ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ
OIL SHALE
1989 6/3
https://doi.org/10.3176/oil.1989.3.10

УДК 662.613.1 : 543.064 : 546.49

Л. И. ПЕЦ, Р. Э. ОТТ

РТУТЬ В МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

В ЭССР при добыче и переработке горючего сланца-кукерсита ежегодно образуется приблизительно 15 млн. т минеральных остатков. Из них используется около 6 млн. т в год, а остальное десятилетиями складируется на территории Эстонии. Хотя, по данным В. Х. Кикаса, минеральные остатки термической переработки сланцев в энергетической промышленности (топочные золы) можно использовать в первоначальном виде или после незначительной обработки, а кокс, полукокс и «черную золу» технологической переработки — после дополнительного обжига [1]. Но пока многогектарные золоотвалы продолжают увеличиваться и по-прежнему «украшают» ландшафт республики.

Минеральным остатком термической переработки является и летучая зола дымовых труб, произвольно осаждающаяся на территории республики и за ее пределами. Как складируемые, так и осаждающиеся минеральные продукты сланца-кукерсита не инертны. Поэтому вопрос о том, могут ли эти минеральные остатки быть дополнительным источником макро- и микроэлементов, весьма актуален. Чтобы ответить на него, требуется определить содержание, формы нахождения, подвижность элементов и т. д.

Такого рода исследование мы начали со ртути, поскольку она относится к элементам, биологическая функция которых неизвестна. Ранее с использованием новейших методов анализа был определен ряд макро- и микроэлементов в топочной и летучих золах Прибалтийской ГРЭС [2, 3].

Экспериментальная часть

Изучаемыми продуктами минеральной части сланца-кукерсита были пробы топочной и летучих зол Прибалтийской ГРЭС и пробы золы и полукокса генераторов производственного объединения «Сланцехим» в Кохтла-Ярве. Следует отметить, что генераторы «предпоследнего поколения» (с пропускной способностью 100—250 т/сут) отличаются от генераторов «нового поколения» (с пропускной способностью 1000 т/сут) тем, что в них имеется возможность озолять полукокс до золы в нижней части генератора.

Формы нахождения ртути изучали в пробах с максимальным ее содержанием, используя сокращенный вариант фазового анализа: соединения ртути экстрагировали водой и хлористоводородной кислотой (1 : 1) [4] из навесок 0,5—1,0 г при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 50 и 1 : 100 и затем разделяли их центрифугированием.

Микроколичества ртути в исходных пробах и в жидкой и твердой фазах после экстракции определяли беспламенным атомно-абсорб-

ционным методом по общепринятой методике, основанной на восстановлении Hg(II) хлористым оловом. Для предотвращения влияния ионов Fe(III) на имеющую место окислительно-восстановительную реакцию в хлористоводородной среде были приняты дополнительные меры предосторожности.

Обсуждение результатов

Содержание Hg в изучаемых объектах следующее, г/т:

Прибалтийская ГРЭС	
Летучая зола:	
циклона	0,01
электрофильтров:	
I	0,02
II	0,05
III	0,1
IV	0,21
дымовой трубы	0,68
Сланец	0,08
П/о «Сланцехим»	
Полукокс	0,28
Зола	0,12
Сланец	0,06

Концентрация Hg в топочной золе ниже предела чувствительности используемого метода. В летучих золах концентрация ртути по мере прохождения по тракту золоулавливания повышается и достигает максимума в золе дымовой трубы. Это может быть связано как с понижением температуры по тракту золоулавливания, так и с изменением химического и гранулометрического состава летучей золы, поскольку она является хорошим сорбентом и может концентрировать из дымовых газов многие микроэлементы, в том числе и ртуть.

В генераторной золе и полукоксе изменения содержания ртути также имеют место, что показывает, что и эти продукты в какой-то степени концентрируют ртуть.

Содержание ртути было определено и в пробах сланца-кукерсита, взятых одновременно с пробами минеральных продуктов. Сравнение полученных данных с литературными сведениями по диктионемовому сланцу ($\sim$0,85 г/т) [5] и углями [6] показывает, что в сланце-кукерсите содержание ртути меньше, чем в других видах твердого топлива.

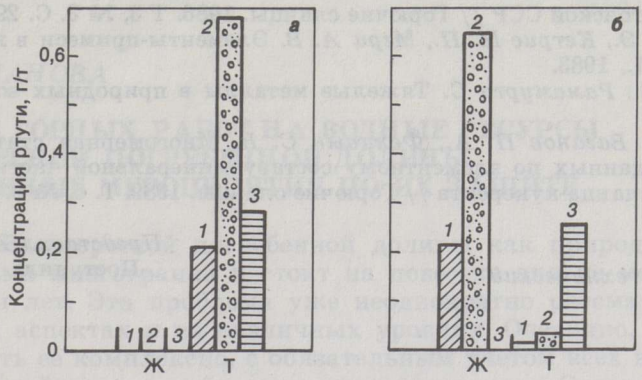
В экстрактах водных вытяжек из проб как летучих зол, так и полукокса ртути не обнаружено; вся ртуть определена в твердых остатках (рисунок, *а*). Экстракцию проводили в интервале pH от 7,5 до 11.

Однозначного вывода об отсутствии в изучаемых материалах хлорида Hg(II) и его органических соединений [4] сделать нельзя, так как водная вытяжка имеет $pH > 7$, а это способствует гидролизу Hg^{2+} до $Hg(OH)_2$. Не следует забывать и о процессах сорбции-десорбции ртути взвешенными частицами в водных растворах, способными связывать $\sim$ в 10^5 раз больше ртути, чем ее находится в растворе [7].

В случае хлористоводородных вытяжек из проб летучих зол и полукокса поведение ртути совершенно иное (рисунок, *б*). Если экстракты хлористоводородных вытяжек летучих зол содержат почти всю ртуть (95—97 %), то в экстрактах полукокса она не обнаружена. В твердых остатках после экстракции, напротив, определено соответственно 3—5 и $\sim$100 % ртути. Это может быть следствием того, что в лету-

чих золах ртуть находится в основном в оксидной, оксохлоридной и сульфатной форме и только небольшая ее часть — в виде сульфида и металлической ртути, тогда как в полукоксе, наоборот, превалирует металлическая и сульфидная ртуть [4]. Сульфидная форма ртути в полукоксе предопределяется присутствием в нем сульфид-ионов.

Следовательно, увеличение кислотности растворов (в природе — выпадание кислых дождей) ведет к растворению и миграции ртути из летучей золы котлоагрегатов.



Распределение ртути в жидкой и твердой фазах в случае водной (*а*) и хлористоводородной (*б*) вытяжек: *1* — зола IV электрофильтра, *2* — зола дымовой трубы, *3* — полукокс генератора; Ж — жидкая, Т — твердая фаза

Чтобы определить, каковы связи Hg с другими элементами, и установить эволюцию ее содержания, данные по ртути зол Прибалтийской ГРЭС в числе данных о 52 элементах были обработаны тремя методами многомерной статистики [8].

Для ртути в золах определены корреляционные связи с 11 микроэлементами: Au (0,944), Ni (0,902), Zn (0,834), Cl (0,824), Pb (0,792), Br (0,768), As (0,755), Ga (0,746), Rb (0,727), Mo (0,722) и Cr (0,709). Ртуть, являясь халькофилом, имеет наибольшую связь с металлами — халькофилами (Au, Zn, Pb) и типичными анионогенными литофилами (Cl, Br).

На графическом изображении иерархической классификации 52 элементов — дендрограмме [8, рис. 2] ртуть объединена в кластер с Au на уровне различия 0,33 и сходства 0,67, а со всеми перечисленными выше 11 элементами она составляет одну ассоциацию.

В упомянутой выше работе для ртути получена эффективная модель тренд-поверхности, что дало возможность вывести математическое уравнение эволюции ее содержания в золах сланца-кукерсита:

$$y = 0{,}02x^2 - 0{,}14x + 0{,}21,$$

где переменная x принимает значения от 5 до 10 (зола циклона и электрофильтров) [8].

Таким образом, данные о содержании ртути в золах Прибалтийской ГРЭС, обработанные методами многомерной статистики, дали возможность как определить иерархическое положение ртути, так и вывести математическое уравнение для описания эволюции содержания ртути в золах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кикас В. Х.* Минеральная часть горючего сланца-кукерсита и ее использование // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 1. С. 15—27.
2. *Пец Л. И., Ваганов П. А., Кнот Р. Я. и др.* Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Там же. 1985. Т. 2, № 4. С. 379—390.
3. *Пец Л. И., Ваганов П. А., Шнир К.* Лантаноиды в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Там же. 1986. Т. 3, № 4. С. 419—425.
4. *Разенкова Н. И., Самойлова Ю. С.* Ртуть в зоне окисления. — М., 1975.
5. *Халдна Ю. Л., Ильмоя К. А., Иоханнес И. К. и др.* Ртуть в диктионемовых сланцах Эстонской ССР // Горючие сланцы. 1986. Т 3, № 3. С. 290—292.
6. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В.* Элементы-примеси в ископаемых углях. — Л., 1983.
7. *Мур Дж. В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. — М., 1987.
8. *Пец Л. И., Ваганов П. А., Фелицын С. В.* Многомерная статистическая обработка данных по элементному составу минеральной части продуктов сжигания сланца-кукерсита // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 3. С. 282—286.

Представил А. Я. Аарна
Поступила в редакцию
20.10.88

Таллиннский технический университет

L. I. PETS, R. E. OTT

MERCURY IN OIL SHALE MINERAL MATTER

Atomic absorption spectrophotometry was used to determine the traces of mercury in the mineral matter of oil shale. Oil shale ash from local power plants was found to contain Hg 0.01—0.68 ppm, ash and low-temperature generator coke 0.12 and 0.28 ppm, while oil shale contains Hg 0.08 ppm.

Phase analysis was used to determine forms of mercury in the samples under study. In the ashes from local power plants mercury may be in the form of oxide, oxichloride and sulphate. In low-temperature generator coke it may be present as sulphide.

Tallinn Technical University