Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН
Институт углехимии и химического материаловедения, г. Кемерово

Распределение полициклических ароматических углеводородов в углях Кузнецкого угольного бассейна

Докладчик: Журавлева Екатерина Владимировна,
аспирант ФИЦ УУХ СО РАН

XXX Международный научный симпозиум «Неделя Горняка – 2022»
НИТУ «МИСиС», г. Москва, 01-04 февраля 2022 г.

Актуальность

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к веществам I класса опасности.

ПАУ входят в состав органической массы углей, которая частично состоит из фрагментов молекул данных веществ. Концентрация и распределение индивидуальных ПАУ в углях зависит от типа исходного органического вещества, а также температуры и давления в процессе углефикации.

Загрязнение данными соединениями вблизи крупных промышленных центров особенно сильное, а с помощью атмосферных фронтов и осадков переносится в другие районы. Таким образом, очевиден большой вклад *антропогенного фактора* в проблему загрязнения окружающей среды ПАУ. При этом большинство из них облагают канцерогенным, мутагенным, тератогенным и биостимуляторным воздействием на организм.

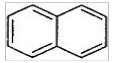
Мониторинг ПАУ в объектах окружающей среды является крайне актуальной задачей, требующей эффективной и, в то же время, доступной методики качественного и количественного определения этих экотоксикантов.

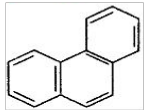
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Департамента образования и науки Кемеровской области в рамках научного проекта № 20-45-420020/20.

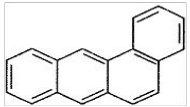
Источниками пылегазового распространения ПАУ является попадание частиц угля в атмосферу в результате:

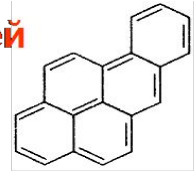
- добычи;
- транспортировки;
- переработки;
- сжигания.

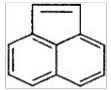
Структурные формулы приоритетных загрязнителей группы ПАУ

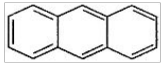

нафталин

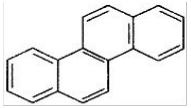

фенантрен

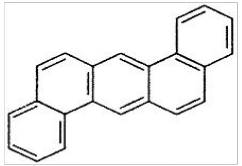

бенз(а)антрацен

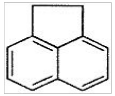

бенз(а)пирен

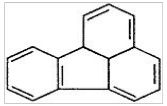

аценафтилен

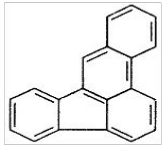

антрацен

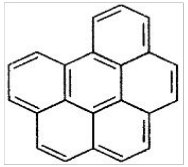

хризен

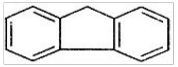

дибенз(а,h)антрацен

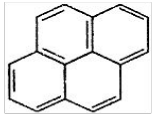

аценафтен

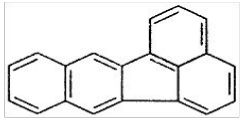

флуорантен

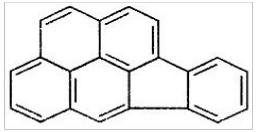

бенз(b)флуорантен


бенз(g,h,i)перилен


флуорен


пирен


бенз(k)флуорантен


индено(1,2,3-cd)пирен

НОРМИРОВАНИЕ ПАУ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В Российской Федерации установлены предельно-допустимые концентрации (ПДК) бенз(а)пирена практически для всех объектов окружающей среды:

- атмосферный воздух – 0,1 мкг/100м^3,
- воздух рабочей зоны – 0,15 мкг/м^3,
- почва – 0,02 мг/кг,
- поверхностные воды – 5 нг/дм^3,
- донные отложения – 0,02 мг/кг.

Для нафталина:

- атмосферный воздух - 0,007 мг/м^3;
- воздух рабочей зоны - 20 мг/м^3;
- водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 0,01 мг/л;
- водные объекты, имеющих рыбо-хозяйственное значение - 0,004 мг/л.

Данные о происхождении исследуемых углей

N п/п	Марка угля	Происхождение
1	Бурый (Б)	Разрез Кайчайкский
2	Длиннопламенный (Д)	Талдинское месторождение
3	Газовый (Г)	Шахта им. С.М. Кирова
4	Жирный (Ж)	Шахта Костромовская
5	Коксовый (К)	ООО "Участок Коксовый"
6	Коксовый слабоспекающийся (КС)	ООО "Участок Коксовый"
7	Отягощенный спекающийся (ОС)	Разрез Томусинский
8	Слабоспекающийся (СС)	Разрез Бачатский
9	Тощий (Т)	Разрез Бунгурский
10	Антрацит (А)	Разрез Бунгурский

Таблица 2 – Технические характеристики исходных образцов углей

Месторождение	Код образца угля	Технический анализ, %				Элементный анализ, % на daf			Атомное соотношение		Пластометрия, мм: Пластометрическая усадка – X, толщина пластического слоя - Y	Показатель отражения витринита $R_{0,r}$, %
		W^a	A^a	V^{daf}	$S^d_{t\ общ}$	C	H	(O+N +S)	H/C	O/C		
Разрез Кайчайкский	27 (Б)	10,3	10,6	48,5	0,3	-	-	-	-	-	-	0,39
Разрез Заречный Талдинское месторожд.	73 (Д)	5,4	14,0	38,2	0,6	80,1	5,5	14,4	0,82	0,13	-	0,60
Шахта им. С.М. Кирова	41 (Г)	3,3	16,4	41,2	0,3	83,0	5,8	11,2	0,84	0,10	48 /14	0,78
Шахта Костромовская	1 (Ж)	1,8	12,6	40,1	0,7	85,3	6,1	8,6	0,86	0,08	32 / 21	0,83
ООО "Участок Коксовый"	17 (К)	1,0	4,7	20,8	0,4	89,3	5,0	5,7	0,67	0,05	27 / 11	1,37
ООО "Участок Коксовый"	18 (КС)	1,4	5,5	18,7	0,4	88,8	4,6	6,6	0,62	0,06	7 / 5	1,31
Разрез Томусинский	34 (ОС)	0,7	15,2	22,6	0,9	90,3	5,2	4,5	0,69	0,04	43 / 5	1,40
Разрез Бачатский	45 (СС)	1,9	6,0	19,5	0,6	87,5	4,5	8,0	0,62	0,07	-	1,25
Разрез Бунгурский	32 (Т)	1,6	10,5	9,6	0,3	90,7	3,2	6,1	0,42	0,05	-	2,11
Разрез Бунгурский	33 (А)	0,5	15,0	8,0	0,2	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 3 - Петрографический состав образцов углей марок Д, ОС, СС, Т, А

Показатель	Заявленная марка угля				
	Д	ОС	СС	Т	А
Мацеральный состав угля, %					
- витринит, V_t	69	56	45	6	5
- семивитринит, S_v	6	13	19	2	3
- инертинит, I	25	31	36	92	92
Сумма фюзинитовых компонентов, ΣОК, %	29	40	49	93	94
Показатель отражения витринита $R_{o,r,}$ %	0,595	1,390	1,247	2,105	2,246

Измельчение исследуемых образцов углей на 4 класса крупности:
- 0,04 мм; (- 0,063 мм + 0,04) мм; (- 0,1 мм + 0,063) мм; (- 0,2 мм + 0,1) мм

Содержание ПАУ в углях разных марок

Максимальные содержания ∑14 ПАУ:

уголь марки А - 224,3 мг/кг;

уголь марки КС - 201,9 мг/кг;

уголь марки Т - 197,8 мг/кг.

Минимальное содержание ∑14 ПАУ-

уголь марки Б (3,5 мг/кг).

Содержание **превалирующих** соединений:

уголь марки КС – фенантрен 43,2 мг/кг

уголь марки Т – бенз(а)пирен 85,7 мг/кг

уголь марки А – бенз(а)пирен 103,1 мг/кг

Максимальное содержание **нафталина** (уголь марки Г):

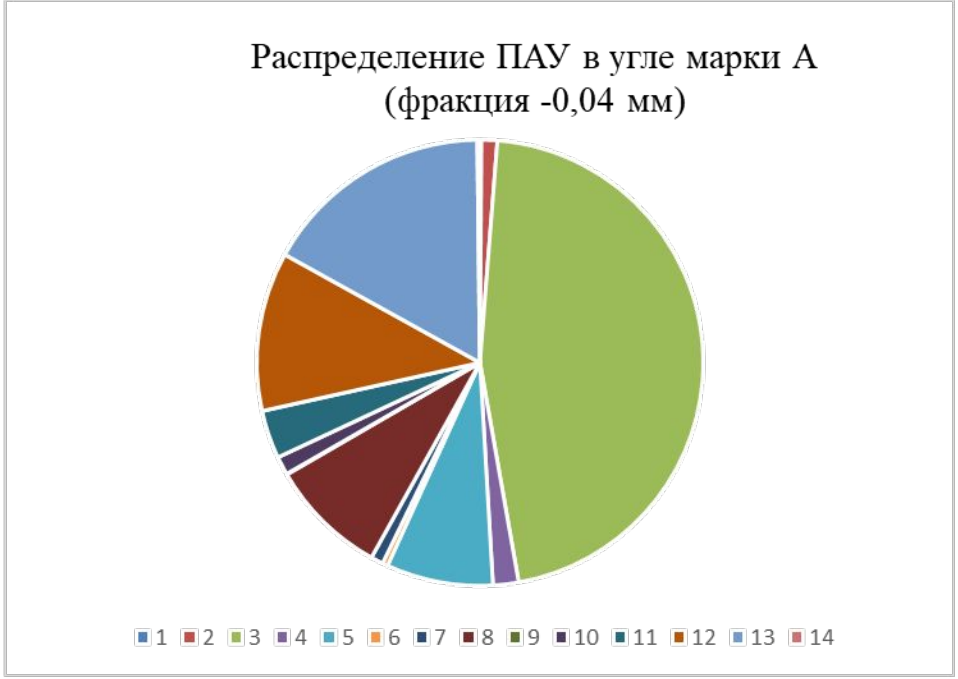
от 24,4 мг/кг для фракции (-0,2+0,1) мм

до 112,1 мг/кг для фракции (-0,04) мм.

Максимальное содержание **флуорантена** (уголь марки Д):

от 3,5 до 8,8 мг/кг в зависимости от класса крупности

1 – нафталин; 2 – бенз(k)флуорантен; 3 – бенз(a)пирен; 4 – дибенз(a,h)антрацен; 5 – бенз(g,h,i)перилен; 6 – аценафтен; 7 – флуорен; 8 – фенантрен; 9 – антрацен; 10 – флуорантен; 11 – пирен; 12 - бенз(a)антрацен; 13 – хризен; 14 – бенз(b)флуорантен.



1 – нафталин; 2 – бенз(k)флуорантен; 3 – бенз(a)пирен; 4 – дибенз(a,h)антрацен; 5 – бенз(g,h,i)перилен; 6 – аценафтен; 7 – флуорен; 8 – фенантрен; 9 – антрацен; 10 – флуорантен; 11 – пирен; 12 - бенз(a)антрацен; 13 – хризен; 14 – бенз(b)флуорантен.

Пыль каменного угля, образующаяся на предприятии по перевалке угля

№ образца	Распределение частиц по размерам, %		
	0 - 2 мкм	2 - 10 мкм	10 - 50 мкм
1	5,93	22,13	62,11
2	4,28	22,22	66,68
3	5,11	25,04	65,86
4	4,84	26,04	66,68
5	6,40	25,62	64,03
6	8,10	26,85	60,10

Содержание частиц, наиболее опасных с точки зрения загрязнения воздуха (PM10 и PM2,5), составляет в представленных образцах более 30 %.

Определение концентрации ПАУ в пыли каменного угля, образующейся на предприятии по перевалке угля

N п/п	Соединения класса ПАУ	Содержание ПАУ, мг/кг					
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
1	нафталин	20,83	22,44	35,01	26,55	27,21	12,42
2	аценафтен	0,45	0,67	0,97	1,53	0,54	0,35
3	флуорен	2,47	2,63	4,73	2,58	2,73	1,63
4	фенантрен	8,84	8,24	22,56	15,70	13,50	7,00
5	антрацен	1,53	1,55	2,96	2,53	2,34	1,29
6	флуорантен	4,38	5,27	14,91	7,35	9,27	4,14
7	пирен	3,01	3,10	11,19	7,53	6,75	2,37
8	бенз(а)антрацен	1,79	2,03	5,15	5,29	4,56	2,28
9	хризен	3,93	4,05	7,67	11,08	6,39	3,09
10	бенз(b)флуорантен	0,18	0,25	0,49	0,31	0,40	0,17
11	бенз(k)флуорантен	0,67	0,85	1,77	2,17	1,91	0,93
12	бенз(а)пирен	4,25	6,31	9,66	8,25	8,65	4,52
13	дибенз(a,h)антрацен	0,12	0,14	0,27	0,75	0,39	0,16
14	бенз(g,h,i)перилен	0,77	1,17	2,16	2,58	2,43	1,03
	∑14 ПАУ	53,21	58,69	119,48	94,18	87,04	41,37

Таким образом, установлено, что:

- угли разных марок содержат полициклические ароматические углеводороды и распределение данных соединений отличается в зависимости от марки и крупности угля;
- максимальное суммарное содержание ПАУ характерно для антрацита, минимальное – для бурого угля;
- в углях высокой степени метаморфизма преобладают углеводороды с большой молекулярной массой (5- и 6-ядерные ПАУ);
- пыль каменного угля содержит канцерогенные соединения класса ПАУ (до 35,01 мг/кг нафталина и до 9,66 мг/кг бенз(а)пирена).

Спасибо за Ваше внимание!

Журавлева Екатерина Владимировна
e-mail: katezhurav@yandex.ru
сот.тел. 8-905-071-13-49