

УДК 550.42:553.93/94

**ГЕОХИМИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ В ШЛАМОНАКОПИТЕЛЯХ
ЦОФ «ЧУМАКОВСКАЯ»**

Власов П.А., Целуйко О.В. (ДонНТУ, г. Донецк, Украина)
Шурховецкий С.А. (УкрНИМИ НАНУ, г. Донецк, Украина)

Досліджені геохімічні розподіли розсіяних елементів у шламонакопичувачах ЦЗФ «Чумаковська». За даними спектрального напівкількісного методу аналізу зразків вугільного шламу побудовані карти концентрацій аномальних змістів елементів. Аналізуються особливості розподілу елементів і причини виникнення аномалій.

Geochemical distributions of the absent-minded elements in coal-store CCF "Chumakovskaya" are investigated. According to spectral method of the analysis of samples coal slack cards of concentration of abnormal elements are constructed. Features of distribution of elements and the reasons of occurrence of anomalies are analyzed.

Введение. На территории Украины накоплено около 25 млрд. тонн твердых отходов угольной, горнорудной, металлургической, энергетической и других отраслей народного хозяйства, из которых большая часть находится в пределах Донбасса и размещена в 1200 угольных терриконах, 63 хвостохранилищах и шламонакопителях обогатительных фабрик, 11 золошлаковых отвалах металлургических заводов и тепловых станций и т.п. Такого количества отходов достаточно, чтобы покрыть всю территорию государства слоем мощностью до 2 см, а Донбасса – до 14 см. На каждого жителя Украины приходится около 599 т, а жителя Донбасса – 4000 т твердых промышленных

отходов. Ежегодно их количество возрастает на 100-150 млн. т. Отходы занимают до 160 тыс. га плодородных земель[1]. Они представляют собой постоянный источник загрязнения окружающей среды для всей территории Украины, т.к. до 70 % энергетических углей сжигается за пределами Донбасса, а местное население использует золу для хозяйственных нужд. В отходах выявлены высокие концентрации многих металлов, кг/т: Li, Mn и Ti – свыше 10, Ge – до 5, Sc – до 0,5 и т.д. Стоимость извлечения из отходов того или иного металла в 10-15 раз ниже его стоимости извлечения из природных месторождений. 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 Украины. В Северодонецком химико-металлургическом комбинате установлено [1], что подшихтовка обогащенных германием зол донецких углей к германиеносным аржиллитам 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) [1].

На современном этапе развития экономики Украины все большее внимание привлекается к вопросам рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды от загрязнения. Это диктуется стремлением промышленных предприятий повысить эффективность производства продукции и снизить или полностью устранить негативное воздействие на природную среду. В промышленности около 70 % затрат приходится на сырье, материалы и энергию, цены на которые в последнее время резко увеличились. Наряду с этим ужесточились требования по охране окружающей среды и возросла стоимость земли, используемой для отвалов и полигонов. Поэтому, в

условиях постоянно нарастающего дефицита и удорожания природных ресурсов, их рациональное и эффективное использование является важным условием стабильности работы предприятий различных отраслей промышленности. Применительно к угольной промышленности эта задача в значительной мере может быть решена на основе наиболее полного использования попутной продукции и утилизации производственных отходов. Последнее объясняется тем, что на предприятиях этих отраслей наряду с основными видами продукции (углем, концентратом) попутно получают газообразные и твердые отходы (шахтный метан, вскрышная порода, хвосты обогащения и угольная зола). Поэтому вовлечение в сферу промышленного потребления отходов как таковых, равно как и извлечение из них отдельных полезных компонентов, приведет к расширению топливно-сырьевой базы промышленности и увеличению ассортимента вырабатываемой продукции, будет способствовать повышению рентабельности предприятий, обеспечит сокращение вредных выбросов в атмосферу и создание малоотходных и безотходных производств.

Важной задачей в современный период освоения недр является выявление закономерностей распределения токсичных и «малых» элементов в углях и угольных отходах. Это, в свою очередь, поможет решить проблемы, связанные с дальнейшим хранением или использованием продуктов переработки углей, которые проникают в почву, атмосферу, источники вод в виде микроэлементов [2], а также попадают в растения, организм человека, животных. Вследствие чего нарушается привычный обмен веществ, а это может привести к различным негативным последствиям [3].

В углях Донбасса содержатся различные элементы-примеси, влияющие негативно на окружающую среду. Использование местного угля на тепловых электростанциях, коксохимических и металлургических заводах, в других отраслях промышленности, а также в бытовых целях привело к значительному загрязнению окружающей среды ртутью (Hg), мышьяком (As), свинцом (Pb), селеном (Se), цинком (Zn), кадмием (Cd) и другими токсичными веществами. Избыток в организме человека ртути, цинка, свинца,

кадмия и других тяжелых металлов вызывает развитие злокачественных опухолей, расстройство нервной и сердечно-сосудистой систем, аллергические дерматиты, болезни печени, легких и многие другие заболевания.

Методика исследований. С целью оценки воздействия ЦОФ «Чумаковская» на окружающую природную среду и установления закономерностей геохимического распределения химических элементов в шламонакопителе ЦОФ были отобраны пробы угольного шлама. По ходу отбора проб была составлена масштабная карта-схема шламонакопителя, которая послужила основой для построения карт концентраций аномальных содержаний элементов.

В качестве основного метода анализа использовался полуколичественный спектральный анализ с попеременной просыпкой и фотографированием спектров исследуемой пробы и эталона сравнения. В программном пакете SURFER 8.0 построены карты концентраций химических элементов, с помощью которых изучены особенности распределения элементов в шламоотстойниках. Всего по шламонакопителю исследовано 60 проб.

Ввиду отсутствия нормированного содержания химических элементов в углях, при анализе использовались предельно допустимые концентрации содержания элементов в почвах (ПДКп), кларки химических элементов в осадочных породах (по Виноградову) и фоновое значение содержания элементов в грунтах [9].

Полученные данные говорят о том, что угольные шламы ЦОФ «Чумаковская» содержат химические элементы, которые можно разделить на токсичные (мышьяк, бериллий, кадмий), потенциально токсичные (сурьма, свинец, ванадий, хром, никель, кобальт, марганец) и «малые» элементы (литий, молибден, цинк).

Аномальные содержания ПДКп в шламонакопителе зафиксированы для элементов I-III класса опасности: Sb, Pb, As, V, Cd, Zn (табл. 1).

Таблица 1

Содержание микроэлементов в шламонакопителе
ЦОФ «Чумаковская»

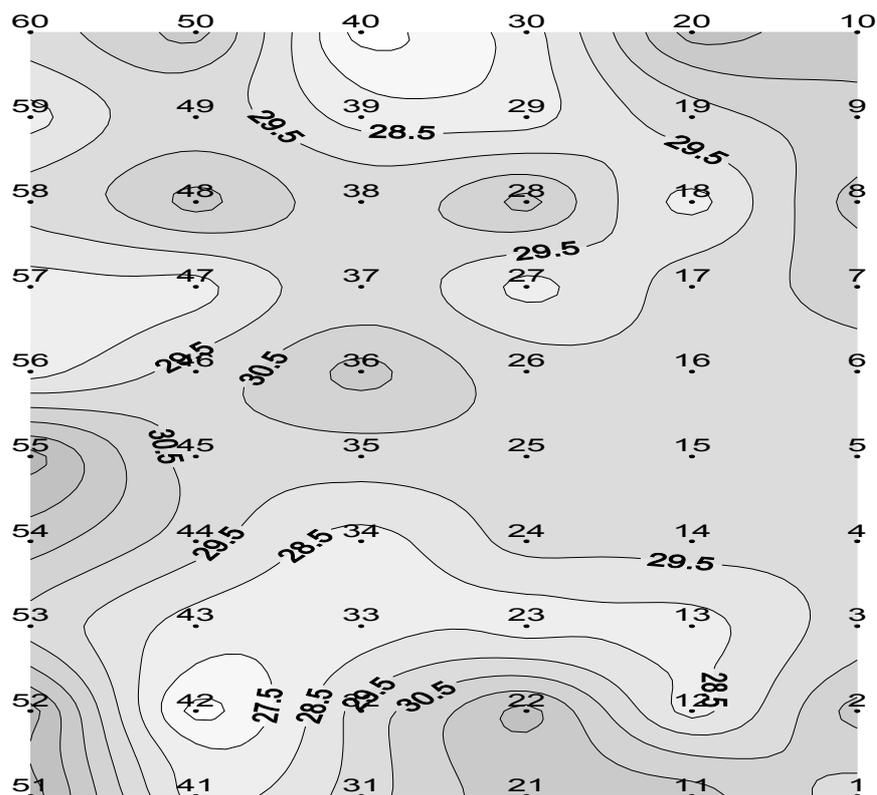
Элемент	Средние значения по [9]	Содержание в пробах, г/т	ПДК почв (или кларк), г/т	Число проб
Сурьма	33	30	4,5	60
Свинец	15	20-100	30	60
Мышьяк	13	70	2	60
Кадмий	12	10	4	60
Ванадий	40	300	150	60
Цинк	150	10-100	23	60
Германий	1,5	2-8	2,5	60
Барий	300	200-600	1000	60
Литий	50	20-110	60	60

Содержания некоторых элементов превышают в несколько раз их фоновое значение, но ввиду их малых концентраций карты по этим элементам не строились. Например: содержание такого элемента, как вольфрам, превышено в 1,8 раза, висмут – в 1,5 раза, молибден – в 2,2 раза.

Относительно высокие концентрации установлены для «малых элементов»: лития, бария и германия.

Повсеместные аномалии в пробах по элементам I класса опасности: сурьме (рис. 1), мышьяку и кадмию. Карты по мышьяку и кадмию не строились, так как их содержание постоянно по всем пробам. При ПДК сурьмы 4,5 г/т содержание ее в пробах равно 26-34 г/т (превышение в 5,7-7,5 раз). При ПДК мышьяка 2 г/т его содержание в пробах равно 70 г/т (превышение в 35 раз!!!). У кадмия, соответственно, ПДК равно 4 г/т, а содержание в пробах равно 10 г/т (превышение в 2,5 раза).

Такие постоянные аномалии объясняются тем, что сурьма, мышьяк и кадмий – спутники серы, а сера - основной элемент сульфидов, в частности пирита и марказита.

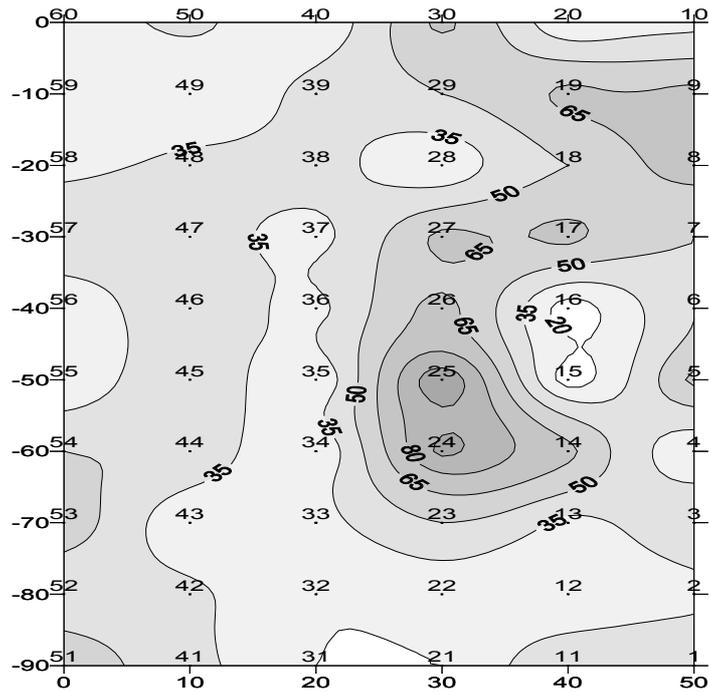


ПДК Sb 4,5 г/т. Содержание Sb 26-34 г/т (5,7-7,5 ПДК)

Рис. 1. Карта содержаний сурьмы в шламоотстойнике ЦОФ «Чумаковская»

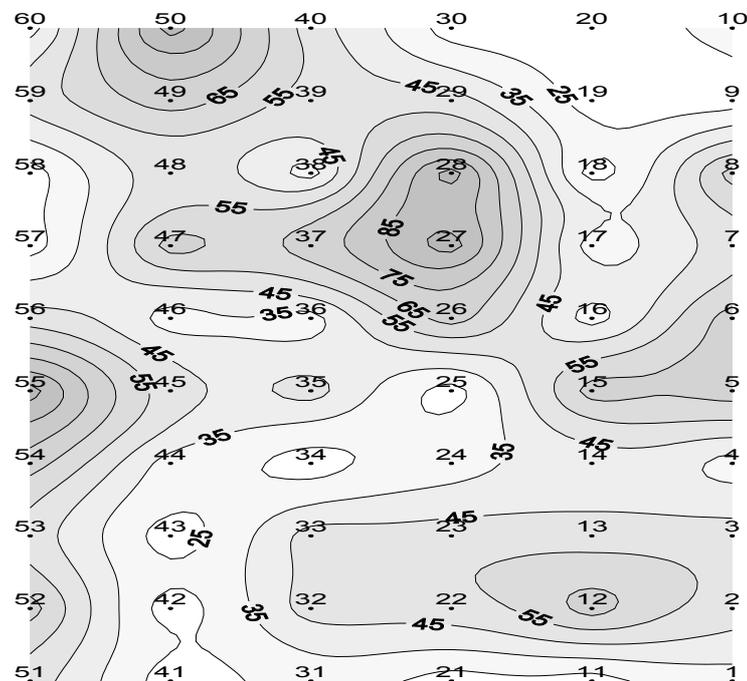
Литий распределен на большей части шламонакопителя (рис. 2). Его содержания варьируют от 10 до 110 г/т. Кларк лития в осадочных породах равен 60 г/т [3].

Кроме указанных элементов в содержаниях, подлежащих промышленной оценке, обнаружены свинец и цинк. Так, содержание свинца (рис. 3) колеблется от 20 г/т до 100 г/т, при ПДК 30 г/т эти содержания свинца до 3,3 раз превышают ПДК. По цинку (рис. 4) содержания от 10 г/т до 100 г/т, при ПДК 23 г/т (0,4-4,3 раза). Эти аномалии объясняются повышенным присутствием в углях сульфидных минералов: галенита и сфалерита. Первые работы по бария в углях написаны Т. Ричардсоном в 1863 г. и Ф. Муком в 1881 г. [4]. В шахте Нью Брэнспис (Англия) в 1902 г. были изучены баритоносные угли, из которых добывался барит.



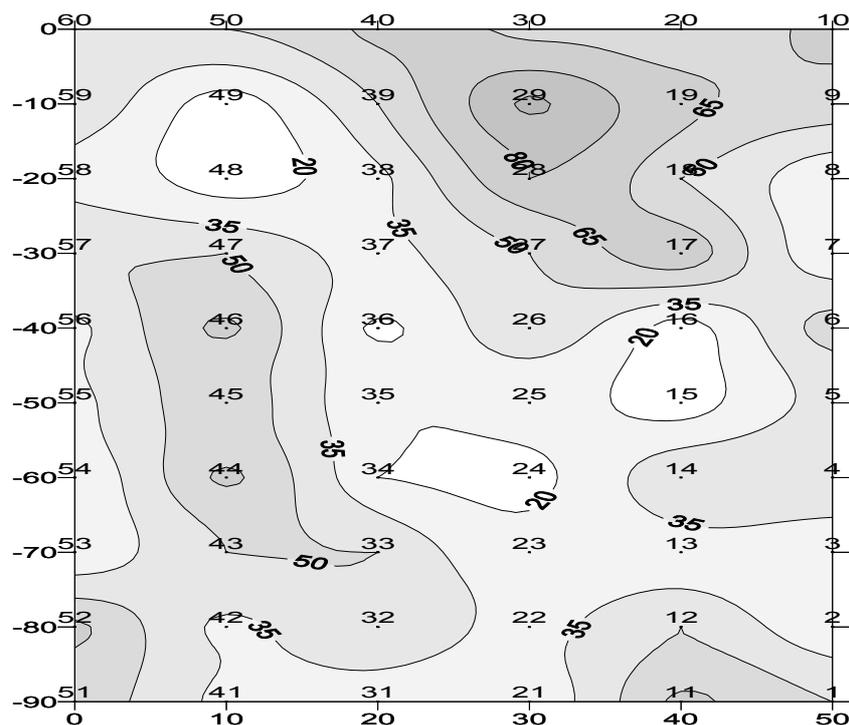
Кларк Li 60 г/т. Содержание Li 20-110 г/т

Рис. 2. Карта содержаний лития в шламоотстойнике ЦОФ «Чумаковская»



ПДК Pb 30 г/т. Содержание Pb 20-100 г/т (0,6-3,3 ПДК)

Рис. 3. Карта содержаний свинца в шламоотстойнике ЦОФ «Чумаковская»



ПДК Zn 23 г/т. Содержание Zn 10-100 г/т (0,4-4,3 ПДК)

Рис. 4. Карта содержаний цинка в шламоотстойнике ЦОФ «Чумаковская»

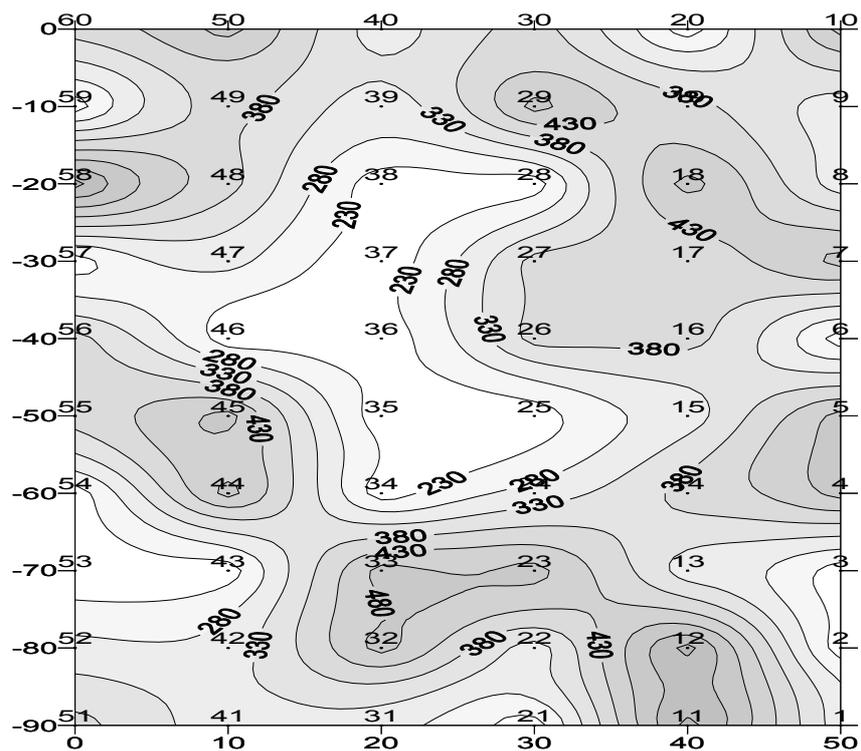
Геохимические работы, посвященные бария в углях, насчитываются единицами. Можно выделить работы Е. Мехачека по бурым углям Западных Карпат [5] и статью Ю.А. Ткачева с соавторами [6] по углям Средней Азии. Среднее содержание бария в углях по этим работам колеблется от 500 до 7000 г/т.

Барий в шламоотходах ЦОФ «Чумаковская» (рис. 5) содержится в количестве до 800 г/т, в то же время в отходах других угольных предприятий Донбасса [7] содержание бария достигает 7000-7500 г/т.

Выводы. Аномалии сурьмы, свинца, мышьяка кадмия и цинка связаны с сульфидными минерализациями в углях и вмещающих породах. Не исключаются также и техногенные загрязнения при обогащении углей.

При сжигании угля высвобождается металлов больше, чем выносятся речным стоком из отходов угледобычи, что говорит о нарушении баланса в природе и вытекающих отсюда негативных последствиях [10]. Разные элементы по-разному накапливаются в

почвах, в растениях, в воздухе. Поскольку использование углей, отходов обогащения, содержащих химические элементы в концентрациях, превышающих предельно допустимые, представляет потенциальную опасность для окружающей среды, необходимо изучение распределения химических элементов всех классов опасности.



Кларк Ва 1000 г/т. Содержание Ва 200-600 г/т

Рис. 5. Карта содержаний бария в шламоотстойнике ЦОФ «Чумаковская»

Концентрации химических элементов I-III класса опасности (сурьма, мышьяк, кадмий, свинец, цинк) в углях превышают предельно допустимые концентрации до десятков раз.

Ванадий является одним из первых элементов, накопление которых было обнаружено в биогенном материале. Он всегда присутствует в глинистой терригенной составляющей углей, где его кларк близок к 100 г/т. Поэтому в высокозольных углях терригенный материал может быть носителем элемента в угле, в то время как органическое вещество обычно является его концентратом. Согласно [11], средние содержания ванадия в

золах бурых и каменных углей составляют 120 и 180 г/т соответственно. В то же время, ванадий является типоморфным элементом углей, об этом говорит его сильное накопление в золах малозольных углей.

В соответствии с идеей В.А. Зильберминца [12] угли с повышенными содержаниями ванадия обогатились им при торфонакоплении из-за поступления в торфяники продуктов эрозии ванадиеносных пород основного состава.

При содержаниях ванадия 500-1000 г/т зола угля может представлять промышленный интерес не только как возможный источник металла, но и для использования в сельском хозяйстве как микроэлементное удобрение [11].

Использование углей, обогащенных As, Hg, Be, Cd и т.п. как в промышленных, так и бытовых целях, а также шахтных вод в сельском хозяйстве и т.д., ведет к загрязнению всех компонентов природной среды. Некоторые элементы, не обладая способностью к летучести, накапливаются в золе и концентратах, что также может иметь негативные экологические последствия при использовании этих углей в коксохимии.

Некоторые элементы, например германий, могут рассматриваться как ценные и извлекаться попутно с углями. Содержания таких элементов как свинец, цинк, ванадий достигают промышленных концентраций, что требует более детального изучения распределения этих элементов в углях.

Перспективным направлением является использование в качестве удобрений отходов обогащения окисленных углей, а также некондиционной мелочи энергетических углей, активизированных микроорганизмами. Экономический эффект от применения удобрений такого типа достаточно велик. Использование углеотходов в строительстве земляного полотна автомобильных дорог, дамб, шламонакопителей также является весьма эффективным, поскольку не требуется предварительной подготовки отходов, а объемы укладываемого материала значительны. Другое направление применения промотходов - производство стройматериалов (кирпича, шлакоблока и др.).

На примере «ЧерМК» ОАО «Северсталь» [13] можно возвращать в производство низкзольные угольные шламы не

только текущего выхода, но и складирующиеся в шламонакопителях. Технология утилизации отходов предполагает их обогащение до параметров энергетических товарных углей, приобретаемых металлургическим комбинатом для выработки собственной электроэнергии. Себестоимость получаемого таким образом топлива, выход которого составит более 50 %, в 2,5 раза ниже затрат на приобретение товарного угля с учетом его транспортировки. При отработке некоторых участков шламонакопителей возможно получение концентратов для коксования. Оставшаяся после переработки зольная часть отходов может быть использована в производстве керамического кирпича. Помимо этого, использование собственных извлеченных угольных концентратов в качестве топлива для ТЭЦ позволяет на 10–15 % уменьшить выброс в атмосферу оксидов азота (1100 т в год). Технология по переработке угольных шламов даст возможность перерабатывать до 0,6 млн. тонн ранее уложенных шламов ежегодно, позволит уменьшить прирост складирования отходов на 8 тыс. тонн в год, в результате чего будет снижена нагрузка на окружающую среду.

СПИСОК ССЫЛОК

1. Горовой А.Ф., Горовая Н.А. Геохимия твердых промышленных отходов предприятий Донбасса// Минералогический журнал. – 2001. - № 4. – С. 136-142.
2. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры// Геохимия. - 1962. - № 7. - С. 555-571.
3. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: ИРОРАН, 2005. - ISB № 5 – 7691, 655 с.
4. Reynolds F.M. Note of occurrence of barium in coal.- J. Soc. Chem. Ind., 1939., vol. 58, N 2, - p. 64-66.
5. Mechacek E. Die Geochemie des B, Ba und Sr in Kohlenflozen aus tertiaren Kohlenbecken der Westkarpaten.- Geol. zb., 1975, vol. 26, N 2. - S. 295-308.

6. Ткачев Ю.А., Скиба Н.С., Бондаренко Г.Ф. Некоторые особенности распределения стронция и бария в углях Киргизии// Литология, геохимия и полезные ископаемые осадочных образований Тянь-Шаня. - Фрунзе. – 1965. - С. 24-37.
7. Власов П.А. Геохимические особенности распределения редких элементов в отходах углеобогащения ОФ «Трудовская»// Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія «Гірничо-геологічна». Випуск № 6(125). - Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ». - 2007. - С. 152-157.
8. Оценка токсичности продуктов добычи и отходов переработки антрацитов Донбасса / Горовой А.Ф., Горовая Н.А. // Уголь Украины. – 1997. - № 12. - С. 38-40.
9. Справочник по содержанию малых элементов в товарной продукции угледобывающих и углеобогащающих предприятий Донецкого бассейна – Днепропетровск, 1994. - 187 с.
10. Богданов В.В. Характер распространения редких элементов в породах угленосной толщи // Методическое руководство по изучению и оценке месторождений угля на германий и другие редкие элементы. - М., 1967. - С. 20-26.
11. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. - Л.: Наука, 1985. - 239 с.
12. Зильберминц В.А., Кострикин В.М. О распространении ванадия в ископаемых углях. - Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та минер. сырья, 1936. - Вып. 87. - 18 с.
13. Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. - М.: Химия, 1991. – 221 с.