

<https://doi.org/10.3176/oil.1993.2/3.13>

УДК 662.613.1 : 543.064 : 546.16

*Л. И. ПЕЦ, Ю. И. ГРОССЕ*

## **ФТОР В МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ ЭСТОНСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

*L. PETS, J. GROSSE*

### **FLUORINE IN MINERAL MATTER OF ESTONIAN OIL SHALE COMBUSTION PRODUCTS**

В предыдущих работах [1—4] различными физико-химическими и химическими методами в сланце, шлаке и летучих золах котлоагрегатов Прибалтийской ГРЭС было определено содержание 54 химических элементов, в том числе хлора и брома, и изучены закономерности их распределения. Следующий этап исследования — изучение фтора, который для твердого топлива классифицируется как токсичный микроэлемент.

Фтор — типичный литофильный и анионогенный элемент. Он имеет очень маленькие размеры атома (занимая по этому показателю второе место после водорода) и обладает очень большим окислительным потенциалом, максимальной электроотрицательностью, большой реакционной способностью и биологической активностью. Из-за сложности аналитического определения фтора данные о его содержании в твердом топливе немногочисленны. В целом, для углей его фоновые и локально-предельные концентрации оцениваются соответственно в 100 и 700 г/т [5, 6]; для горючих сланцев такие сведения в доступной нам литературе отсутствуют.

#### **Экспериментальная часть**

На предварительном этапе анализа фтор, содержащийся в сланце и различных видах его золы (шлак, топочная зола, зола пароперегревателя, циклонная зола, зола электрофильтров и зола из дымовой трубы), отделяли от сопутствующих элементов. Для этого был использован усовершенствованный вариант микродиффузионного метода отделения фтора [7]. Конечное определение фтора проведено фотометрически с использованием образования смешанно-лигандного комплекса ализаринкомплексон-церий-фтор (АК-Се-F) [8].

Навеску пробы массой до 300 мг смешивали в платиновом тигле с 3,6 г смеси безводного  $\text{KNaCO}_3$  и  $\text{ZnO}$  (5 : 1); полученную смесь сплавляли в муфельной печи при температуре 900 °С в течение 30 мин. Плав выщелачивали горячей водой в 100-миллилитровый стакан и кипятили 2-3 мин. После охлаждения содержимое стакана, не отделяя осадка, переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляя воду доводили объем до метки, перемешивали и оставляли на ночь.

Из верхней части отстоявшегося раствора пипеткой отбирали аликвоту

(объем не более 8 мл, содержание фтора не более 25 мкг) и помещали ее в специально подготовленную чашку Петри. Раствор подвергали нейтрализации по  $\alpha$ -динитрофенолу HCl (1 : 1), добавляли 1,5 г KCl, 1 мл насыщенного раствора  $K_2C_2O_4$  и 1 мл насыщенного раствора диметилдихлорсилана в 96 %-ном этаноле. Раствор перемешивали вращательными движениями и закрывали чашку Петри крышкой, на внутреннюю поверхность которой был нанесен слой NaOH.

Подготовленные таким образом чашки помещали на водяную баню (60 °C) и выдерживали там в течение 90 мин. После этого с чашки снимали крышку, избегая потерь конденсата (подставляли чистую чашку Петри), и дистиллированной водой переносили содержимое в 50-миллилитровую мерную колбу, доводя его объем до 30-40 мл. К полученному раствору приливали 2 мл ацетатного буфера и 5 мл раствора церий-ализаринкомплексона, приготовленного в день работы путем смешивания 0,0022 М раствора ализаринкомплексона, 0,002 м раствора  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и ацетона в соотношении 1 : 1 : 1. Раствор доводили водой до метки и перемешивали.

Через 30 мин при помощи спектрометра или фотоколориметра при длине волны 610—620 нм измеряли светопоглощение относительно пробы, содержащей все реактивы, кроме фтора. Значение содержания фтора находили по калибровочному графику, полученному на основе данных анализа стандартных растворов, подвергнутых микродиффузионному выделению. Результаты определений сведены в табл. 1.

Таблица 1. Содержание фтора в сланце-кукерсите и его золах  
Table 1. Fluorine Content for Kukersite Oil Shale and its Ashes (g/t and wt. %)

Проба	F	
	г/т	%
Сланец	440	0,044
Шлак	340	0,034
Зола:		
пароперегревателя	790	0,08
циклона	890	0,09
полей электрофильтров:		
I	1010	0,1
II	1630	0,16
III	1740	0,17
IV	1730	0,17
дымовой трубы	1370	0,14

## Обсуждение результатов

Анализ полученных данных дает основание для вывода о том, что, проходя по тракту золоудаления котельных агрегатов, летучая сланцевая зола обогащается фтором. Ранее аналогичная закономерность была установлена для хлора и брома [1]. Галогены, выносимые из высокотемпературной окислительной зоны топки в газообразном состоянии, охлаждаясь, образуют с другими элементами, пребывающими в газообразном состоянии, простые и комплексные галогенидные соединения, которые особенно вероятны для фтора, поскольку фторид-ион является прекрасным лигандом. Образующиеся соединения конденсируются на поверхности частиц летучей золы, обогащая ее ионами металлов и галогенов. Галогенидные соединения большинства элементов имеют высокую растворимость, особенно фториды. Изучив элиминирование ряда микроэлементов (Zn, Pb, Ni, Co, Mo, Cu), мы установили, что в нейтральной среде они легко переходят в водную фазу. Поэтому вероятность их пребывания в форме галогенидов велика.

Значительные объемы количественных данных по галогенам сделали возможным расчет ряда величин, которые позволяют охарактеризовать эти элементы в изучаемых объектах.

Поскольку минеральная часть продуктов сжигания сланца тем или иным образом попадает в окружающую среду, то большой интерес представляет

Таблица 2. Коэффициенты обогащения фтором, хлором и бромом сланца-кукерсита и различных видов его золы

Table 2. F, Cl and Br Enrichment Factors for Oil Shale Mineral Matter

Проба	F			Cl			Br		
	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_1$	$K_2$	$K_3$
Сланец-кукерсит	0,7	2,2	-	10,3	18,5	-	41,7	25,0	-
Зола:									
топки	0,53	1,7	0,78	1,8	3,3	0,2	10,0	6,0	92
пароперегре- вателя	1,2	4,0	1,8	3,1	5,6	0,3	11,7	7,0	0,3
циклона	1,4	4,5	2,0	9,8	17,6	0,9	56,2	33,8	1,4
полей электро- фильтров:									
I	1,6	5,1	2,3	10,9	19,6	1,1	93,7	56,2	2,2
II	2,5	8,2	3,7	23,6	42,5	2,3	225	135	5,4
III	2,7	8,7	4,0	25,2	45,4	2,5	267	160	6,4
IV	2,7	8,6	4,0	28	50,4	2,7	317	190	7,6
дымовой трубы	2,2	6,9	3,2	42	76	4,1	285	171	6,9

определение коэффициентов обогащения, то есть поэлементное количественное сравнение для сланца, шлака и летучей золы с соответствующими кларками элементов для земной коры ( $K_1$ ), почвы ( $K_2$ ) и сланца ( $K_3$ ). По фтору расчеты сделаны на основе данных настоящей работы, а по хлору и бромю — на основе данных предыдущей работы [1]. Исползованные нами значения кларков F, Cl, и Br в земной коре и почве равны соответственно 640, 180, 2,4 и 200, 100, 2,4 г/т [9].

Коэффициенты обогащения приведены в табл. 2. У фтора они наименьшие у брома — наибольшие. Это связано как с концентрациями этих элементов в исходном сланце, так и с их физическими и химическими свойствами. Коэффициенты обогащения брома настолько велики, что летучую золу можно считать его носителем и учитывать эти показатели при изучении как круговорота брома в природе, так и его влияния (наряду с хлоридами [10]) на интенсивность процессов коррозии в котельных агрегатах, работающих на сланцах.

С использованием формулы Спирмена рассчитаны коэффициенты ранговой корреляции ( $r$ ), содержаний в сланце и различных видах сланцевой золы фтора, хлора и брома с содержанием определенных там ранее 48 других элементов. Для фтора значения  $r$ , приведены на рисунке, для хлора и брома — в табл. 3. Для всех трех галогенов значения по отношению к одному и тому же элементу характеризуются одинаковыми закономерностями. Коэффициенты ранговой корреляции имеют как положительные, так и отрицательные значения. Большинство элементов, которые не возгоняются в высокотемпературной окислительной зоне и в твердой фазе — чаще всего в виде оксидов — переносятся с частицами летучей золы, имеют отрицательные значения  $r$ , близкие к нулю.

Ориентировочные расчеты количеств, поступающих в различные объекты окружающей среды (табл. 4), были осуществлены нами на основе данных о количестве горючего сланца, сжигаемого за год (22 млн. т), его зольности (50 %), баланса шлака и летучей золы и процентного содержания в них галогенов.

Рассмотрим баланс различных видов золы, образующихся при сжигании горючих сланцев, несколько подробнее.

Шлак, удаляемый из топок, поступает в золоотвалы, которые превращают значительные территории в техногенные объекты. Мокрое золоудаление обуславливает резкое повышение щелочности раствора, которая, в свою очередь, способствует элиминированию амфотерных элементов и их дальнейшему проникновению в почву и воду.

Золу циклонов используют в Эстонии для нейтрализации кислых почв. Процесс известкования почв хорошо изучен, разработаны его нормы [11]. Для циклонной золы дополнительно рассчитаны данные о поступлении галогенов в почву (грамм на гектар, грамм на тонну — табл. 4 и процент поступления) с учетом нормы известкования, которая составляет 7,2 т золы на 1 га площади. Относительные количества галогенов, поступающие в почву с золой известкования, малы и составляют для F 1 %, для Cl 4 % и для Br 14 % от соответствующих кларковых величин.

Зола электрофильтров используется при производстве строительных материалов.

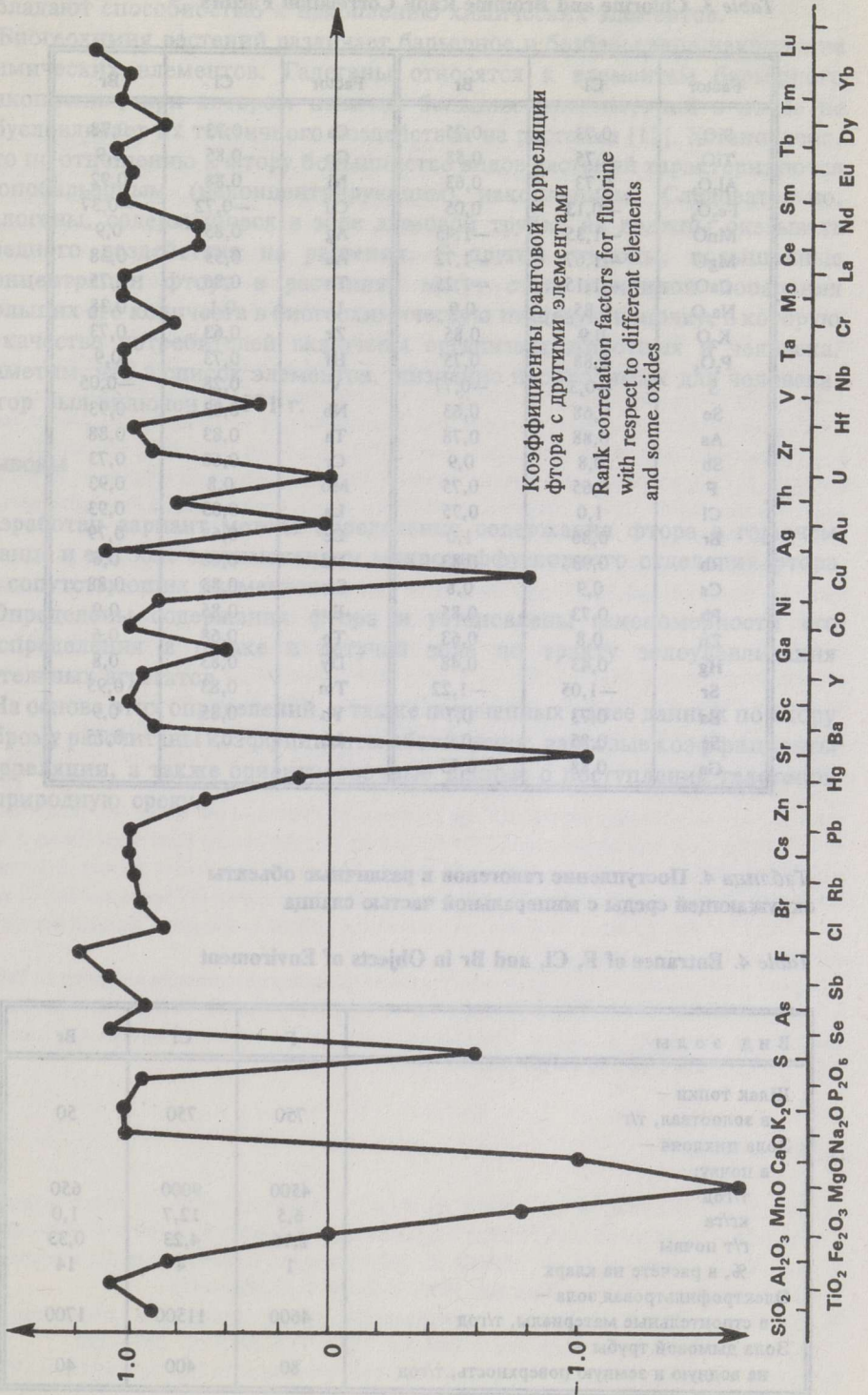


Таблица 3. Коэффициенты ранговой корреляции  
для хлора и брома

Table 3. Chlorine and Bromine Rank Correlation Factors

Factor	Cl	Br	Factor	Cl	Br
SiO <sub>2</sub>	0,73	0,75	Ca	0,73	0,78
TiO <sub>2</sub>	0,75	0,58	Co	0,85	0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73	0,63	Ni	0,88	0,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,13	0,05	Cu	-0,72	-0,37
MnO	-1,35	-1,45	Ag	0,85	0,9
MgO	-1,67	-1,72	Au	0,55	0,38
CaO	-1,15	-1,25	Th	0,86	0,75
Na <sub>2</sub> O	0,85	0,9	U	0,1	0,38
K <sub>2</sub> O	0,9	0,85	Zr	0,63	0,73
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	0,75	Hf	0,73	0,9
S	-0,3	-0,77	V	0,28	-0,05
Se	0,68	0,63	Nb	0,83	0,93
As	0,88	0,78	Ta	0,83	0,88
Sb	0,8	0,9	Cr	0,68	0,73
F	0,65	0,75	Mo	0,8	0,93
Cl	1,0	0,75	La	0,83	0,93
Br	0,86	1,0	Ce	0,68	0,79
Rb	0,93	0,83	Nd	0,68	0,6
Cs	0,9	0,8	Sm	0,83	0,88
Pb	0,73	0,85	Eu	0,85	0,9
Zn	0,8	0,63	Tb	0,68	0,6
Hg	0,43	0,48	Dy	0,83	0,8
Sr	-1,05	-1,22	Tm	0,83	0,93
Ba	0,73	0,7	Yb	0,85	0,9
Sc	0,85	0,9	Lu	0,7	0,75
Ga	0,88	0,75			

Таблица 4. Поступление галогенов в различные объекты  
окружающей среды с минеральной частью сланца

Table 4. Entrance of F, Cl, and Br in Objects of Enviroment

Вид золы	F	Cl	Br
Шлак топки — в золоотвал, т/г	750	750	50
Зола циклона — в почву:			
т/год	4500	9000	650
кг/га	6,5	12,7	1,0
г/т почвы	2,16	4,23	0,33
%, в расчёте на кларк	1	4	14
Электрофильтровая зола — в строительные материалы, т/год	4600	11500	1700
Зола дымовой трубы — на водную и земную поверхность, т/год	80	400	40

Зола дымовой трубы выбрасывается на высоту 150—250 м и оседает на водную и земную поверхность, в том числе и на растения, которые обладают способностью к накоплению химических элементов.

Биогеохимия растений различает барьерное и безбарьерное накопление химических элементов. Галогены относятся к элементам барьерного накопления, при котором наличие больших концентраций в почве не обуславливает их токсичного воздействия на растения [12]. Установлено, что по отношению к фтору большинство видов растений характеризуются фоновым (неконцентрирующим) накоплением. Следовательно, галогены, содержащиеся в золе дымовой трубы, не должны оказывать вредного воздействия на растения. С другой стороны, повышенные концентрации фтора в растениях могут стать причиной попадания больших его количеств в биогеохимическую пищевую цепочку, в которую в качестве потребителей включены организмы животных и человека. Заметим, что в список элементов, жизненно необходимых для человека, фтор был включен в 1971 г.

## Выводы

Разработан вариант метода определения содержания фтора в горючем сланце и его золе с применением микродиффузионного отделения фтора от сопутствующих элементов.

Определены содержания фтора и установлены закономерности его распределения в шлаке и летучей золе по тракту золоулавливания котельных агрегатов.

На основе этих определений, а также полученных ранее данных по хлору и бромю рассчитаны коэффициенты обогащения, ранговые коэффициенты корреляции, а также ориентировочные данные о поступлении галогенов в природную среду.

L. PETS, J. GROSSE

## FLUORINE IN MINERAL MATTER OF ESTONIAN OIL SHALE COMBUSTION PRODUCTS

### Summary

One of the authors of the present paper has elaborated a simple procedure for separation of fluorine from oil shale and its ashes using the microdiffusion method. The final diffusate solutions were analysed for fluorine photometrically using a suitable colorimetric reagent.

In this paper, the successful application of this technique and the obtained data on fluorine determination are presented.

In platinum melting-pot, ca. 300 mg of a sample was mixed with ca 3.6 g of the mixture of  $\text{KNaCO}_3$  and  $\text{ZnO}$  (5 : 1) and melted down (900 °C, 30 min). The melt was washed with hot water into a 100 ml flash and the leachate with the unsolved residue was boiled for 2 to 3 min. After cooling the contents was poured into a 50 ml volumetric flask and diluted with water to the mark. After intensive mixing the solution was let standing overnight.

From this solution an aliquot (not more than 8 ml containing  $< 25 \mu\text{g F}$ ) was placed on a polystyrene Petri dish. After neutralization with  $\text{HCl}$  (1 : 1) ca 1.5 g  $\text{KCl}$ , 1.0 ml of saturated  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  solution and 1.0 ml of saturated dimethylchlorosilane solution in 96% ethanol were added. After mixing the solution was covered with another Petri dish coated inside with  $\text{NaOH}$ .

The covered dish was placed on water bath ( $t=60$  °C) for 90 min. After this the cover was carefully taken off and  $\text{NaOH}$  was transferred into a 50 ml volumetric flask with distilled water. Then 2 ml of acetate buffer and 5.0 ml of cerium-alizarincomplexone solution were added. The latter was prepared before analysis by mixing stock solutions of 0.0022 M alizarincomplexone, 0.002 M  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  and acetone (1 : 1 : 1). The flask was filled to the mark with distilled water and thoroughly mixed. After 30 min the absorbance at 610-620 nm was measured against the solution containing all reagents except fluorine. Fluorine content was calculated using calibration curves of standard solutions after microdiffusion.

The results of fluorine determination in oil shale and ash samples are given in Table 1. They indicate that ashes passing through the ash precipitation system of the boiler will be enriched with fluorine as it was already stated for Cl and Br [1]. As can be seen from Table 2 the enrichment factors for Br are especially large. The rank correlation factors ( $r_r$ ) were calculated according to Spearman formula; the data for F are shown in Figure and for Cl and Br in Table 3. For all these halogens the values of  $r_r$  related to the same element are quite similar.

Approximate quantities of halogens entering the surrounding environment are given in Table 4. As cyclone ashes are used for chalking our soils, these quantities of halogens introduced into soil are also given in Table 4. The elements enter the food chain of animals and man. In 1971 fluorine was listed as a vital element for man.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пец Л. И., Ваганов П. А., Кнот И. и др. Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 4. С. 379—390.
2. Пец Л. И., Ваганов П. А., Шнир К. Лантаноиды в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Там же. 1986. Т. 3. № 4. С. 419—425.
3. Пец Л. И., Отт Р. Э. Ртуть в минеральной части продуктов сжигания и переработки сланца-кукерсита // Там же. 1989. Т. 6. № 3. С. 287—290.
4. Пец Л. И., Миллер А. Д. Рений в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Тр. Таллинн. политех. ин-та. 1989. С. 93—95.



5. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. - Л., 1983.
6. Шнирт М. Я., Клер В. Р., Перциков И. З. Неорганические компоненты твердых топлив. - М., 1990.
7. Гроссе Ю. И. Способ микродиффузионного выделения фтора из водных растворов. А. С. № 1448274, кл. G01N31/32, 1988.
8. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Методы определения неметаллов. - М., 1977.
9. Овчинников Л. Н. Прикладная геохимия. - М., 1990.
10. Отс А. А. Коррозия и износ поверхностей нагрева котлов. - М., 1987.
11. Turbas E., Lauk E. Lujjamisalase uurimistöö tulemustest ja soovitud korduslujjamiseks. - Tallinn, 1982.
12. Ковалевский А. Л. Биогеохимия растений. - Новосибирск, 1991.

YA. E. YEDOVICH, M.P. KETRIS

Таллинский технический университет  
Эстония  
Институт минералогии, геохимии и  
кристаллохимии редких элементов  
г. Москва, Россия

Представил И. Эпик  
Поступила в редакцию  
15.11.92

Tallinn Technical University  
Estonia  
Institute of Mineralogy, Geochemistry  
and Crystal Chemistry of Rare Elements  
Moscow, Russia

Presented by I. Öpik  
Received November 15, 1992