

УДК 553.042:628.39.504.5

А.П. Дмитриев, М.Г. Зильбершмидт, М.Я. Шпирт
**ВЫСОКОСЕРНИСТЫЕ ОТХОДЫ ДОБЫЧИ
И ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ КАК ИСТОЧНИК
МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ И ПРИЧИНА
ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ***

НГ-2006 Семинар № 4

Образование минеральных отходов является сопутствующим процессом добычи и обогащения твердых горючих ископаемых. Для различных горно-геологических условий и технологий ведения горных работ их объем в среднем варьирует от 23 % до 80 % от общего объема добываемой горной массы.

Твердые минеральные отходы находятся в техногенных образованиях (отвалах и хвостохранилищах), которые занимают определенную территорию.

Породы, идущие в отвалы, образуются за счет проходки горных выработок, их ремонта и восстановления, они складируются вблизи стволов шахт в виде терриконов высотой до 60-80 м, отвалов хребтовидной формы, а также плоских отвалов.

В техногенных образованиях находятся в основном сопутствующие и вмещающие породы, которые могут быть представлены аргиллитами, алевролитами, известняком с некоторым количеством углеродсодержащего компонента. Содержание последнего обычно варьирует в диапазоне 6

– 20 %.

Минеральный состав отходов добычи и обогащения углей (углеотходов) обусловлен совокупностью биологических, химических и физических процессов, которые привели к формированию (образованию и седimentации) в конкретных условиях угольных и минеральных компонентов.

В зависимости от генетических особенностей месторождения состав минерального вещества, образующего эти отходы способен изменяться, что в значительной мере определяет их экологическую опасность для окружающей среды.

В России значительная часть запасов углей относится к категории высокосернистых (Восточный Донбасс, Кизеловский и Подмосковный и др. угольные бассейны), причем, они расположены в центральных индустриально развитых районах России. В связи с этим, на их территории, где проживает примерно 15 млн. человек, размещены около 150 крупных техногенных образований (терриконов, шламохранилищ) в которых содержится более 400 млн. тонн угле содержащих минеральных отходов,

*Работа выполнялась при поддержке РФФИ (грант 05-05-64807а).

оказывающих негативное влияние на окружающую среду на площади в десятки раз превышающей площадь непосредственно их скоплений.

Во многих породных отвалах содержится до 20 % органического вещества, поэтому они имеют тенденцию к самовозгоранию. Наиболее благоприятные условия для самовозгорания создаются на терриконах, хребтовых отвалах и плоских отвалах с отсыпкой под откос. При возгорании углеотходов из отвала ежесуточно выделяются в атмосферу тысячи тонн оксида углерода, сотни тонн оксида и диоксида серы и сероводорода, десятки тонн оксидов азота, образуется много золы.

Согласно усредненным данным в техногенном минеральном веществе преобладают глинистые породы и высокозольные угольно-минеральные сростки. Глинистые породы представлены в основном аргиллитом и углистым аргиллитом.

Глинистые минералы представлены гидрослюдами и каолинитом, входящими преимущественно в состав глинистых и углисто-глинистых пород и частично в состав алевролитов и песчаников.

Следует заметить, что целый ряд горных пород, слагающих углеотходы, имеют промышленную полезность.

Например, пески и их литифицированные аналоги часто составляют от 20 до 80 % объема вмещающих и отвальных пород, т.е. около 0,5 млрд. м³ могут рассматриваться как сырье для производства строительных материалов и керамики. Однако преобладают в них мелко- и среднезернистые загрязненные разности, для получения из которых товарной продукции необходимы дополнительные операции. Как полезные ископаемые, пред-

ставляют интерес галечники и грубо-зернистые пески, которые можно сразу использовать в качестве наполнителей для бетона, и чистые кварцевые безжелезистые пески - как стекольное сырье.

Значительную потенциальную пользу имеют глинистые породы. Глины каолинитового состава известны на месторождениях всех генетических типов, однако наибольший промышленный интерес представляют платформенные угленосные формации, содержащие мощные угольные пласты. Они широко развиты в Подмосковном, Канско-Ачинском и некоторых других бассейнах, где оценены их промышленные запасы.

Особый интерес в качестве сырья для промышленности оgneупоров представляют уплотненные глины, стоимость которых как оgneупоров выше стоимости угля.

Карбонатные породы в угленосных формациях распространены на Восточном Донбассе, Подмосковном, Кизеловском и некоторых других угленосных бассейнах, составляя в отдельных случаях до 50 % разреза.

Содержание серы в углеотходах, также, как и в углях, варьирует в диапазоне 0,5-6,3 %. Причем, обычно до 60-70 % от ее общего количества представляют дисульфиды железа (пирит, марказит).

При обогащении углей технически возможно попутно извлекать серу в виде углистого колчедана. Так ранее в Подмосковном угольном бассейне ежегодно складировалось до 450 тыс. т пирита, который до сих пор находится в техногенных образованиях.

Серосодержащие углеотходы Подмосковного бассейна, в течение нескольких десятилетий складируемые на территории Тульской, Рязанской, Калужской и др. областей, в техно-

Таблица 1

Некоторые характеристики углесодержащего минерального вещества техногенных образований предприятий Подмосковного угольного бассейна

Параметр	Диапазон изменения, %		
	Террикон ш. «Васильевская»	Террикон ш. «Бельковская»	Хвостохранилище ОФ «Кимовская»
C ^a _t	9 – 25.3	13.4 – 18.8	2.1 – 46.0
A ^a	55.1 – 81.6	67 – 73	29.2 – 85.0
S ^a _t	1 – 8.9	1.17 – 4.3	0.4 – 2.8
S _{MeS}	0.6 – 7.1	0.70 – 3.4	0.2 – 2.2
S _{SO4}	0.15 – 0.8	0.17 – 0.4	0.05 – 0.3
S _o	0.05 – 0.14	0.03 – 0.2	0.04 – 0.1

Таблица 2

Сравнение ПДК химических веществ с концентрациями элементов в углях шахты «Васильевская»

Элемент	ПДК (г/т)	Среднее значение (г/т)	Максимальное значение (г/т)
Кобальт	13	31,5	50
Хром	90	193	500
Ванадий	150	89	200
Свинец	30	32,5	70
Марганец	1500	315	500
Медь	25	115	200
Цинк	68	168	300
Никель	30	143	300
Мышьяк	2	18	36
Сурьма	4,5	0,96	14
Олово	4,5	4,9	26
Кадмий	0,1 мг/л	0,82	1,9

генном образовании представляют собой многофазную систему, в которой в качестве твердой фазы первоначально присутствует твердое минеральное вещество угля, а также, вмещающие и сопутствующие горные породы, слагающие месторождения бурых углей. Выполненные ранее исследования [1] показали, что органическая составляющая угля содержит национальное бассейна представлена малоупорядоченным углеродным веществом с содержанием углерода C ~ 20 % в качестве минеральных приме-

ней в углях содержатся кварц, пирит, каолинит. Сера в углях находится в различных формах: сульфидная, сульфатная, органическая, элементная, причем первая из них составляет до 60-70 % общего количества серы.

Выполненные на основании результатов технического анализа расчеты показывают, что содержание углеродной составляющей в них соответствует энергетическому потенциальному достаточному для термической переработки угля без дополнительного подвода тепла.

Химический анализ состава углеотходов Подмосковного бассейна показал, что среднее содержание оксидов кремния составляет ~ 40 %, концентрация оксидов алюминия ~ 19 %, содержание соединений кальция и магния в пересчете на оксид ~ 2 % и ~ 1,8 % соответственно и концентрация Fe_2O_3 ~ 11 %.

К настоящему времени сформировались следующие направления использования твердых минеральных отходов добычи и обогащения углей:

1. Рекультивация ландшафтов, планировка территорий, отсыпка дорог, дамб и т. д.; Реализация этого экономически выгодного направления утилизации отходов тем не менее незначительная – всего в этих целях используется примерно 10 % объема имеющихся минеральных отходов.

2. Использование отходов в качестве сырья при производстве строительных материалов: как пористые заполнители бетона, строительной керамики, как сырье для производства белого цемента, строительной извести, портландцемента, керамзита, силикатного и строительного кирпича и т. д. Промышленность строительных материалов – единственная отрасль, в значительных масштабах использующая многотоннажные отходы производства.

3. Вторичное использование отходов в качестве исходного сырья, поскольку некоторые отходы по своим свойствам близки к природному сырью для получения определенного вещества или сырья для получения новых видов продукции. Например, при переработке «хвостов» обогащения углей Подмосковного бассейна, содержащих серный колчедан, можно выделять пиритный концентрат из которого получают серную кислоту.

4. Использование отходов в сельском хозяйстве в качестве удобрения или средства мелиорации. Известковые мелиоранты (поглотители) кислых почв получают из золошлаковых отходов.

Несмотря на значительные успехи в области разработки технологий переработки твердых минеральных отходов (термические, физико-химические, биотехнологии), ей подвергается в нашей стране не более 20 % их общего количества.

Необходимо отметить, что повышенное содержание серы в углеотходе, резко снижает возможности их утилизации, так как в этом случае становится необходимым принятие специальных мер для обеспечения экологической безопасности. С учетом возможной термической утилизации высокосернистых углеотходов подмосковного бассейна особой перспективностью обладают процессы, связанные с получением из их каолинитовой составляющей коагулянта для очистки воды и формирования минеральных вяжущих за счет введения в состав шихты карбоната кальция (известняка) [2].

Расчеты показывают, что относительно высокое содержание углеродной составляющей в высокосернистых углеотходах подмосковного бассейна, позволяет осуществлять их термическую обработку без использования дополнительных энергоносителей, то есть процесс может быть автотермичным [3]. Кроме того, высокое содержание кварца и каолинита способно обеспечить формирование в твердом остатке после термического воздействия минеральных компонентов обладающих вяжущими свойствами (оксид кальция, кальциевые силикаты и др.) [4].

Комплексная переработка и утилизация твердых минеральных отходов

добычи и обогащения углей может быть превращена в прибыльный бизнес, поставленный на конкурентную основу, с соблюдением всех современных требований экологической безопасности. При переработке из углеотходов можно извлекать ценные компоненты или получать новые материалы.

Углеотходы Подмосковного бурового бассейна помимо высокого содержания серы и органических веществ обладают повышенным содержанием некоторых потенциально токсичных и экологически опасных элементов (As, Zn, Sr, Cr, Mn и др.), а также, органических веществ. Кроме того, терриконы являются источником интенсивного пылевыделения.

Твердые минеральные отходы добычи и обогащения углей содержат в своем составе различные химические элементы, например, Ge, Ga, Mo, V, Hg, Re, B, Li, Rb, Cs, Zn, Au, Ag. Из углей России высоким содержанием (г/т) цинка отличаются угли некоторых месторождений Подмосковного (до 1000) и Кизеловского (до 400) бассейнов. Однако, несмотря на повышенное содержание (по сравнению с кларками) элементов в углях и углеотходах некоторых месторождений, их концентрация все же недостаточно высока для рентабельного производства.

В табл. 2 представлена концентрация некоторых химических элементов в углеотходах шахты «Васильевская» Подмосковного бассейна. Следует отметить, что их концентрация превышает предельно допустимые значения, что свидетельствует о экологической опасности рассматриваемой разновидности твердых минеральных отходов.

Это связано с тем, что скопления углеотходов нельзя рассматривать как объект содержащий минеральное вещество постоянного состава.

Миграция вещества продолжается после складирования пород в отвалы. В этом процессе принимают участие все возможные механизмы миграции (механическая, водная, воздушная и биологическая). К механической миграции относится сползание склонов отвалов, перенос частиц временными и постоянными потоками (при отсыпке на пойму и русло). Часть компонентов отвала переносится водными флюидами. При фильтрации через отвалы атмосферные, поверхностные и подземные воды обогащаются ионами и коллоидами, которые переносятся на значительные расстояния. Часть их, например, гидрооксиды железа, могут осаждаться и мигрировать механически. К воздушным мигрантам относятся газы, выделяющиеся из отвалов, главным образом при горении. Из-за протекания гипергенетических процессов происходит преобразование минеральных компонентов. В результате этого, малорастворимые минералы могут преобразовываться в хорошо растворимые. Таким образом, изменение минерального состава углеотходов может свидетельствовать о степени их гипергенетической изменчивости. Присутствие различных форм серы в углеотходах подмосковного бассейна инициирует в техногенном образовании целый комплекс физико – химических процессов сопровождающих гипергенные преобразования исходного минерального вещества в техногенном образовании. В частности, под действием атмосферных осадков происходит образование кислых водных потоков, содержащих тяжелые металлы и токсичные эле-

менты. Хорошо растворимая сульфатная форма серы является промежуточной формой преобразования сульфидных соединений при их окислении (ее количество может достигать 30 %). Свободная сера органического углеродного вещества становится экологически опасной при его деструкции.

Следует заметить, что первоначально безопасные компоненты минерального вещества (соединения цинка, мышьяка, никеля, кобальта, ванадия, хрома, марганца, селена и др.) под действием гипергенных процессов в техногенном образовании начинают «активизироваться». В частности, в результате окисления пирита, сопровождающемся образованием серной кислоты, происходит подкисление (до $\text{pH} \leq 3 - 3,2$) первоначально близких к нейтральным водных по-

токов, поступающих в отвал, что может сопровождаться частичным растворением и переносом других потенциально опасных элементов (ванадия, марганца, хрома, стронция и др.). Таким образом, техногенное образование, содержащее высокосернистые углеотходы становится экологически опасным и необходимо принятие специальных природоохранных мер для их безопасного хранения или утилизации [5].

Таким образом, высокосернистые углеотходы Подмосковного бассейна в силу особенностей своего состава с одной стороны представляют серьезную экологическую опасность для окружающей среды, с другой, могут рассматриваться как дополнительная ресурсная база производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпирт М.Я., Зильбершmidt М.Г., Велесевич И.В., Амельченко С.А. и др., Состав и свойства твердых серосодержащих отходов добычи и обогащения углей подмосковного бассейна, Химия твердого топлива, №4, 2002.

2. Zilberchmidt M., Shpirt M., Komnitsas K., Paspalairis I., Environmental and economic potential of thermal treatment of high-sulfur coal wastes, 3 SWEMP 2002, Environmental Issues and Waste management in Energy and Mineral production, Italy, № 4, 2002, s. 507–514.

3. Зильбершmidt М.Г., Горюнова Е.В. Химизм преобразования высокосер-

нистых углеотходов при термообработке, XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 2004, с. 377.

4. Zilberchmidt M., Shpirt M., Komnitsas K., Paspalairis I. Thermal processing of sulfur bearing coal wastes, Minerals Engineering, № 17, 2004, s. 175-182.

5. Zilberchmidt M., Shpirt M. Rehabilitation of coal waste dumps. Field pilot application, Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, Hania, Greece, 2004, s. 455-460

ГИАБ

Коротко об авторах

Дмитриев А.П., Зильбершmidt М.Г. – Московский государственный горный университет.
Шпирт М.Я. – Институт горючих ископаемых.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 4 симпозиума «Неделя горняка-2006». Рецензент д-р техн. наук, проф. С.А. Гончаров.

