

Библиографический список

1. Галецький Л.С., Науменко У.З., Пилипчик А.Д., Польской Р.Ф. Техногенні родовища — нове нетрадиційне джерело мінеральної сировини в Україні // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності, 2002. — № 5–6. — С. 77–81.
2. Галецький Л.С., Польской Ф.Р. Роль техногенних ресурсів в розвитку мінерально-сировинної бази України // Техногенні ресурси України. — Тезиси доповідей конференції. — Київ, 1996. — С. 51–52.
3. Коломєєв В.Т., Макогон В.Ф. Возможности получения цветных и редких металлов из техногенных отходов // Техногенные ресурсы Украины. — Тезиси доповідей конференції. — Київ, 1996. — С. 42–44.
4. Петрова Л.О. Вплив на навколишнє середовище відходів вуглевидобутку і вуглепереробки // Геол. журнал. — Київ, 2002. — № 2. — С. 81–87.
5. Петрова Л.О. Періоди виведення деяких хімічних елементів з верхнього прошарку ґрунтів // Матеріали конференції «Природні ресурси Волині. Результати фундаментальних досліджень за 1993–2003 рр.», 2003. — С. 48–50.
6. Яцун В.К., Бент О.Й., Баклан Ф.Г., Дудкіна С.А. Про можливу золотоносність піщаних відсівів буто-щебеневого виробництва // Техногенні ресурси України. — Тезиси доповідей конференції. — Київ, 1996. — С. 38–39.

© Галецький Л.С., Польской Ф.Р., Петрова Л.О., Пилипчук А.Д., 2004

УДК 504 064 3(550.424:631.4:658.567)(477.6)

Инж. ПЕТРОВА Л.О. (Институт геологических наук НАНУ)

УМОВИ ФОРМУВАННЯ ТЕХНОГЕННИХ РОДОВИЩ

Дуже актуальним питанням сьогодення є комплексна переробка сировини без завдання шкоди довкіллю, але на сьогоднішній день не розроблено безвідходних технологій.

Видобуток і переробка мінеральної сировини на сучасному етапі спонукає до виникнення одночасно двох проблем: 1) екологічної — забруднення довкілля токсичними, важкими металами та їх сполуками; 2) економічної — зменшення ресурсного потенціалу держави.

Освоєння техногенних відходів пов'язане з особливостями зумовлене їх станом, властивостями та місцем складування.

Сучасні переробні потужності не спроможні комплексно вилучати всі потрібні компоненти з видобутої сировини. І тому відходи виробництва вміщують різні цінні елементи — благородні метали, рідкісні землі, а також значну кількість металів, які можуть використовуватися в різних галузях промисловості.

У відходах переробки кольорових і чорних руд та їх концентратів зосереджені значні концентрації цінних металів: Миколаївський глиноземний завод — Sc, Ga, Y, Au, Fe, Al; Запорізький титаномагнієвий комбінат — Sc, Nb, Ta, Y, Zr, V, Cu, Ti; Кримський завод двоокису титану — Рідкісні землі, Sr, P; Костянтинівський завод “Укрцинк” — Zn, Pb, Cu, Ag, Au; Микитівський ртутний комбінат — Hg, Sb, Au, Ag, Li, As; Побужський нікелевий завод — Ni, Zn; Нікопольський завод феросплавів — Mn, Sr, Y, Zn, Pb, Rb, Tl; Вінницьке ВО “Хімпром” та Сумське ВО “Хімпром” — Y, La, Ce, Sr, P; Донецький хімічно-металургійний завод — Zn, Y, Hf, Ta, Nb, W; Запорізький алюмінієвий комбінат — Ga, Y, Au, Fe, Al, Cu, Li; ВО “Харківторколірмет”, СП “Укрчормет” — Al₂O₃, Cu, Zn; “СП “Донкавамет” — Zn, Cu; Артемівський завод

кольорових металів — Та, Сu, Zn; Турбівський каоліновий завод — Се, La, Nd, Pr, Sm, Gd, Y, Dy, Er, які сконцентровані в монациті [1].

Золошлакова сировина вміщує мідь, нікель, кобальт, титан, цирконій, молібден, вольфрам та інші кольорові метали, які можуть мати промислове значення. Золи і шлаки кам'яного вугілля України вміщують рідкі та розсіянні метали (%): літій до 0,015; цезій до 0,005; стронцій до 0,02; барій до 1; галій до 0,003; скандій до 0,0015; ітрій до 0,005; лантану до 0,005; церій — 0,005, ванадій — 0,025; алюмінію — 20–30; заліза — 10–20.

Загальні запаси золошлакової сировини в Україні становлять — 300 млн.тон [3]. Вміщуючі породи, вугілля та зола вміщують чорні, благородні та рідкісні метали. Вугленосна товща та вугілля іноді мають підвищені чи навіть високі концентрації деяких елементів. за даними О.Ф. Горового і В.О.Давиденка у золи вугілля вміст германію досягає 1000 г/т (к.к. 714,8), літій — 10000 г/т (к.к. 312), ітербій — 100 г/т (к.к. 303), а у вугіллі кларк концентрації германію, літій та берилій становить 2–3, а ітербій 8 [2].

Окрім того відходи гравітаційного та флотаційного вуглезбагачення містять (г/т): ванадій — 110; селену — 10; гафній — 10; диспрозій — 10; золота < 0,5; марганцю $400 \geq 30000$; урану — 15–150; торій — 20; галій — 25; літій — 90–250 [7]. Окрім того відходи вуглевидобутку, в залежності від розташування шахтного поля, теж можуть вміщувати цінні компоненти, концентрація деяких елементів (ванадій, германій, галій, ітрій, селену) досягає промислових значень, але це малопотужні прошарки. Під час вуглевидобування такі малопотужні прошарки пустої породи та приконтатні зони вугільних пластів викидаються на земну поверхню і вступають у процеси окислення, міграції та концентрації у певних геолого-геохімічних умовах.

Оскільки всі відходи виробництва, як гірничодобувної, так і переробної галузей були сформовані в умовах відмінних від наземних, то надійшовши у геолого-екологічне середовище вони є метастабільними на земній поверхні. Хімізм процесів призводить до руйнування первинних мінералів у яких зберігався баланс компонентів. Згідно з процесами, які відбуваються в зоні гіпергенезу перший етап перетворення речовин супроводжується окисненням і розчиненням (хімічним та біохімічним) первинних мінералів та інших сполук металів насиченими кисневими водами. Гетерогенна реакція інконгруентного розчинення, як відомо, відбувається в дві стадії — інфільтрація іонів і молекул до поверхні кристала з утворенням нової мінеральної фази на межі розподілу мінерал — водний розчин та виніс водним розчином компонентів, які не беруть участі в новоутвореннях. І в залежності від того, яка із цих стадій відбувається повільніше залежить швидкість сумарної реакції, Р.Волласт вказує, що швидкість процесу розчинення залежить від конкуренції між дифузією реагуючих речовин та ефектом насичення [12]. Кінцевий етап підпорядкований лінійному закону, що встановлюється приблизно однаковими швидкостями утворення і руйнування шару вторинних продуктів реакції на межі розподілу фаз. Розчинення контролюється концентрацією компонентів розчину між первинними продуктами (техногенними відходами) та рідкою фазою. Якщо відвали чи “хвости” збагачені сполуками сірки, то в них ще відбувається сірчаноокислий процес, про що свідчить різке зменшення рН (до 3,4) біля основи териконів на стадії окислення і який прискорює розчинення багатьох мінеральних утворень.

В останні роки у механізмі руйнування в основному рудних мінералів встановлена вагома роль мікроорганізмів, особливо бактерій, якими цей процес супроводжується більш інтенсивніше чим дія тільки фізико-хімічних факторів [7].

Другий етап — винесення мікроелементів та їх сполук із техногенних відходів. Він супроводжується процесами дифузії та міграції. Поверхневі умови є сприятливими для міграції багатьох хімічних елементів як у іонній формі, так і в складі органічно-мінеральних комплексів. За наявності таких умов із техногенних відвалів виносяться ванадій, мідь, цинк, нікель, кобальт, марганець, германій, галій, срібло та ін., про що свідчать відвали у вуглевидобувному районі Донбасу, на яких завершилася стадія вторинної мінералізації (в них мікроелементи практично відсутні).

Мігруючі розчини з-під техногенних відходів надходять у ґрунти утворюючи техногенні геохімічні аномалії в них, які характеризуються комплексом металів. Відповідно ґрунти збагачуються важкими металами та іншими мікроелементами. Ґрунт на відміну від повітря і води малорухоме середовище. Міграція речовин у ньому відбувається дуже повільно. Внаслідок чого у місцях надходжень розчинів з-під відходів формуються зони з високим вмістом металів. Розповсюдження металів у ґрунтах з аномально високим вмістом має локальний характер і порівняно рівномірне поле з невисоким рівнем концентрацій за межами цих локальних зон.

Так, наприклад: техногенна геохімічна аномалія металургійного виробництва у м. Донецьку, яка має площу 6,8 км², акумулює (г/т): міді — 63–80000; свинцю — 45–4000; цинку — 250–50000; олова — 8–1500; срібла — 0,06–1,3; кадмію — 2–500; сурми — 20–500; берилію — 3–25; миш'яку до 120, а також інші метали в менших концентраціях [3]. За їхніми підрахунками прогнозовані запаси верхнього десятисантиметрового шару ґрунту становлять (т): олова — 15; свинцю — 45; міді — 180; цинку — 700. У промислових районах, де велика щільність промисловості, підвищений вміст металів у ґрунтах є площовим і в окремих випадках аномальні зони можуть з'єднуватися між собою і характеризуються суцільним розповсюдженням.

Головним питанням перерозподілу мікроелементів у поверхневій частині зони гіпергенезу є кінцевий шлях міграції вищезгаданих елементів та їх сполук.

Другий закон термодинаміки вказує на те, що люба система тяжіє до встановлення рівноваги між її компонентами. Тобто, мігруючі розчини (з-під техногенних відвалів) оскільки вони є проміжними компонентами між вихідними продуктами і стабільними сполуками у зоні гіпергенезу, то вони тяжіють до утворення таких стабільних комплексів — мінеральних чи просто фіксованих.

Тільки за наявності рівноваги між компонентами субстрату (ґрунту) і насиченими розчинами відбувається сорбція та мінералоутворення. Тобто інфільтраційні метасоматичні процеси на межі розділу тверда фаза — розчин за наявності великого градієнта концентрацій компонентів, який в ґрунтового профілі забезпечений більш чи менш інтенсивною інфільтрацією поверхневих вод де головною є гранична фаза. Саме тут за даними Г.Л. Поспелова [9] у конденсаційній зоні мікросистеми метасоматозу то вільний простір заповнюється новоутвореними фазами. Д.С. Коржинський [6] для таких систем вказував, що на збільшення їх потужності відбувається із збільшенням об'єму розчину, який фільтрується через одиницю площі перетину.

Фізико-хімічне моделювання процесів гіпергенної зміни порід різної будови дозволяє розглянути їх кількісну характеристику і визначити швидкість росту метасоматичних зон. Це дуже важливо у тому відношенні, що дає можливість оцінити період утворення концентрації металонесних горизонтів у вертикальному профілі поверхневої частини зони гіпергенезу. За такими принципами сформувався техногенне розсіпне родовище платиноїдів у Норильському гірничорудному районі, де вміст корисних компонентів у 2–3 рази більший чим у вихідних хвостах [10].

Виявлення ділянок у геохімічних ландшафтах де можливий процес встановлення хімічної рівноваги між мігруючими розчинами та компонентами ґрунту в пев-

них ландшафтно-геохімічних умовах є одним із основних питань де можуть накопичуватися ті чи інші хімічні елементи, тобто можна виявити перспективні ділянки для сучасного формування техногенних родовищ. Тим більше на земні поверхні відбуваються процеси сучасного вторинного рудного мінералоутворення [11].

Утворення в природних умовах гіпергенних метасоматичних утворень з усіма мінеральними парагенезисами, які були виявленні багатьма дослідниками [5–8 та ін.], залежать від гідродинамічного режиму фільтруючих вод і можуть формуватися тільки в тому випадку, якщо з одного боку буде інфільтрація метеорних вод через породи, а з іншого швидкість дренажу буде достатньою для встановлення фізико-хімічної рівноваги між розчином та новоутвореними мінералами.

Вивчаючи закономірності техногенезу, міграцію та перерозподіл мікроелементів у поверхневій зоні гіпергенезу на території Південно-Східного Донбасу України, виявлені підвищені, а іноді й високі концентрації деяких мікроелементів у аквальных та акумулятивно-елювіальних ландшафтах кларк концентрації деяких елементів у багато разів перевищує їх вміст у техногенних відходах та на техногенних аномаліях. Серед них мідь, хром, кадмій, срібло та ін. (Аналізувались рядові техногенні аномалії та відходи не маючі промислового значення.).

Тобто дані факти вказують на те, що якщо робити техногенні відвали неподалік від акумулятивних ділянок де у ґрунтах може встановлюватися фізико-хімічна рівновага, то за певний період часу в них може концентруватися значна кількість металів, до промислового значення. Це особливо дуже актуально для тих відходів, які вміщують рідкісні та благородні метали і які не можливо вилучити на сучасному рівні.

Библиографический список

1. Галецький Л.С., Науменко У.З., Пилипчик А.Д., Польской Р.Ф. Техногенні родовища — нове нетрадиційне джерело мінеральної сировини в Україні // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності, 2002. — № 5–6. — С. 77–81.
2. Горовой А.Ф., Давиденко В.А. О техногенных месторождениях в Донбасе // Техногенные ресурсы Украины. Тезисы докладов. — Киев, 1996. — С. 18–20.
3. Дудик А.М., Селяков С.Ю., Полякова В.Е. Почвы очагов химического загрязнения ПГА Донбаса — вторичное минеральное сырье для получения редких и цветных металлов // Техногенные ресурсы Украины. Тезисы докладов. — Киев, 1996. — С. 20–22.
4. Капиус Е.И. Золошлаковое сырье как источник цветных металлов // Техногенные ресурсы Украины. Тезисы докладов. — Киев, 1996. — С. 50.
5. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. — М.: Наука, 1972. — 248 с.
6. Коржинский Д.С. Условно-стационарные системы // Зап.Всесоюз.минерал. о-ва, 1979. — Т. CVIII. — Вып. 4–5. — С. 522–523.
7. Петрова Л.О. Роль техногенезу у формуванні метало концентрацій // Мін. ресурси України, 2003. — № 1. — С. 46–47.
8. Петрова Л.О. Періоди виведення деяких хімічних елементів з верхнього прошарку ґрунтів // Вісник Луцького університету, 2003. — С. 48–50.
9. Попелов Г.Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1973. — 355 с.
10. Самойлов А.Г., Шатков В.А. Опыт разработки техногенной россыпи платиноидов в Норильском горно-рудном районе // Мін. ресурси России, 2000. — С. 45–48.
11. Рысс Ю.С., Воронин Д.В. Вторичное минералообразование на верхних горизонтах рудных месторождений под воздействием естественного электрического тока // Методика и техника разведки, 1971. — 3 76. — С. 64–78.
12. Wollast R. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature // Geochim et Cosmochim. Acta, 1967. — 31. — Н. 40–47.

УДК 622.411

Канд. техн. наук, САПУНОВ В.А. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины), докт.геол.-мин.наук ПАНОВ Б.С. (ДонНТУ), канд. физ.-матем. наук СТАРИКОВ Г.П. (Институт физико-технических горных проблем НАН Украины), канд.геол.-мин.наук КУПЕНКО В.И. (ДонНТУ)

ТЕРМОИНИЦИИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ МЕТАНА УГЛЯМИ

Состояние вопросов управления газодинамическими свойствами угольных пластов сегодня является решающим фактором развития технологии и экономики шахтного производства.

Десорбция метана углями изучалась многими исследователями. Особый интерес в этих работах вызывает влияние воды на процесс десорбции (1.2) При этом роль воды оценивается неоднозначно. В ряде работ отмечено подавление дегазации за счет капсулирования метана, т.е. его запираания водой в порах определенного размера. В других работах, наоборот, отмечается ускорение десорбции. Васючков [2] выполнил анализ литературных данных и провел термодинамические расчеты различных вариантов десорбции метана увлажненными газонасыщенными углями, которые показали, что «термодинамически наиболее вероятным является процесс сорбции жидкости на свободных участках газонасыщенного угля и отсутствие десорбции метана по механизму замещения ... вода способствует десорбции метана ... по тепловому механизму ... температура угля после увлажнения повышается на 1,8°C. Влияние термического фактора на систему уголь — метан — вода исследовано слабо. Данная работа посвящена этому вопросу.

Экспериментальная часть

Поисковые исследования проводили с использованием разных подходов и реакторов разных типов, в частности испытано:

- использование проточных по водяному пару реакторов;
- газовыделение при нагревании перемешиваемой суспензии угля в воде;
- использование других конструкций.

Наиболее стабильные и интересные, на наш взгляд, результаты получены на установке, представленной на рис. 1.

Использовали донецкие угли марок Ж, К, ОС, фракцию 0,00–0,25 мм.

Характеристика углей представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика состава углей

Марка	Шахта	Технический анализ, %				Элементный состав, daf, %			
		N ^a	A ^d	S ^c	V ^r	C	H	N	O
Ж	им. Засядько	2,0	2,2	0,9	30,6	85,0	5,2	1,6	7,2
К	им. Ленина	2,4	0,9	1,0	26,9	86,4	4,6	1,5	6,6
ОС	им. Шмидта	0,6	0,9	0,8	15,6	90,8	4,1	1,4	2,8

Угли при отборе из пласта изолировали от контакта с воздухом. Термодесорбцию проводили на 5–7-й день после отбора угля из пласта. Насыщение углей