

4. **Сборник методик** по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. - Л.: Гидрометиздат, 1987. - 45 с.

5. **Метрoлoгiчнe забeзпeчeння**. Вiдбiр проб промислових викидiв. Iнструкцiя. КНД 211.2.3 063-98. - Киiв, 1989. - 50 с.

© Волкова Т.П., Фалевич В.В., 2008

УДК 550.42:553.93/94

Докт. геол. наук ВОЛКОВА Т.П., магистрант ЦЕЛУЙКО О.В. (Донецкий национальный технический университет)

К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ

Донбасс является одним из основных угольных регионов, где добывается до 80% каменных углей Украины. Угли используются как энергетическое топливо или являются исходным сырьем для получения кокса. Однако, донецкие угли - это высокзольные (до 40% в рядовом угле) органические соединения во многом с большим содержанием пиритной серы (4-10%). Поэтому, перед использованием в технологических процессах рядовые угли должны пройти предварительное обогащение на обогатительных фабриках (ОФ). В результате этого остаются угольные шламы, которые накапливаются в отстойниках, не находят широкого практического применения и являются постоянным источником загрязнения окружающей среды.

На сегодня в 56 отстойниках обогатительных фабрик Украины находится 160 млн.т угольных шламов. Они могут использоваться как дополнительный энергоноситель [1]. Зольность такой массы колеблется в пределах 30-70%, а содержание органического остатка составляет 30-50%. Однако существующие технологии по извлечению углеродсодержащей горючей составляющей не позволяют это сделать в полной мере [2]. Поэтому в условиях дефицита энергоресурсов актуальным является проведение в масштабах угольной отрасли целевых научно-исследовательских работ по созданию новых технологий, сокращающих до минимума потери угольного вещества с отходами. Вовлечение в теплоэнергетическое использование отходов флотации и углеобогащения позволит существенно снизить материальные затраты на производство одной единицы продукции.

На современном этапе развития экономики Украины все большее внимание уделяется вопросам рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды от загрязнения. Это диктуется стремлением промышленных предприятий повысить эффективность производства продукции, снизить или полностью устранить негативное воздействие на природную среду.

Государственная важность изучения отходов определена законами Украины «Об отходах» и «Об охране окружающей среды», Указом президента Украины «О геологическом изучении и порядке использования техногенных месторождений полезных ископаемых Украины», соответствующими постановлениями Кабинета Министров. В Северодонецком химико-металлургическом комбинате установлено, что подшихтовка обогащенных германием зол донецких углей к германиеносным аргиллитам технически возможна и целесообразна. Извлечение элемента составляет 50-60% от ресурсов в угле. Рентабельность может быть повышена за счет расширения перечня извлекаемых элементов, технологически связанных с германием. Такие результаты по комплексному извлечению из золы углей германия, галлия, молибдена, свинца, цинка получены на стендовых установках в Институте горючих ископаемых и Государственном институте редких металлов (Москва). Однако, если в середине 80-х

годов прошлого века общий объем использования отходов составлял 170-190 млн.т и это были преимущественно горнопромышленные отходы (вскрышные породы, шламы углеобогащения и других полезных ископаемых), то на протяжении 90-х годов по сегодняшний день наблюдается стойкая тенденция к снижению объемов использования отходов ежегодно в среднем на 20% в сравнении с предыдущим годом. А между тем породы терриконов угольных шахт, шламы, которые накапливаются в шламохранилищах, имеют множество интересных и полезных свойств, которые должны быть использованы в промышленности.

Известно, что многие химические элементы имеют свойства накапливаться в углистом веществе [3]. В результате обогащения угля в шламохранилищах обогатительных фабрик накапливаются ценные компоненты в таких концентрациях, что возможно их дальнейшее промышленное использование. С целью оценки содержаний рудных элементов в шламах, установления закономерностей их распределения в шламонакопителе, возможности попутного извлечения ценных компонентов и утилизации шламов были отобраны пробы угольного шлама ЦОФ «Чумаковская», расположенной в Пролетарском районе города Донецка. Фабрика обогащает коксующиеся угли шахты «Красноармейская Западная». Зольность входного сырья в среднем составляет 39%, а на выходе обогащенный концентрат имеет зольность 8,5-9,5%. Габаритные размеры отстойника 110,0×27,0×3,3 м. В него по железобетонному желобу поступают шламы, включающие различные промежуточные и конечные продукты обогащения. Зольность шламов 70-78%.

В начале работы была составлена масштабная карта-схема отбора проб. Пробы расположены по профилям на расстоянии 10 м, расстояние между профилями – 5 м. Пробы отбирались методом конверта в соответствии со стандартной методикой. В качестве основного метода анализа использовался полуколичественный спектральный анализ с попеременной просыпкой и фотографированием спектров исследуемой пробы и эталона сравнения. Этот метод широко применяется в аналитической практике по определению элементного состава минерального сырья различных природных и производственных материалов. Всего исследовано 60 проб по шламонакопителю.

Дальнейшая оценка возможности промышленного использования шламов ЦОФ «Чумаковская» проводилась согласно нормативам. Нормативы представляют собой “минимальное содержание элемента, определяющее возможную промышленную значимость товарных энергетических углей” [4] (далее минимальное промышленное содержание).

Полученные данные говорят о том, что угольные шламы ЦОФ «Чумаковская» содержат практически все рудные химические элементы. Их можно классифицировать следующим образом:

- ценные и потенциально ценные - свинец, цинк, молибден, ванадий, германий, галлий, хром, никель;

- токсичные и потенциально токсичные элементы, которые могут образовывать опасные концентрации в атмосфере, водах и почвах, - мышьяк, свинец, бериллий, ванадий, хром, никель, марганец;

- технологически вредные элементы, ухудшающие качество кокса, - мышьяк, хлор;

- технологически полезные элементы, которые катализируют процессы конверсии шламов в жидкое топливо - молибден, никель, кобальт, цинк.

Для промышленности представляет интерес группа ценных и потенциально ценных элементов. Когда их содержание в шламах выше минимального промышленного, появляется возможность извлекать их в качестве полезного ископаемого. Проводя статистическую обработку результатов анализов проб шламов,

отобранных на Чумаковской ЦОФ, установлены превышения средних значений содержаний элементов в осадочных породах и углях для целого ряда элементов, приведенного в таблице 1.

Табл. 1. Среднее содержание микроэлементов, г/т

Элемент	Кларк осадочных пород [5]	В углях [3]	Минимальное промышленное содержание [4]	В шламах ЦОФ «Чумаковская»
Сурьма	1,5	1±0,11	30	26-34
Свинец	17,5	9±0,9	240	20-100
Кадмий	0,25	0,2±0,05	1	10
Ванадий	110	29±1	100	300
Цинк	79	29±2	400	10-100
Молибден	2,1	2,2±0,15	1000	3
Литий	55	14±1	35	10-110

Из таблицы наглядно видно, что содержание элементов-примесей в шламах ЦОФ «Чумаковская» в несколько раз выше содержания этих элементов в углях: Sb - в 30 раз, Pb - в 10 раз, Cd - в 40 раз, V - в 10 раз, Zn - в 3 раза, Mo - в 1,5 раза, Li - в 7 раз. А некоторые элементы превышают кларк содержания в осадочных породах: Sb - в 20 раз, Pb - в 5 раз, Cd - в 40 раз, V - в 3 раза, Zn - в 1,25 раза, Mo - в 1,5 раза, Li - в 2 раза. Из сравнения видно, что содержание некоторых элементов в углях меньше их кларка в осадочных породах. Так, кларк Sb в осадочных породах превышает ее содержание в угле в 1,35 раза, Pb - в 1,76 раза, V - в 3,7 раза, Zn - в 2,5 раза, Li - в 3,7 раза. Кларк Cd равен среднему его содержанию в угле. А молибдена - меньше в осадочных породах в 1,2 раза. Это объясняется тем, что угольное органическое вещество осуществляет барьерную функцию, захватывая элементы-примеси. Они также могут концентрироваться в аутигенных минералах угля: сульфидах, карбонатах, силикатах, фосфатах [3]. В итоге любая добавка аутигенных генетических фракций элементов-примесей к кластогенному неорганическому веществу угля обогащает его золу по сравнению с вмещающими породами. Те элементы, для которых характерно такое обогащение, именуют углефильными. Они имеют следующие свойства:

1) чем выше углефильность данного элемента, тем сильнее он концентрируется в золе углей;

2) углефильные элементы обогащают золы менее зольных углей и их малозольных фракций.

Имеющиеся в повышенном содержании в шламах ЦОФ «Чумаковская» элементы можно выстроить в следующий ряд по углефильности с помощью коэффициента углефильности ($K_{уг}$), который равен отношению среднего содержания элемента в золе угля к кларку в осадочных породах: молибден ($K_{уг}=7$), сурьма и кадмий ($K_{уг}=5$), свинец ($K_{уг}=2,7$), цинк ($K_{уг}=1,8$), ванадий ($K_{уг}=1,4$) и литий ($K_{уг}=1,3$). Можно сделать вывод, что более углефильные элементы накапливаются в золе угля, которая в свою очередь при обогащении переходит в шламы. Поэтому повышенные концентрации в шламах имеют наиболее углефильные элементы.

Вопрос связи содержания элементов-примесей с зольностью углей всегда был в центре внимания, поскольку зольность является важнейшей характеристикой качества угля. Такая связь имеет свои закономерности, хотя они и сложные: содержание примесей с ростом зольности растет в угле, но четко убывает в золе угля [3]. Это может объясняться тем, что химический состав и количество золы отличаются от состава и содержания минеральных примесей в исходном угле. Зола угля является продуктом

сложных химических процессов, происходящих в минеральной части угля при нагревании до 850° [6].

Угли Донецкого бассейна представлены в основном гуммитами. По вещественно-петрографическому составу угли бассейна делятся на две группы. К первой относятся клареновые угли среднего и верхнего карбона, ко второй – кларено-дюреновые угли верхневизейской угленосной толщи. Первая группа сменяет в разрезе вторую довольно резко. Особенности вещественно-петрографического состава обусловили различие многих свойств этих групп [6]. Наиболее резко различия сказываются на низких стадиях метаморфизма. Угли одной степени метаморфизма и одинакового вещественно-петрографического состава нередко значительно отличаются по многим свойствам, так как эти свойства зависят также от генетического типа угля, обусловленного первичными условиями накопления и разложения растительной органики. Типы углей отличаются друг от друга не случайными отклонениями того или иного параметра, а всей совокупностью взаимосвязанных химических и физических особенностей органической массы, минеральных примесей и технологических свойств угля. Установленная связь содержания элементов-примесей с петрографическим составом углей сводится к следующему [3]:

- 1) большинство углефильных элементов приурочено к группе витринита;
- 2) фюзен обычно имеет самые бедные содержания элементов-примесей;
- 3) липоидные битуминозные компоненты угля, как правило, очень бедны элементами-примесями, но иногда могут содержать Li и V;
- 4) большинство элементов-сульфофилов (Zn, Cd, Pb, Sb) часто присутствуют в составе аутигенных сульфидных минералов и микроэлементов;
- 5) другие элементы-примеси в углях в основном входят в состав терригенных минеральных примесей, чаще всего глинистых минералов.

Угольные пласты имеют зоны обогащения редкими элементами вблизи почвы, кровли и внутрипластовых породных прослоев. В этих зонах содержание элементов могут на 1-2 порядка превышать те, что наблюдаются в центральных пачках пласта. Маломощные пласты всегда более богаты примесями, чем мощные.

Основными критериями, определяющими направление эффективного использования угля для различных целей, являются его марка, зольность, сернистость. Предельная зольность углей для большинства направлений использования 25,0-37,5%. Среди донецких углей преобладают угли с повышенной зольностью (15-20%), и почти все угли требуют обогащения. При изучении химического состава золы обычно определяются только порообразующие окислы. От химического состава золы зависит ее плавкость: чем больше отношение алюмосиликатных окислов к основным, тем труднее плавится зола. Соли щелочных и щелочноземельных металлов замедляют ход процесса деструктивной гидрогенезации, а многие редкие элементы, окислы железа, марганца, олова являются хорошими катализаторами [6].

Сернистость весьма важный показатель углей, определяющий возможность использования их для производства металлургического кокса, а также для сжигания на крупных ТЭС. Сернистые соединения, входящие в состав углей, подразделяются на минеральные (пиритные и сульфатные) и органические. Общее количество серы в углях распределяется почти поровну между пиритной и органической серой, а удельное количество сульфатной серы не превышает 10-15% от общей.

Оценка шламов ЦОФ «Чумаковская» и их типичность для Донецкого региона приведена в таблице 2. Она проводилась сравнением значений содержаний элементов в шламонакопителе со средними показателями по области [7].

Табл. 2. Типичность шламов ЦОФ «Чумаковская» для донецких углей

Элемент, г/т	Минимальное промышленное содержание [4]	Содержание элементов в донецких углях [7]	Содержание элементов в углях ПО «Красноармейск-уголь» [7]	Содержание элементов в шламах донецких ОФ [7]	Содержание элементов в шламах ЦОФ «Чумаковская»
1	2	3	4	5	6
Сурьма	30	-	-	-	26-34
Свинец	240	14	13,2	28	20-100
Кадмий	1	-	-	-	10
Ванадий	100	35	41	80	300
Цинк	400	32	55	210	10-100
Молибден	1000	1,54	1,6	1,9	3
Литий	35	35	34,4	76	10-110

Примечание: «-» данные отсутствуют.

Сравнивая данные колонок 3 и 4, можно сказать, что угли ПО «Красноармейскуголь» являются типичными для донецких углей. Отклонение средних значений содержания для большинства элементов невелико (до 1%). Для Zn оно составляет 42%. Количественный состав шламов ЦОФ «Чумаковская» резко отличается от шламов других донецких обогатительных фабрик. И если на ЦОФ «Чумаковская» среди элементов-примесей только Cd (в 10 раз), V (в 3 раза), Li (до 3 раз, в отдельных пробах) и Sb (1,3 раза, в отдельных пробах) превышают минимальное промышленное содержание, то не исключено, что на других ОФ их перечень может оказаться значительно шире. Такие элементы могут рассматриваться как промышленно ценные и извлекаться попутно с углями. Поскольку установлено, что содержания кадмия, ванадия, лития и сурьмы достигают промышленных концентраций, необходимо более детально изучать распределения этих элементов в углях.

Угольный кларк лития составляет 14 ± 1 г/т, а согласно нормативам, содержания Li всего втрое выше кларковых уже могут представлять промышленный интерес. В нашем случае достигается 8-кратное превышение. Литий – умеренно углефильный элемент, связанный в основном с кластогенной золой, что и обуславливает часто наблюдаемую тесную позитивную корреляцию его с величиной зольности углей. Кадмий является геохимическим аналогом цинка, однако он более углефилен. Формы нахождения кадмия изучены слабо, но можно думать, что доминирует сульфидная форма. Ванадий в углях тяготеет к витренам и вообще к гелифицированным компонентам, а в стратиграфическом разрезе пласта отчетливо обогащает контактные зоны. С этим же связано и обогащение им маломощных пластов по сравнению с мощными. Все более высокие содержания относятся только к угольным включениям, а не к угольным пластам. Вместе с тем по отдельным месторождениям и угольным бассейнам обнаруживается сильная дисперсия содержания ванадия, что связано с неравномерным распределением пород основного состава.

Важнейшей экологической задачей для Донецкой области является уменьшение количества накопленных отходов, что возможно за счет сокращения их образования и увеличения степени использования. Уровень использования отходов углеобогащения крайне низок (например, подсыпка дамб шламонакопителей). В последние годы заметный подъем утилизации шламов связан с оживлением строительного и дорожно-строительного производства. Сложившаяся ситуация в сфере обращения с отходами в Донецкой области, в настоящее время неблагоприятна в экологическом плане. Таким образом, основной задачей в этой сфере является создание необходимых мощностей по утилизации и обезвреживанию опасных отходов, а также систем экологически безопасного их удаления. Создание технологий попутного извлечения из углей ценных

компонентов обеспечит повышение эффективности использования твердых отходов добычи и переработки угля. В свою очередь, это будет способствовать решению проблемы отходов угольной промышленности и углеобогащения.

Библиографический список

1. Лобанов А.В., Иванова Е.В., Пейчев И.Д., Шифрин С.И., Черненко А.К. Установка для сушки отходов флотации, извлекаемых из илонакопителей // Уголь Украины. - 1996. - №12. - С. 32-34.
2. Жаров Ю.Н., Новикова Н.Н., Клер В.Р. О стабильности состава отходов обогащения угля // Уголь. - 1990. - №12. - С. 56-57.
3. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. - Екатеринбург: УрОРАН, 2005. - 655 с.
4. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России. Справочник / Ю.Н. Жаров, Е.С.Мейтов, И.Г. Шарова и др. - М: Недра, 1996. - 239 с.
5. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. - 1962. - № 7. - С. 555-571.
6. Методика разведки угольных месторождений Донецкого бассейна / Ю.В. Буцик, М.Л.Левенштейн и др. - М.: Недра, 1972. - 340 с.
7. Справочник по содержанию малых элементов в товарной продукции угледобывающих и углеобогащающих предприятий Донецкого бассейна – Днепропетровск, 1994. - 187 с.

© Волкова Т.П., Целуйко О.В., 2008

УДК 556.314

Канд. геол.-мин. наук ВЫБОРОВ С.Г., студ. РУДЧЕНКО Е.А. (Донецкий национальный технический университет)

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА АНТРОПОГЕННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ

Водная среда является важной частью биосферы, обеспечивающей многочисленные обменные, физико-химические, биохимические процессы. Развитие гидросферы протекает во взаимосвязи и взаимодействии с контактирующими компонентами биосферы: атмосферой, литосферой и собственно биосферой – живым веществом планеты. Зародившись в недрах земли, вода проделала огромный путь и значительную работу, преобразовав с течением геологической истории Землю. Накопленный в настоящее время опыт позволяет утверждать о большой роли водных растворов в процессах магматической дифференциации вещества земной коры. Не вызывает сомнения у большинства геологов ведущая роль воды при формировании гранитоидов и месторождений полезных ископаемых, связанных с ними [1-3]. При непосредственном участии водных растворов происходят метаморфические процессы и формирование осадочных толщ. Вода является основным компонентом живых организмов, она регулирует все биохимические процессы, обеспечивающие их жизнедеятельность. Наконец, вода вовлечена в антропогенный оборот, участвует в производственной, бытовой, культурной и прочей деятельности людей.

В результате всех векторов взаимодействия, направления которых постоянно меняются под влиянием различных факторов, формируется тот тип и гидрогеохимический состав вод, который отвечает сложившимся переменчивым внешним условиям в конкретном месте и в конкретное время. Есть два аспекта, определяющих гидрогеохимические параметры воды. Во-первых, вся система взаимодействий, определяющих состав вод, стремится к равновесию. Во-вторых, параметры этой системы, то есть условия, определяющие равновесие, постоянно