

## НОВЫЙ НЕТРАДИЦИОННЫЙ ИСТОЧНИК МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ В ДОНБАССЕ

Б.С. Панов<sup>1</sup>, Э.В. Янковская<sup>1</sup>, А.Я. Лаптиенко<sup>2</sup>, С.Г. Выборов<sup>3</sup>, В.И.  
Федоров<sup>4</sup>, М.Е. Басанцева<sup>1</sup>

1. Национальный технический университет, г. Донецк
2. Физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк
3. ООО «Промышленно-экологический союз Донбасс-Азовье, XXI век»
4. ООО «Горэнерго»

*Викиди SO<sub>x</sub> і важких металів в атмосферне повітря в процесі спалювання і термічної переробки вугілля є найважливішою екологічною проблемою. При їхньому розсіюванні відбувається масштабне забруднення ґрунтів, поверхневих і підземних вод, рослинності, виявляється негативний вплив на здоров'я і якість життя людей. В даний час немає раціонального, економічно обґрунтованого способу очищення димових газів від SO<sub>x</sub>. Впровадження запропонованого в статті методу високоградієнтної кріомагнітної сепарації дозволить мінімізувати викиди SO<sub>x</sub> і великої групи важких металів в атмосферне повітря і попутно одержати комплексну сировину – концентрат піриту з яким зв'язані багато коштовних елементів.*

В настоящее время альтернативой используемым во многих отраслях промышленности нефти и газа является уголь, т.к. разведанные и подготовленные к освоению запасы в Украине в несколько десятков раз превышают запасы жидких и газообразных природных ископаемых. Наибольшими потребителями углей в Украине являются тепловые электростанции (ТЭС). Основу ТЭС (по состоянию на конец 1999г.) составили 104 энергоблока с мощностью 150-800 МВт, на которых в структуре топливного баланса на газ приходится 47,8%, мазут-20,8%, уголь-31,4%. Для обеспечения безопасности Украины в области энергетики принято решение развивать угольную стратегию топливного снабжения ТЭС.

Вместе с тем, использование углей требует решения ряда экологических и технологических проблем, обусловленных металлогенической и геохимической специализацией, химическим составом углей, технологическими способами их добычи, обогащения и использования.

В углях Донбасса, породных отвалах, образующихся при их добычи и обогащении, а также в отходах после их использования, находятся в повышенных концентрациях практически все элементы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Качественный и количественный их состав самый разнообразный. Элементы и их соединения, содержащиеся в углях, могут оказывать как позитивное, так и негативное воздействие на окружающую природную среду и человека. В углях и отходах его переработки содержится много ценных элементов, включая золото и серебро.

Минералого-петрографические особенности и химический состав углей определяется элементами: S, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, C и O, содержание которых превышает 0,1%. Это так называемые макроэлементы, определяющие структурно-вещественные особенности золошлаков, за исключением S. Остальные элементы, содержание которых не превышает 0,1%, относятся к микроэлементам, определяют геохимическую и нередко металлогеническую специализацию углей.

Вследствие различных физико-химических свойств микроэлементов углей и их отходов по-разному проявляется их влияние на технологические процессы, санитарно-гигиенические условия на предприятиях, окружающую среду.

При сжигании углей на ТЭС наблюдаются выбросы токсичных химических элементов и их соединений в атмосферу. В результате физико-химических процессов, происходящих в отходах добычи и переработки угля, наблюдается превращение и миграция токсичных элементов в почвы, поверхностные и грунтовые воды, а затем в растения, организмы животных и человека.

Для сравнения степени токсичности различных химических элементов используются ряды молярной токсичности [1], отражающие увеличение минимального молярного количества металла, необходимого для проявления токсичного эффекта по отношению к металлу с наибольшей токсичностью (табл.1)

**Таблица 1**

<b>организмы</b>	<b>Ряды токсичности</b>
<i>Водоросли</i>	Hg>Cu>Cd>Fe>Cr>Zn>Co>Mn
<i>Грибки</i>	Ag>Hg>Cu>Cd>Cr>Ni>Pb>Co>Zn>Fe
<i>Цветущие растения</i>	Hg> Pb >Cu> Cd>Cr>Ni> Zn
<i>Кольчатые черви</i>	Hg>Cu> Zn>Pb >Cd
<i>Рыбы</i>	Ag>Hg>Cu>Pb>Cd>Al>Zn>Ni>Cr>Co>Mn>Sr
<i>млекопитающие</i>	Ag>Hg> Cd >Cu, Pb, Co, Sn, Be>> Mn, Zn, Ni, Fe, Cr>>>>Sr>Cs, Li, Al

Данные таблицы показывают, что наиболее токсичным элементом является ртуть. Вместе с тем, угли отдельных регионов Донбасса аномально обогащены ртутью. Детальное их исследование позволило

выявить следующие формы нахождения ртути: киноварь, металлическая ртуть, органические соединения ртути и ртуть в пирите (марказите), на долю последней приходится 73-91% валового содержания в угле [2]. Особая роль пирита как концентратора ртути подчеркнута в работе [3]. Сотрудниками кафедры ПИ и ЭГ ДонНТУ совместно с геологической службой США были проведены исследования образцов углей ряда действующих шахт Донбасса. Эти исследования подтвердили вывод о преимущественном нахождении ртути в пирите. Среднее содержания ртути в углях шахт восточной Украины составляет 0,42г/т [4], что превышает кларк ртути в осадочных породах  $0,20 \pm 0,04$ г/т [5].

При изучении закономерностей накопления микроэлементов в углях и их поведения при обогащении и сжигании существенное значение имеют сведения о формах нахождения микроэлементов в твердом топливе. В первую очередь проводят изучение тех микроэлементов, которые могут либо представлять экологическую опасность, либо реально или потенциально-промышленную ценность. К промышленно ценным относят: U, Ge, Ga, Mo, V, Hg, Re, B, Li, Ag, Se, PЗЭ, Sc, Be, Au; к экологически опасным: As, Hg, Be, V, Zn, Pb, Mo, U, F, Se, Ni, Cr, Sb, B, Cu, Th,  $K^{40}$ , Ra [6]. Большинство из этих микроэлементов находятся в пиритной части угля.

Массовая доля общей серы в углях колеблется в широких пределах (0,1-11%). В углях большинства месторождений бывшего СССР она составляет 0,5-2% в Донецком бассейне-3-6%, т.е. большинство углей Донбасса относятся к высокосернистым. Содержание пирита в Донецких углях колеблется (кг/т) от 22 до 54.

При сжигании и газификации углей большая часть содержащейся в них серы переходят в газообразные соединения  $SO_x$ . При полном сгорании угля из 1т должно образоваться (кг/т) от 23 до 58 диоксида серы.

В Украине очистка дымовых газов от  $SO_x$  на ТЭС не производится. При горении угля в атмосферу вместе с летучей золой выделяются тяжелые металлы в их числе металлическая газообразная ртуть.

Использование обогащенного ртутью угля в коксохимии, металлургии, теплоэнергетике, а также в бытовых целях приводит к загрязнению окружающей среды ртутью и сопутствующими ей элементами: As, Sb, Pb, Se и др. Среднее содержание ртути в воздухе Донецка превышает фоновый уровень в 15-20 раз. Среднее содержание ртути в почвах незагрязненных заповедных ландшафтов юго-востока Украины, принятые за эталон доантропогенных почв Донбасса, составляет 0,037 мг/кг. Среднее значение техногенного фона в почвах Донецко-Макеевского района – 0,165 мг/кг, в горящих отвалах – 1,85 мг/кг. В золе и шлаке тепловых электростанций, работающих на Донецких углях, содержание ртути от 0,17 до 1,55 мкг/кг, в шлаках коксохимических заводов 1,12-1,18 мг/кг. Количество ртути в почвах г.Горловки в районе

Никитовского ртутного комбината достигает 15-20 мг/кг, в г.Енакиево вблизи коксохимического и металлургического заводов доходит до 10-15 мг/кг [7].

Сжигание углей- один из важнейших антропогенных источников загрязнения биосферы ртутью, вызывающей различные заболевания у человека (рак, инсульт, психические расстройства и др.). Ртуть полностью переходит в газообразное состояние в высокотемпературной зоне. Это подтверждают экспериментальные данные и термодинамический расчет, т.е. ртуть полностью переходит из сжигаемого угля в газы, выбрасываемые в атмосферу при  $t > 100^{\circ}\text{C}$ . Общее количество ртути, переходящей в газовую фазу, из 1т угля ( $g_i$ ) связано соотношением:  $g_i = m \cdot v$ , где  $m$ - количество ртути, соответствующее равновесным условиям, которое может содержаться в  $1\text{м}^3$  газовой фазы,  $v$ - объем газообразных продуктов, образующихся при переработке 1т угля. Количественная конденсация  $\text{Hg}_0$  из газообразных продуктов сжигания ( $V=7000\text{ м}^3$ ) не достигается даже при охлаждении до  $0^{\circ}\text{C}$  [8].

Основным концентратом и носителем ртути в углях является пирит (марказит), представленный тонкодисперсной вкрапленностью, размером менее 50-70 мкм, ассоциированной с органическим веществом. Промышленное обогащение углей с получением концентратов, включающих фракции с плотностью  $< 1,8$  или  $2,0\text{ г/см}^3$ , не позволяет существенно снизить количество ртути в продукте, поступающем на сжигание или коксование. Следовательно, после промышленного обогащения (при разделении угля на фракции различной плотности) «носителями» ртути являются концентраты, выход которых обычно составляет 0,8-0,85. Следовательно, после промышленного обогащения, как правило, от 41-51 до 90-95% ртути (в среднем 65-69% - в зависимости от выхода концентрата) извлекается в концентрат, а около 31-35% ее количества остается в твердых отходах обогащения, поступающих в отвалы. Угольные концентраты, в которые обычно переходит более 55-60% общего количества ртути, направляются на сжигание или коксование. Результат-загрязнение окружающей среды металлической ртутью или ее соединениями.

Кроме того, в пирите концентрируется большая группа халькофильных элементов: As, Mo, Sb, Cu, Zn, Ag, Bi, Se, Cd, Au и др. Как отмечалось ранее, эти элементы могут проявлять как токсичные свойства, так и являться промышленно-ценными. Так, например, максимальное содержание Pb (г/т) до 300 (среднее значение 1,37), As-700 (среднее 68), Ag-0,05 (среднее 0,003). То есть, при извлечении пиритной части угля, в ней может концентрироваться (г/т) Ag -0,9; Pb-60000; As-130000 и т.д.

Таким образом, если извлекать пиритную часть угля, при его обогащении, возможно не только получить концентраты промышленно-

ценных элементов, но, также резко сократить выбросы  $SO_x$  и тяжелых металлов I и II классов опасности в атмосферу.

При сжигании угля на ТЭС в Украине очистка от  $SO_x$  не производится. Оборудование для широко распространенного в мире мокрого известкового метода находится на стадии проектирования. Электронно-лучевой, аммиачный, сульфит-бисульфитный и др. способы сероочистки находятся на стадии экспериментальной проверки. Капитальные затраты на внедрение подобных установок довольно высоки и, как показывает мировая практика, составляют, в среднем 30-40% стоимости энергоблока. Реализация методов сероочистки связана с десульфурацией огромных объемов дымовых газов. Для этого требуется размещение крупногабаритного оборудования в ячейках энергоблоков, организация доставки, выгрузки, хранения значительного количества реагентов, строительство узлов приготовления поглотительных растворов и узлов утилизации продуктов сероочистки. Все это требует отведения под технологическое оборудование сероулавливающей установки значительных площадей, которых на действующих энергоблоках, из-за сильной плотности в размещении оборудования, практически нет.

Десульфурация тонкоизмельченных углей, подающихся на сгорание в котлы ТЭС, возможна методом высокоградиентной магнитной сепарации. При этом попутно будет получаться обогащенный большой группой микроэлементов концентрат пирита-сырье для получения серной кислоты и извлечения целого ряда металлов. В Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАНУ Украины разработан высокоградиентный криомагнитный (сверхпроводниковый) сепаратор СКМ, с помощью которого возможно обогащение слабомагнитных тонкозернистых минералов вплоть до микронных размеров. Сепаратор может быть использован для очистки угольного топлива от серы (пирита) и золы.

При очистке углей высокоградиентный магнитный сепаратор производительностью 10-100 т/час извлекает более 90% пиритной серы и до 40-50% других золообразующих примесей. При этом потребляемая мощность не превышает 15-20 кВт.

Высокоградиентная магнитная сепарация в сильных магнитных полях, создаваемых сверхпроводниковыми обмотками, является выгодным технологическим процессом. С помощью данного метода из угля может быть извлечена основная часть серы и “полезные” (токсичные) элементы, а затем из сконцентрированной магнитной фракции возможно извлечение большого количества ценных элементов в виде товарных продуктов.

По сравнению с другими способами создания магнитного поля, высокоградиентная магнитная сепарация в сильных магнитных полях обеспечивает значительно меньше энергопотребления и повышенную производительность в пересчете на единицу массы оборудования.

Сепаратор такой конструкции имеет в 10 раз меньший вес и потребляет в 10 раз меньше электроэнергии по сравнению с аналогичным сепаратором (без сверхпроводниковых обмоток).

Внедрение данной технологии позволит решить основную экологическую проблему - свести выбросы  $SO_x$  и тяжелых металлов в атмосферу к минимуму и попутно получить ценное комплексное сырье обогащенное большой группой микроэлементов.

### **Литература**

1. Т.А. Хоружая. Оценка экологической опасности, обеспечение безопасности. Методы оценки рисков. Мониторинг. Москва, 2002, 203с.
2. А.Г. Дворников. Формы ртути в углях Донбасса.- Докл. АН СССР, 1962, т.144, №5, с.1174-1177
3. М.А. Карасик, А.Г. Дворников. Ртутная опасность углей Донецкого бассейна и продуктов их переработки. М., 1968, 48с.
4. Руководство по проведению инвентаризации выбросов тяжелых металлов. Донецк-2001г.
5. Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис, А.В. Меру. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л., Наука, 1985, 239с.
6. М.Я. Шпирт, И.Х. Володарский, Л.А. Зекель. Закономерности поведения малых элементов в процессах переработки углей. Российский химический журнал. Т XXXVIII, №5, 1994, с.43-47
7. Б.С. Панов, О.А. Шевченко и др. К геологии Донбасса. Проблемы экологии. 1998, №1, с.17-25 (Донецк, ДонГТУ).
8. М.Я. Шпирт. Превращение ртути и ее соединений при переработки углей. Химия твердого топлива. 2002, №5, с.73-86.

Поступила в редакцию 11 января 2004 года