

ТРАНСФОРМАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ ТЮЛЬГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Представлены результаты исследований по перераспределению (трансформации) некоторых химических элементов из исходных бурых углей Тюльганского месторождения в продукты его химической переработки по схемам органощелочной и органокислотной обработки.

Гуминовые соединения, как известно [1], являются активными стимуляторами роста растений. По данным агрохимических исследований, гуминовые кислоты в виде растворимых солей натрия, калия и аммония усиливают развитие корневой системы и надземной массы растений. Наиболее эффективно применение гуматов на бедных гумусом сероземных почвах.

Перспективным источником гуминовых соединений являются бурые угли [2-5]. В частности, бурые угли Тюльганского месторождения Оренбургской области содержат значительное количество (71-73%) гуминовых кислот, поэтому одним из направлений переработки бурых углей данного месторождения является извлечение из них гуминовых соединений.

Однако бурые угли, как и любые минеральные природные образования, содержат примеси различных элементов и их соединений, в том числе и токсичные. Поэтому возможен переход этих элементов и их соединений из исходного бурого угля в различные продукты переработки, в том числе и в гуминовые соединения [6].

В ходе исследований проводились анализы исходного бурого угля и продуктов его переработки на содержание в них различных примесей. Анализ проводился с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора «Spectroscan». При этом проводился анализ при различных схемах переработки бурых углей.

I. Трансформация элементов при органощелочной обработке бурых углей. При данной схеме переработки бурых углей проводилась первоначальная его обработка органическим растворителем (бензол: этиловый спирт = 1 : 1). Органические растворители экстрагировали из исходного угля битумы и воски, оставляя в осадке минеральную часть и гуминовые кислоты.

Фильтрованием смесь разделяли на осадок и органическую вытяжку. Из органической вытяжки при нагревании удалялись органические растворители, а осадок после высушивания об-

рабатывался раствором щелочи. При этом в раствор переходили соли гуминовых кислот, которые отделяли от оставшегося нерастворимого минерального осадка (хвостов) фильтрованием. Раствор гуминовых кислот упаривали до удаления воды, получая соли гуминовых кислот в чистом виде.

В ходе данной работы анализировались следующие системы:

1. Исходный бурый уголь после его высушивания (образец «уголь»).

2. Органическая вытяжка после удаления органического растворителя (образец «битум»).

3. Упаренный фильтрат, содержащий гуминовые кислоты (образец «гуматы»).

4. Осадок, полученный после отделения гуминовых кислот (образец «хвосты»).

Результаты анализа на содержание химических элементов, находящихся в значительных количествах в исходном сырье и продуктах органощелочной переработки, приведены в таблице 1.

Как следует из данных таблицы 1, в исходном угле в значительном количестве содержится только железо, остальные элементы находятся в относительно малом количестве. Однако необходимо учитывать содержание в исходном угле и продуктах его переработки содержание таких токсичных элементов, как хром, никель, медь, цинк, ванадий и т. д. Особенно важно учитывать их содержание в гуматах, так как они используются в качестве удобрений.

Кроме содержания химических элементов в продуктах переработки большой интерес представляет их распределение между продуктами переработки, так как это позволяет судить о формах присутствия этих элементов в исследуемых системах. Результаты расчета приведены в таблице 2.

Прежде всего обращает на себя внимание переход из исходных бурых углей в гуминовые соединения практически всех элементов, в том числе и тяжелых металлов. Поэтому можно однозначно утверждать, что данные элементы

представлены в том числе в растворимых формах. Хотя переход из одной части угля в другие будет наблюдаться также в результате процессов сорбции, особенно на поверхности осадков гуминовых кислот.

Как следует из приведенных данных, в гуматы переходит значительная часть стронция (более 66%), цинка (47,3%), мышьяка (38,1%), хрома (33,0%) и скандия (35,0%). Данный переход можно объяснить как высокой реакционной способностью химических элементов и образованием металлоорганических соединений, так и устойчивостью в щелочных средах (гуматы представляют собой щелочные растворы).

Такие элементы, как цирконий, кобальт, ванадий, хром, никель, железо в количестве более 50% остаются в хвостах, что объясняется

содержанием этих элементов в устойчивых к растворению химических соединениях.

Значительный переход таких элементов, как галлий и германий, в битумную часть бурого угля (битумы и воски) может быть объяснен сорбционными эффектами.

II. Распределение рассеянных и редкоземельных элементов в процессе органоокислотной обработки бурых углей.

В данном процессе исходный бурый уголь обрабатывался органическим растворителем, аналогично процессу 1. Осадок после фильтрации обрабатывался раствором соляной кислоты. При этом в раствор переходили растворимые соли, а в конечном осадке оставались гуминовые кислоты и нерастворимая в кислотах минеральная часть (в основном си-

Таблица 1. Концентрация элементов (%) в исходном угле и продуктах органощелочной переработки

Элемент	Исходный уголь	Гуматы	Битум	Хвосты
Zr	0,0104	0,00467	0,0126	0,01029
Sr	0,0211	0,0248	0,02197	0,0126
As	0,000366	0,000268	0,000408	0,000306
Ge	0,001464	0,000216	0,00045	0,000798
Ga	0,0033	0,000303	0,00234	0,00294
Zn	0,00595	0,0099	0,00715	0,00995
Cu	0,04185	0,03701	0,0489	0,0433
Ni	0,0092	0,00279	0,00924	0,00864
Co	0,00075	0,000138	0,00103	0,000766
Fe	2,72	2,44	2,53	3,99
Mn	0,02026	0,004734	0,02037	0,009643
Cr	0,01662	0,005806	0,02118	0,01093
V	0,031875	0,004845	0,03723	0,04131
Sc	0,00106	0,00075	0,00125	0,00075

Таблица 2. Распределение химических элементов по массе между продуктами органощелочной переработки бурого угля (в %)

Элемент	Распределение химических элементов по продуктам (в % по массе)		
	гуматы	битум	хвосты
Zr	27,5	11,3	61,2
Sr	66,3	0	33,7
As	38,1	18,4	43,5
Ge	5,5	74,3	20,2
Ga	4,2	54,3	41,5
Zn	47,3	5,1	47,6
Cu	19,6	55,0	25,4
Ni	16,7	31,7	51,6
Co	15,2	0	84,8
Fe	30,9	18,4	56,7
Mn	17,8	45,9	36,3
Cr	33,0	4,5	62,5
V	9,0	14,6	76,4
Sc	35,0	30,0	35,0

ликаты), то есть балластные гуматы. Были исследованы следующие продукты, полученные после обработки:

1. Исходный бурый уголь Тюльганского месторождения (образец «уголь»).

2. Осадок, полученный после обработки исходного бурого угля органическими растворителями. Органические растворители экстрагировали из исходного угля битумы и воски, оставляя в осадке минеральную часть и гуминовые кислоты (образец «битум»).

3. Упаренный фильтрат, полученный после обработки образца «бензол» раствором соляной кислоты HCl (образец «соли»).

4. Осадок, полученный после обработки образца «бензол» раствором соляной кислоты HCl (образец «балластные гуматы»).

Содержание химических элементов в продуктах органокислотной переработки бурого угля Тюльганского месторождения, а также распределение элементов между продуктами органокислотной переработки приведены в таблицах 3, 4.

По приведенным данным можно сделать вывод о том, что такие элементы, как Ga, Mn, Ge, V, Ni, Sc, в процессе химической переработки переходят в органическую часть (вместе с битумами и восками). Переход можно объяснить

Таблица 3. Концентрация элементов (%) в исходном угле и продуктах органокислотной переработки

Элемент	Исходный уголь	Балластные гуматы	Битум	Соли
Zr	0,0104	0,0234	0,0126	0
Sr	0,0211	0,01357	0,02197	0,06
Rb	0,00247	0,0073	0,00358	0,0015
As	0,000366	0,000472	0,000408	0,00024
Ge	0,001464	0,00039	0,00045	0,000204
Ga	0,0033	0,002257	0,00234	0,0012
Zn	0,00595	0,0053	0,00715	0,0111
Cu	0,04185	0,04846	0,0489	0,02922
Ni	0,0092	0,00864	0,00924	0,0171
Co	0,00075	0,0007176	0,00103	0,001196
Fe	2,72	2,44	2,53	3,99
Mn	0,02026	0,003684	0,02037	0,05547
Cr	0,01662	0,02118	0,02118	0,02368
V	0,031875	0,02652	0,03723	0,01377
Sc	0,00106	0,000375	0,00125	0,002375

Таблица 4. Распределение химических элементов по массе между продуктами органокислотной переработки (в %)

Элемент	Распределение химических элементов по продуктам органокислотной переработки (% по массе)		
	балластные гуматы	битум	соли
Zr	93,19	6,81	0
Sr	55,1	19,3	25,6
As	80,49	13,61	5,9
Ge	22,58	76,17	1,25
Ga	51,7	45,0	3,3
Zn	76,35	6,85	16,8
Cu	84,13	9,68	6,19
Ni	61,1	22,17	16,73
Co	80,47	0,19	14,34
Fe	65,97	20,85	13,18
Mn	53,29	22,07	24,64
Cr	85,94	1,24	12,82
V	86,63	9,48	3,89
Sc	56,42	24,3	20,18

либо процессами сорбции, либо участием данных элементов в образовании металлоорганических соединений.

В балластные гуматы, то есть гуминовые соединения и нерастворимую в кислотах минеральную часть бурых углей, переходят в значительных количествах практически все химические элементы. Очевидно, что связано это с наличием указанных элементов в виде мало- или нерастворимых в кислотах соединений, которые и переходят в хвосты, т.е. в балласт.

Данный факт однозначно свидетельствует о том, что получение гуминовых удобрений по схеме органокислотной переработки бурых углей Тюльганского месторождения нецелесообразно, так как получаемые по данной схеме балластные гуминовые удобрения содержат значительное количество вредных и токсичных химических элементов и их соединений: хром, медь, ванадий, марганец, мышьяк, цинк и т.д.

В заметных количествах в растворимые формы, то есть в соли, переходят такие элементы, как стронций, марганец.

Напротив, такие элементы, как Cu, Cr, Zn, Zr, Sr, видимо, не образуют металлоорганические комплексы, поэтому они незначительно переходят

в органическую часть угля (образец «битум»).

В хвосты переходят следующие элементы: Sr, Ga, Cr, Zn, As, Cu, V, Zr, что связано с тем, что ряд соединений этих элементов не растворяются в кислотах [7].

Выводы

1. Бурые угли Тюльганского месторождения, кроме органической составляющей, содержат в виде примесей химические элементы, в том числе и токсичные, в виде различных химических соединений.

2. Распределение химических элементов в виде различных химических соединений по продуктам переработки бурых углей зависит от способа переработки и связано с химической активностью химических элементов, их растворимостью в кислотах и щелочах, сорбционными свойствами систем.

3. Получение гуминовых удобрений предпочтительнее по схеме органощелочной переработки бурых углей, так как в этом случае получают более чистые гуматы, свободные от минеральных примесей, в том числе содержащих токсичные химические элементы и их соединения.

Список использованной литературы:

1. Добровольский Г.В. Охрана почв / Г.В. Добровольский, Л.А. Гришина. -М.: МГУ, 1985. -154 с.
2. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука, 1991. – 112 с.
3. Пестряков В.А. Охрана почв и повышение ее плодородия. – Л.: Высшая школа, 1977. -198 с.
4. Сапрыкин Ф.Я. Геохимия почв и охрана. – Л.: Недра, 1984. - 232 с.
5. Покатилов Ю.Г. Биогеохимия биосферы и медико-биологические проблемы. - Новосибирск: Наука, 1993. 168 с.
6. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. - Л.: Наука, 1980. –288 с.
7. Орлов Д.С. Об участии металлов в формировании молекулярно-массовой организации гумусовых веществ почвы / Д.С.Орлов [и др.] // Доклады АН СССР, 1989, т.305, №5, серия «Почвоведение». -С. 1228-1231.