

УДК 502/504

О.А. Кожемякина, М.Г. Зильбершмидт

**ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ХРАНИЛИЩ
ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ УГЛЕОТХОДОВ***

Семинар № 4

Высокосернистые углеотходы являются одними из самых экологически опасных твердых минеральных отходов горного производства. Их значительные объемы размещены в густонаселенных регионах центральной части России. Приводятся данные об особенностях состава отходов добычи и обогащения бурых углей подмосковного угольного бассейна. Несмотря на тенденцию к сокращению объемов добычи подмосковных углей, экологическая ситуация не улучшается из-за того, что накопленные за предшествующие годы интенсивной разработки соответствующих месторождений объемы высокосернистых углеотходов оказывают негативное влияние на окружающую среду. Рассматриваются возможности применения геохимических барьеров для решения экологических задач горного производства. Отмечается, что они могут эффективно использоваться для обеспечения экологической безопасности терриконов и шламохранилищ, содержащих высокосернистые углеотходы. Описываются результаты предварительных экспериментов, свидетельствующих о снижении концентрации тяжелых металлов и токсичных элементов в водных флюидах, фильтрующихся

через высокосернистые углеотходы, происходящем в результате введения в их состав специальных минеральных добавок.

В последние десятилетия необратимое изменение и загрязнение окружающей среды достигло значительных масштабов, особенно в горнодобывающей промышленности. Процессы добычи и переработки углей сопровождаются образованием значительного количества твердых минеральных отходов. В России ежегодно на земной поверхности складировается более 1 млрд. т отходов горнодобывающих предприятий, в то время как используется не более 20 % от их общего количества.

Среди них, к наиболее опасным можно отнести высокосернистые углесодержащие отходы (отвалы вскрышных и шахтных пород), в которых концентрация серы достигает 10 %, а содержание тяжелых металлов и токсичных элементов (As, Zn, Sr, Cr, Mn и др.) в некоторых отвалах во много раз превышает ПДК. Их хранение в техногенных образованиях сопровождается неблагоприятными воздействиями на окружающую среду (поступление в атмосферу тонкодисперсных частиц твердого минерального вещества в виде пыли, токсичных оксидов углерода и, в

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

Таблица 1
*Распределение серы и некоторые характеристики
 состава высокосернистых отходов добычи и обогащения
 углей Подмосковного бассейна*

| Параметр | Содержание отходов % | | |
|-----------|-----------------------|----------------------|------------------------------|
| | Отвал ш. Васильевская | Отвал ш. Бельковская | Хвостохранилище Кимовской ОФ |
| C_t^a | 9--25,3 | 13,4—18,8 | 2,1—46,0 |
| A^a | 55,1—81,6 | 67—73 | 29,2—85,0 |
| S_t^a | 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_{S04} | 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 |

грунтовые воды, экологически опасных веществ – сульфатов железа, мышьяка, меди, марганца, хрома, никеля и др.) (рис. 1).

В частности, в Подмосковном угольном бассейне, расположенном на территориях Тульской, Рязанской и Калужской областей размещено более 50 техногенных образований, содержащих вы-

сокосернистые отходы добычи и обогащения бурых углей.

Генетические особенности формирования углей Подмосковного угольного бассейна вызывают присутствие в отходах их добычи и обогащения серы в нескольких формах (см. табл. 1). Наибольшая потенциальная экологическая опасность таких отходов связана с серой



Рис. 1. Экологические последствия хранения высокосернистых отходов добычи бурого угля в отвале (Подмосковный угольный бассейн)

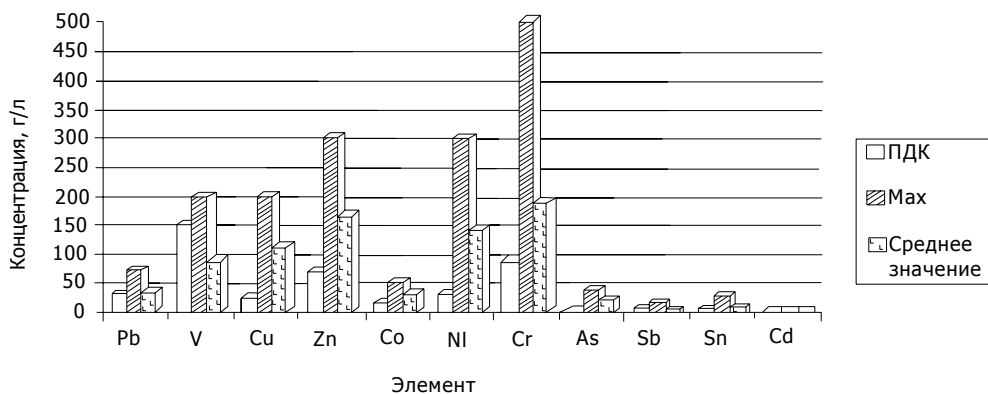


Рис. 2. Концентрация элементов в высокосернистых углеотходах шахты «Васильевская» Подмосковского угольного бассейна

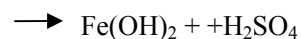
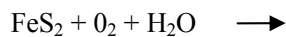
в виде сульфидов железа (пирита и, иногда, марказита), относительное содержание которых в среднем достигает 60-70 % от общего количества серы.

При сравнении экспериментальных данных о составе углеотходов с предельно допустимыми концентрациями химических веществ в почве можно отметить, что средний уровень концентрации кобальта, хрома, свинца марганца, меди, цинка, никеля, мышьяка, сурьмы, олова кадмия в них превышает ПДК. Установлено, что при фильтрации природных вод через такие высокосернистые углеотходы содержание в конечном растворе опасных элементов значительно превышает допустимые концентрации (см. рис. 2). При хранении углеотходов в техногенном образовании после взаимодействия с кислородом воздуха и атмосферной влагой происходит диспергирование углеродсодержащего компонента, окисление сульфидных соединений серы, сопровождающееся образованием кислых водных потоков, содержащих ионы тяжелых металлов и токсичных элементов. Итоговыми результатами данных процессов является загрязнение территорий продуктами ветровой эрозии, понижение pH талых и дождевых потоков, фильтрую-

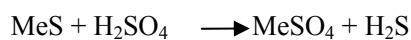
щихся через отвалы, миграция и попадание в гидросферу опасных ингредиентов. Попадание токсичных элементов вместе с этими потоками в грунтовые воды приводит к росту в них содержания Fe, Zn, As, Mn, Sr, Cr, As, Hg и др., концентрация которых может значительно превысить предельно допустимые, что представляет серьезную опасность для растительного и животного мира, в том числе микроорганизмов почв.

Многие из этих элементов, например, цинк, мышьяк, вероятно, никель и кобальт, присутствуют в углеотходах в виде практически плохо растворимых сульфидов, т.е. как будто бы не оказывают отрицательного воздействия на окружающую среду. Однако, при нахождении в техногенном образовании высокосернистое углеродсодержащее минеральное вещество, представляющее собой по существу гетерогенную многофазную систему, под действием физических и вещественных полей (флюидов) подвергается гипергенным преобразованиям. В результате контакта с влагой (от таяния снега и атмосферных дождей), происходит постепенное окисление сульфидов железа, растворение образующихся сульфатных соединений.

Известно, что окисление железа и серы в пирите (FeS_2) сопровождается образованием серной кислоты

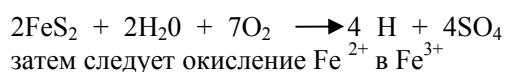


Образование серной кислоты делает фильтрующиеся воды сильно кислыми (рН до 1,5 или 2). При этом, первоначально безопасные компоненты минерального вещества при нахождении в техногенном образовании могут «активизироваться».

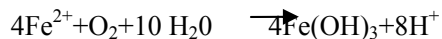


Me - Co, Ni, Zn, ...

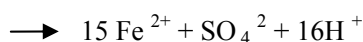
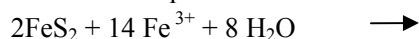
Повышенная кислотность может увеличить растворимость ранее плохо растворимых соединений и стать причиной токсичности для водных экосистем. Процесс окисления сульфидов железа активизируют микроорганизмы, что можно моделировать следующими реакциями:



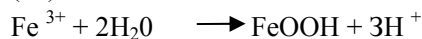
затем следует окисление Fe^{2+} в Fe^{3+}



Окисление происходит очень медленно при высоких значениях рН фильтрующихся вод. Однако ниже рН 3,5 окисление железа катализируется бактериями *Thiobacillus ferro-oxidans*. Трехвалентное железо может далее взаимодействовать с пиритом

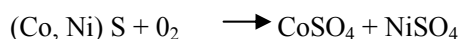
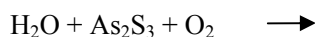
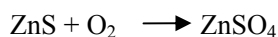
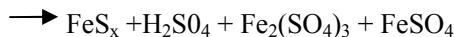
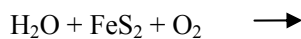


При значениях рН выше 3 железо (III) осаждается как гетит:



Эти процессы приводят к образованию водорастворимых соединений Fe, Cu, Zn, As, Co, Ni и других элементов,

сосредоточенных первоначально в породе в виде сульфидов, и их можно схематично описать, помимо указанных реакций, например, уравнениями:



В результате этих процессов происходит повышение кислотности (до рН < 3 - 3,2) первоначально близких к нейтральным водных потоков, поступающих в отвал, и сопровождается частичным выщелачиванием других потенциально опасных элементов (ванадия, марганца, хрома, стронция и др.).

Моделирование этих процессов осуществлялось как в лаборатории, так и в натуральных условиях. Было установлено, что при фильтрации воды через высокосернистые углеотходы шахты «Васильевская» содержание в ней целого ряда химических элементов начинает превышать в несколько раз предельно допустимые концентрации (см. табл. 2).

Эти результаты свидетельствуют о том, что высокосернистые углеотходы шахты «Васильевская», как и аналогичные отходы добычи и обогащения углей других бассейнов России, наносят экологический вред окружающей среде.

В качестве приема, обеспечивающего охрану окружающей среды от негативного влияния техногенного образования, содержащего высокосернистые углеотходы, был выбран метод, основанный на применении геохимических барьеров (PRB) (К. Komnitsas u.a., 2003). Множество различных недорогих природных и

Таблица 2

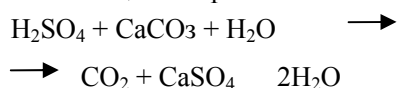
Концентрация элементов в воде, профильтровавшейся через высокосернистые углеотходы Подмосковского бассейна.

| Элемент | Содержание, мг/л | ПДК, мг/л |
|---------|------------------|-----------|
| Al | 60.0 | 0.5 |
| V | 0.275 | 0.2 |
| Mn | 1.6 | .2 |
| Co | 2.5 | 1.0 |
| Ni | 2.5 | 0.2 |
| Cu | 1.2 | 0.2 |
| Zn | 14,0 | 2.0 |
| Cd | 0.062 | 0.001 |
| Hg | 0.00275 | 0.0005 |

искусственных веществ может использоваться как реакционная среда, в которой может протекать комплекс процессов изменения кислотности флюида, локализации экологически опасных компонентов в результате адсорбции, образования в виде новых устойчивых соединений и других процессов. В данной статье представлены результаты, полученные при использовании в качестве реакционного материала – карбонатной породы (известняка).

В случае добавления в углеотходы известняка резко изменяется геохимическая ситуация.

Серная кислота реагирует с карбонатом кальция и сера связывается в гипс:



В результате происходит снижение кислотности фильтрующейся воды и растворение соединений, содержащих тяжелые и токсичные металлы, замедляется. За счет формирования агрегатов слабо растворимого гипса происходит локализация экологически опасных химических элементов в твердой фазе высокосернистых отходов, находящихся в терриконе.

Исследование эффективности этого способа для углесодержащих минераль-

ных отходов Подмосковского бассейна проводилось на опытном участке, сооруженном около хранилища на шахте «Васильевская». Опытный участок в плане представляет собой квадрат размером 8x8 м условно разделенный на четыре равные части.

Каждая часть отделена от соседней водонепроницаемой перегородкой. В каждой части содержатся высокосернистые углеотходы, взятые непосредственно из расположенного рядом террикона, и уложенные в слой толщиной 60 см. С внешней стороны квадрат опытного участка огражден защитной стенкой. Отходы укладываются на водонепроницаемую пленку, расположенную под наклоном к центру, что обеспечивает сбор всей профильтровавшейся через слой углеотходов жидкости в специальной емкости.

В основании каждого карта предварительно уложена конструкция из полиэтиленовых труб, обеспечивающая сбор и отвод профильтровавшейся через углеотходы жидкости за пределы опытного участка в специальные водосборные колодцы. Отдельные части участка содержали различные количества известняка (0, 10, 20,30 %%).

Исследование собранной от каждого карта воды проводилось с ин-

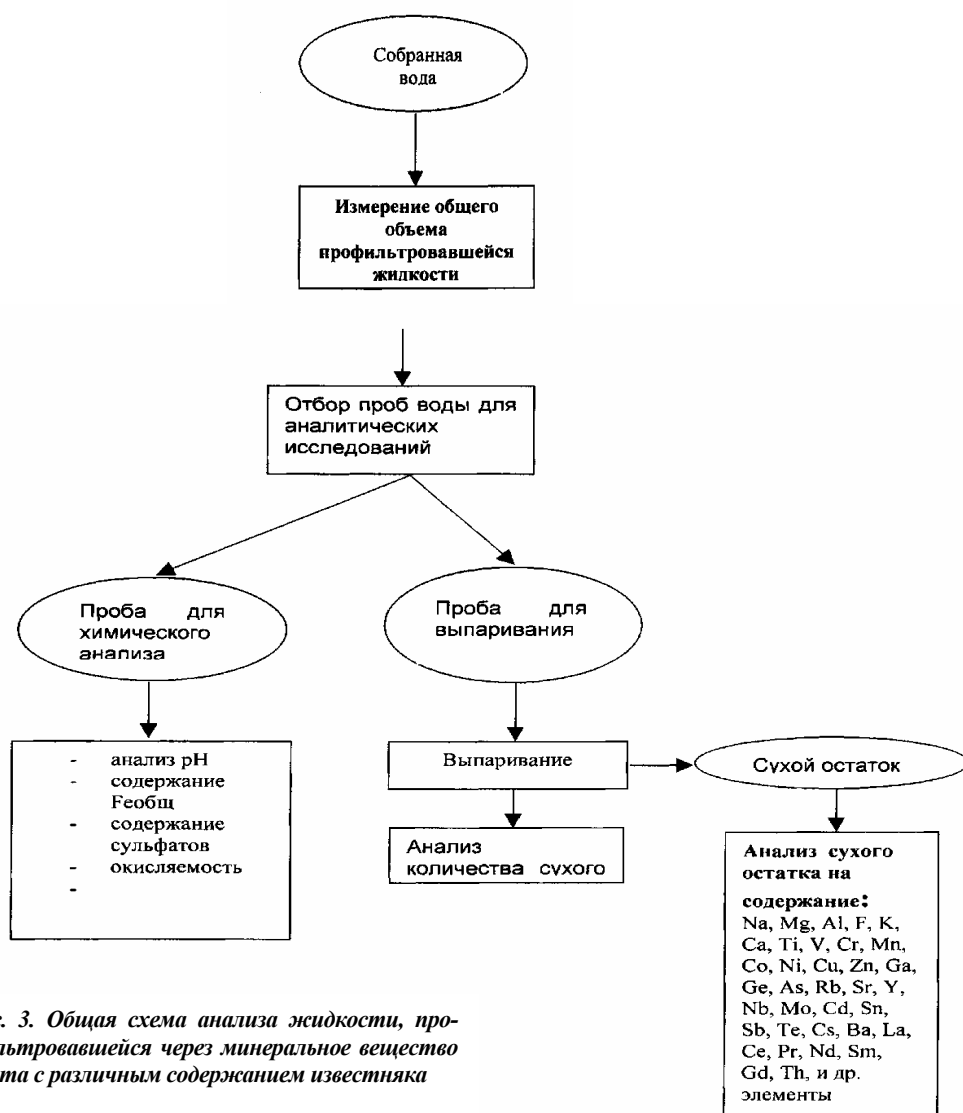


Рис. 3. Общая схема анализа жидкости, профильтрованной через минеральное вещество карта с различным содержанием известняка

тервалом в 10 дней с момента возведения опытного участка. Сначала измерялся общий объем профильтрованной через карт за этот интервал воды. Общая схема анализа профильтрованной жидкости представлена на рис. 3.

Исследования показали, что добавление известняка к углеотходам существенно улучшает качество профильтро-

ванной через них воды. Если через углеотходы с нулевым содержанием CaCO_3 проходил водный поток, концентрация элементов в которой значительно превышает ПДК (см. табл. 2), то добавка известняка снизит ее более чем на порядок. На рис. 4-6. представлены несколько графиков иллюстрирующих изменение рН, а также, содержание некоторых

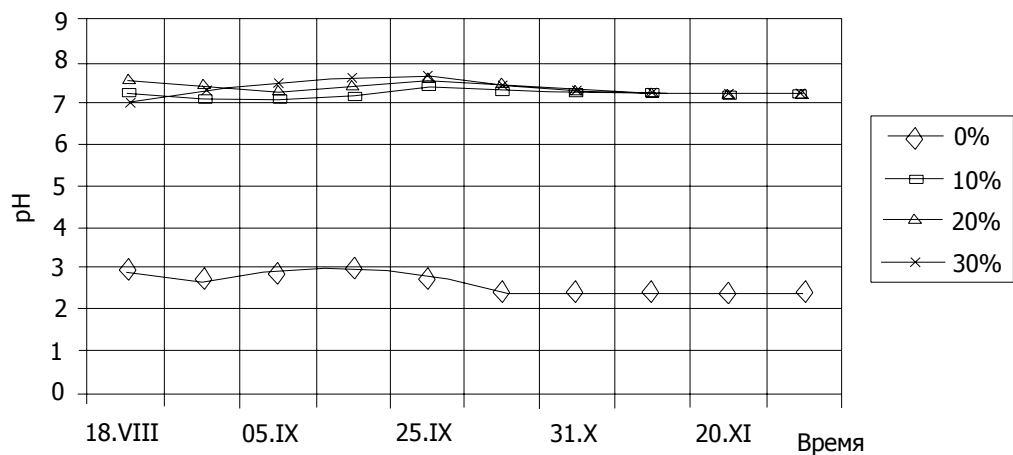


Рис. 4 Изменение рН воды, профильтрованной через углеотходы с различным содержанием известняка

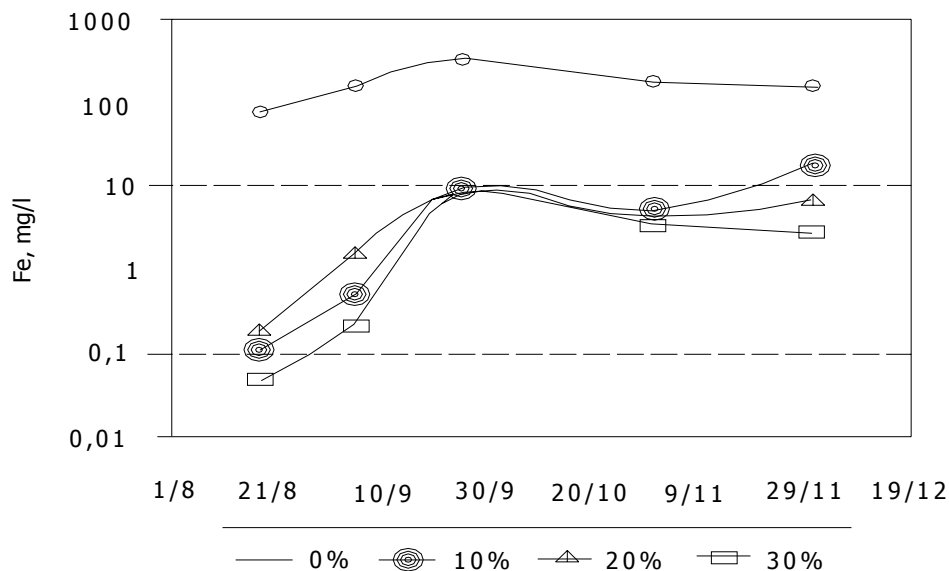


Рис. 5 Изменение содержания железа в воде, профильтрованной через углеотходы с различным содержанием известняка

элементов в воде, профильтрованной через высокосернистые углеотходы с различной добавкой известняка на опытном участке.

Эти результаты свидетельствуют о том, что добавка даже 10 % известняка к углеотходам способна обеспечить эко-

логическую безопасность их хранения. Для защиты окружающей среды от существующих техногенных образований (терриконов) содержащих высокосернистые углеотходы необходимо сооружать специальные фильтрующие барьеры, наличие в кото-

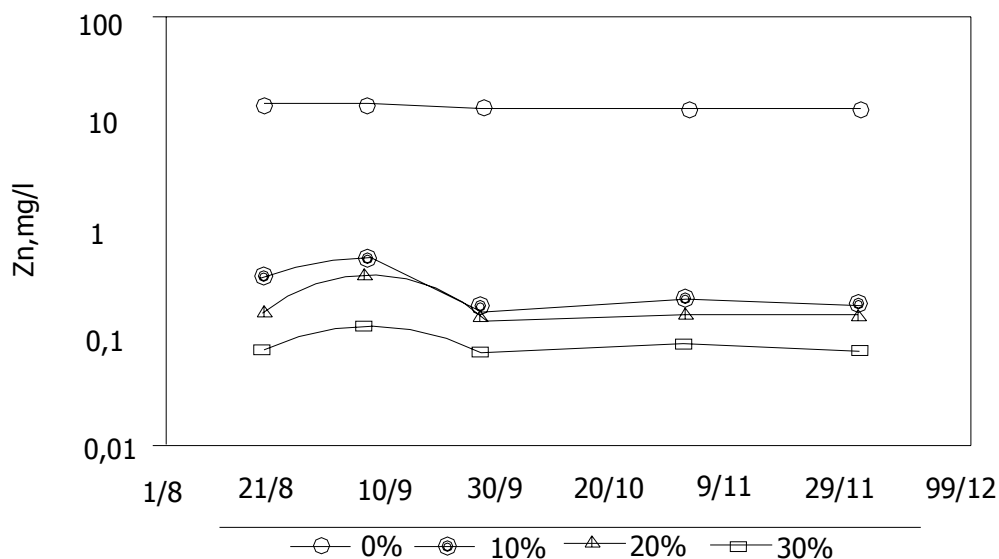


Рис. 6. Изменение содержания цинка в воде, профильтровавшейся через углеотходы с различным содержанием известняка

рых известняка способно обеспечить локализацию в них соединений тяжелых металлов и токсичных элементов. Таким образом, применение геохимических барьеров способно обеспе-

чить экологическую безопасность хранения и ресурсосберегающую утилизацию высокосернистых отходов добычи и обогащения углей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zilberchmidt M., Shpirt M., Komnitsas K., Paspaliaris I., Thermal processing of sulfur bearing coal wastes, Minerals Engineering , 4, 2004 , s. 175-182.
2. Zilberchmidt M., Shpirt M., Rehabilitation of coal waste dumps. Field pilot application , Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, 2004, s. 455-460.
3. Zilbershmidt M., Dmitriev A., Agafonov Yu., Shpirt M., Schutz der Hydrosphäre von der negativen Einwirkung von hochschwefelhaltigen Deponien der Kohlegewinnungs- und Aufbereitungsabgänge, Wissenschaftliche Mitteilungen, 2006,189-195. **VIAS**

Коротко об авторах

Кожемякина О.А., Зильбершмидт М.Г. – Московский государственный горный университет.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 4 симпозиума «Неделя горняка-2007». Рецензент д-р техн. наук, проф. С.А. Гончаров.

