частиц с размером от 10 до 50 мкм. Методика используется ООО «Фритч Лабораторные приборы» для калибровки анализаторов размеров частиц и проведения измерений гранулометрического состава угольной пыли разного происхождения

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований решена актуальная научная задача получения надежной информации о содержании в рядовых углях взвешенной пыли разного гранулометрического состава и концентрировании в ней потенциально опасных макро- и микроэлементов, что является важным для расчета выбросов в окружающую среду загрязняющих веществ при добыче, транспортировке и перевалке углей.

Основные научные результаты, выводы и рекомендации, полученные лично автором:

1. Разработан метод контроля содержания и гранулометрического состава пыли в рядовых и товарных углях для оценки загрязнения окружающей среды угольной пылью при добыче и переработке углей. Метод включает в себя: улавливание взвешенной пыли на специализированном испытательном стенде, определение ее количественного содержания и гранулометрического состава.

2. Разработана и аттестована методика определения гранулометрического состава проб угольной пыли методом лазерной дифракции. Проведены экспериментальные работы по обоснованию условий проведения измерений и метрологических характеристик результатов измерений.

3. Применение разработанного метода контроля содержания и гранулометрического состава пыли для исследования рядовых углей позволило установить, что содержание взвешенной пыли в рядовых углях разного метаморфизма и петрографического состава варьируется от 0,2 до 2,6%, а содержание в них пыли с размером частиц менее 10 мкм - от 0,03 до 0,51%.

4. На основании экспериментальных исследований установлено, что содержание пылевой фракции, взвешенной пыли, в том числе с размерами менее 10 мкм в рядовых углях, характеризуется значительным разбросом значений для углей близких стадий метаморфизма и не зависит от их петрографического состава. Это затрудняет

прогноз загрязнения окружающей среды угольной пылью в зависимости от вещественного состава и метаморфизма добываемых углей.

5. Проведены исследования по определению влияния окисленности рядовых углей, отобранных от сближенных пластов в зоне окисления и вне ее, на содержание в них пылевой фракции, взвешенной пыли и частиц с размером менее 10 мкм. Для углей средней стадии метаморфизма окисленность углей приводит к увеличению содержания пылевой фракции, взвешенной пыли и частиц с размером менее 10 мкм. Для углей высокой стадии метаморфизма, отобранных из одного пласта с участков вне зоны окисления и в зоне окисления, окисленность приводит к снижению содержания пылевой фракции, взвешенной пыли и частиц с размером менее 10 мкм.

6. Показано, что окисленность углей разных стадий метаморфизма приводит к концентрированию в них таких ПОЭ как ртуть и стронций. Установлено, что верхние границы диапазонов содержания макро- и микроэлементов во взвешенной пыли, в целом, выше, чем в рядовых углях, при этом максимальное содержание макро- и микроэлементов в пробах взвешенной пыли не всегда соответствует максимальному содержанию этих элементов в рядовых углях.

7. Рассчитаны коэффициенты концентрирования, позволяющие оценивать перераспределение потенциально опасных элементов между углем и угольной пылью. Установлено, что наибольшие коэффициенты концентрирования характерны для таких элементов как фтор (от 1,1 до 3,0), ртуть (от 1,5 до 3,3), мышьяк (от 1,1 до 2,3) и цинк (от 1,2 до 3,6). Показано, что концентрирование потенциально опасных микроэлементов в пробах взвешенной пыли в отличие от золообразующих элементов, не всегда связано с увеличением зольности пыли по сравнению с углем, что предположительно свидетельствует о разных формах нахождения этих элементов в углях.

8. Разработан метод определения форм нахождения потенциально опасных элементов в углях. Метод заключается в последовательном разделении пробы угля в тяжелых жидкостях различной плотности и определении зольности и содержания серы, фтора и ртути во всплывших фракциях и остатке после последнего расслоения.

9. Разработаны рекомендации по применению полученных результатов для оценки загрязнения окружающей среды при добыче и переработке углей, в том числе для: расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух; контроля технологических процессов пылеподавления с использованием реагентов; разработки стандартных образцов угольной пыли.

Основные положения научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы в следующих работах:

В изданиях, входящих в перечень ВАК, Scopus и RSCI:

1. Kossovich E.L., Borodich F.M., Epshtein S.A., Galanov B.A., Minin M.G., Krasilova (Prosina) V.A. Mechanical, structural and scaling properties of coals: depth-sensing indentation studies // Materials Science Processing. Applied Physics A (2019) 125:195. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2282-1.2>.

2. Эпштейн С.А., Красилова В.А., Добрякова Н.Н., Хао Цзе, Коссович Е.Л. Влияние окисленности каменных углей на содержание в них макро- и микроэлементов // Химическая промышленность сегодня. 1/2023. С. 45-51. DOI 10.53884/27132854_2023_1_45.

3. Красилова В.А., Эпштейн С.А., Коссович Е.Л., Смирнов А.С., Винников В.А. Содержание макро- и микроэлементов в углях и угольной пыли // Химическая промышленность сегодня». 3/2023. С. 68-76. DOI 10.53884/27132854_2023_3_68.

4. Коссович Е.Л., Эпштейн С.А., Бородич Ф.М., Добрякова Н.Н., Красилова (Просина) В.А. Взаимосвязи между неоднородностью распределения механических свойств углей на микро- и наноуровнях и их способностью к внезапным выбросам и разрушению // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2019. – № 5. – С. 156–172. DOI: 10.25018/0236- 1493-2019-05-0-156-172.

5. Красилова В.А., Эпштейн С.А., Коссович Е.Л., Козырев М.М., Ионин А.А. Разработка методики измерений гранулометрического состава угольной пыли методом лазерной дифракции // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 2. – С. 5–16. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_2_0_5.

6. Красилова В.А., Коссович Е.Л., Гаврилова Д.И., Козырев М.М. Лабораторная установка для улавливания и концентрирования взвешенной угольной пыли // Горный информационно-аналитический бюллетень.– 2022.– №6.– С.121–130. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_6_0_121.

7. Эпштейн С.А., Красилова В.А., Коссович Е.Л., Смирнов А.С. Методическое и инструментальное обеспечение количественной оценки содержания в углях взвешенной пыли // Горный журнал, 2023, №6. С. 77-83. DOI: 10.17580/gzh.2023.06.11.

В прочих изданиях:

8. Коссович Е.Л., Красилова (Просина) В.А. Неоднородность распределения механических свойств витринита углей как один из факторов их склонности к образованию угольной пыли // Сборник избранных статей по материалам научных конференций ГНИИ «Нацразвитие». Материалы конференций ГНИИ «НАЦРАЗВИТИЕ». 2019. С. 348-349.

9. Krasilova V.A., Dobryakova N.N., Epshtein C.A. Determination of mercury contents in coal dust collected from coals // Limnology and Freshwater Biology. – 2022. – №3.– С.1371–1373. DOI:10.31951/2658-3518-2022-A-3-1371.

10. Красилова В.А., Эпштейн С.А., Козырев М.М., Андреева Ю.Е. Определение содержания макро- и микроэлементов во взвешенной угольной пыли // Двадцать третья международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле» (Москва, 26 - 28 сентября, 2022 г.). С.127–130.

11. Красилова В.А., Эпштейн С.А., Коссович Е.Л. Оценка форм нахождения потенциально опасных элементов в углях // Двадцать четвертая международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле» (Москва, 25- 29 сентября). С.142-145.