УЛК 504.054+504.4+504.5

Перспективы отвальных пород в качестве алюминиевого сырья

Дана общая оценка перспектив породных отвалов в качестве вторичного сырья. Наибольшая перспектива отвальных пород определяется высокими концентрациями глинозема. Изучено распределение и оценены ресурсы глинозема в исследованных отвалах центральной части г. Донецка.

А люминий – наиболее типичный литофильный породообразующий элемент Земли (кларк его составляет 8 %, по А. П. Виноградову). Наряду с кремнием входит в состав большей части породообразующих минералов – алюмосиликатов. Содержание алюминия в горных породах изменяется от 0,45 % (в ультрабазитах) до 10,45 % (в глинах и сланцах) [1].

Для получения металлического алюминия и других целей в промышленных масштабах глинозем производят преимущественно из бокситов (малокремнистых и маложелезистых), в значительно меньшей степени - из нефелиновых и алунитовых руд. Глинозем может быть получен и из некоторых других видов нетрадиционного сырья: псевдолейцита, дистена, силлиманита, андалузита, корунда, полевых шпатов, каолинита, высокоглиноземистых глин, анортозитов, алюможелезных руд, пирофиллита, давсонита, алюминита, алюмофосфатов, вторичного высокоглиноземистого минерального сырья (зола, шламы и др.).

Украина, как и любая другая страна с мощной многопрофильной промышленностью, потреб-

ляет большое количество металлического алюминия (первичного, вторичного, проката, фольги, сплавов и др.). Химический глинозем и первичный алюминий производятся на достаточно больших по мощностям Николаевском глиноземном заводе (НГЗ) и Запорожском алюминиевом комбинате (ЗАК). Сырьем для этих предприятий являются бокситы, импортируемые из Гвинеи (около 80 %), Австралии, Ямайки и других стран. Таким образом, алюминиевая промышленность Украины ныне обеспечивается только импортными бокситами стоимостью 450 – 550 дол. за 1 т [2]. Вместе с тем в недрах страны сконцентрированы существенные ресурсы сырья, которые могут стать значительным источником глинозема, других высокоглиноземистых продуктов и позволят снизить долю импортных бокситов [3].

Всевозрастающий спрос на алюминий и его сплавы вызывает необходимость вовлечения в сферу глиноземного производства новых видов сырья. В настоящее время в мировой практике существуют примеры использования в экспериментальных условиях для производства алюминия глин с повышенным содержанием глинозема (США), лейцитовых (Италия) и андалузитовых (Швеция) пород, лабрадоритов (Норвегия), алунитов и алюмосланцев (Япония), угольной золы в сочетании с высокоглиноземистыми глинами (Германия). При этом стоимость глинозема в 4 – 5 раз пре-



С. Г. ВЫБОРОВ, канд. геол-мин.наук (ДонНТУ)



А. А. СИЛИН, магистр (ДонНТУ)

Уголь Украины, июнь, 2012 33

вышает стоимость его извлечения из высокосортных бокситов.

Перспективно извлечение алюминия из отходов угольных предприятий – отвальных пород. Использование отходов добычи и обогащения угля - одна из важных задач, определяющих пути рационального развития всей угледобывающей промышленности. Породные отвалы, особенно горящие, - источники выбросов пыли и различных токсичных соединений, что негативно сказывается на окружающей среде и вызывает необходимость рассмотрения вопросов рационального, экономически и экологически эффективного использования отвальных пород. На предприятиях Донбасса практически отсутствуют мероприятия по использованию отходов угледобычи. Вся выдаваемая шахтами порода в основном складируется в отвалы. По ориентировочным данным, на территории бассейна находится около 1250 больших и малых породных отвалов, в которых на площади 5,5 тыс. га сосредоточено до 1800000 тыс. т

Использование породных отвалов в качестве источника техногенного сырья, в том числе алюминиевого, даст возможность решить сразу несколько проблем:

- в процессе разработки часть породных отвалов региона будет разобрана, что существенно снизит экологическую нагрузку;
- полученное в ходе переработки сырье позволит снизить объемы его импорта, что обеспечит большую независимость промышленного комплекса, его конкурентоспособность и повысит экономическую эффективность;
- в результате разборки породных отвалов будут освобождены значительные территории, которые можно использовать в различных отраслях народного хозяйства либо в целях рекреации.

Ранее уже проводились работы по изучению породных отвалов в качестве техногенных месторождений, ориентированные на расширение минеральносырьевой базы народного хозяйства [3 – 7]. Разные авторы рассматривали Al, Sc, Ga, Y, V, Ni, Ge как потенциально полезные компоненты. Исследователи сходятся в едином мнении о высокой сырьевой ценности отвальных пород. Подобные оценки периодически появляются в средствах массовой информации. Вместе с тем системные исследования оценки перспектив отвальных пород как вторичного сырья практически не проводились. В отчетах и фондовых материалах приводятся противоречивые данные о количестве отвалов, их размерах, морфологии, со-

стоянии, об объемах сосредоточенных в них отходов, о площадях занимаемых земель.

С 2008 г. авторы совместно с управлением экологической безопасности Донецкого горсовета систематизировали породные отвалы города, изучали их состояние, геохимическую специализацию, степень экологической опасности, оценивали перспективы отвальных пород как вторичного сырья. В 2008 г. были отобраны 22 пробы различных типов пород на трех отвалах. В лабораторных условиях количественными методами были определены концентрации токсичных элементов (Cd, Hg, As, Pb и др.), основных породообразующих оксидов (силикатный анализ), солевой состав водной вытяжки. Изучено распределение установленных микроэлементов и макрокомпонентов, установлены их поведение в процессе горения и окисления отвальных пород, минералого-геохимическая зональность ореолов окисления, что позволило определить степень экологической опасности процессов преобразования отвальных пород [8-10].

В 2011 г. было отобрано 100 литохимических проб отвальных пород из 29 отвалов, расположенных вблизи центральной части города. Пробы подверглись полуколичественному спектральному анализу на 40 элементах, количественными методами определена ртуть, в 50 пробах, специально отобранных из аргиллитов как наиболее перспективных и количественно преобладающих в отвалах, выявлены концентрации глинозема (Al₂O₃). Пробы из зон окисления с интенсивными проявлениями сульфатной минерализации на содержание глинозема не исследовались.

Сколь-нибудь значимые аномальные концентрации микроэлементов не установлены. Концентрации компонентов в породной массе отвалов по данным полуколичественного спектрального анализа приведены в таблице.

Во всех 50 пробах, отобранных для определения содержания глинозема, выявлены повышенные концентрации алюминия, превышающие кларк в 1,12 — 2,86 раза, что для петрогенного элемента весьма существенно. На основании полученных результатов сделан вывод: породная масса исследованных отвалов в качестве вторичного сырья может рассматриваться лишь на Al.

Один из основных показателей качества алюминиевого сырья – соотношение содержаний кремнезема и оксида алюминия (кремниевый модуль). Концентрации кремнезема в отобранных пробах не определялись, поэтому характеристика данного па-

Номер пробы	Концентрация элементов, г, в 1 т отвальных пород							
T P	Ga	Ni	V	Ge	Li	Zr	Y	Sc
Породный отвал шахты «Путиловская»								
1 – 6	10	50	100 – 150	1 – 1,5	30	150 - 200	15 – 20	10
		Породный отва	1 шахты ил	<i>н. Ф. Кона</i>				
7 – 8	10	50	100	1	20	200	20	10
		Породный отва.	л шахты «І	Владимир»				
9–12	10	50 - 70	70 – 100	1	20	200	20	10
Породный отвал № 4 шахты им. М. Горького								
13 – 20	10	20 - 50	50 – 100	1 – 2	20 - 30	100 - 200	15 – 20	7 – 10
Породный отвал шахты «Центрально-Заводская»								
21 – 22	10	50	100	1	30	200	20	7 – 10
		Породный отвал	шахты «Гл					
23 – 25	10	30 - 50	100	1	20 - 30	150 - 200	15 – 20	7 – 10
Породный отвал № 1 шахты «Мария»								
32 – 35	10	50	100	1,5	15 - 30	200	15 – 20	10
Породный отвал шахты «Панфиловская»								
37 – 46	10	30 - 50	100	1 – 1,5	20 - 30	150 - 200	15 – 20	10
Породный отвал шахты «Пролетарий»								
47 – 49	10	50 - 70	70 – 100	1 – 1,5	30	200	20	10
Породный отвал шахты «Ветка № 4»								
50 – 52	10	30 - 50	100	1,5	20 - 30	200	15 – 20	7 – 10
Породный отвал № 2 шахты им. Шверника								
57 – 61	10 - 15	30 - 50	100	1 – 1,5	20 - 30	200	20	7 – 10
Породный отвал шахты «Трампарковая № 3»								
65 – 67	10	50	100	1,5	30	200	20	7 – 10
Породный отвал шахты № 4-17								
68 - 70	10	50	70 – 100	1	30	200	20	10
		Породный отвал № 1	i .					
73 – 83	10	50 - 70	70 – 100	1 – 1,5	20 - 30	150 - 200	15 – 20	7 – 10
Породный отвал шахты им. Калинина № 7 – 8								
84 – 86	10	20 - 50	50 – 100	1 - 2	30	150 - 200	15 – 20	7 – 10
Породный отвал № 1 шахты «Центрально-Заводская»								
87 – 90	10	50	100	1 – 1,5	30	200	20	10
Породный отвал шахты № 31								
95 – 97	10	50	100		20 - 30	200	20	7 – 10
Породный отвал шахты «Ветка Наклонная»								
99 – 100	10	50	100	1,5	20 - 30	150 - 200	15 – 20	10
Кларк глинистых пород	30	95	130	2	60	200	30	10

раметра приводится по опубликованным результатам исследований некоторых отвалов города [6, 7]. Отвальные породы содержат кремнезем на уровне 44-66%, что, безусловно, осложняет извлечение из них алюминия. Отношение концентраций глинозема к кремнезему (кремниевый модуль) – в пределах 0.30-0.42 ед.

Установлено, что концентрация глинозема в породных отвалах Донецка колеблется в пределах 11,7 – 29,4 %. Она зависит от уровня его изначального содержания в отрабатываемой осадочной породе, которое определяется условиями седиментогенеза первичного осадка, последующими процессами диагенеза, катагенеза и гидротермальных

Уголь Украины, июнь, 2012 **35**

преобразований. Установлено также, что одними из важных факторов, влияющих на распределение глинозема в породной массе, являются характер и степень ее преобразования в пределах отвала.

Процессы окисления породной массы детально изучены в 2008 г. на отвале шахты «Ветка № 1 – 7». В разной степени они заметны на поверхности практически всех обследованных отвалов. По визуальным структурно-вещественным признакам в очагах окисления отвальных пород выделяются четыре зоны, проявившиеся в приповерхностной части отвалов. В этих зонах происходит значительное преобразование исходного вещества, активизируются процессы миграции. В первой зоне находится первичный рыхлый материал отвала характерного черного цвета. Породы представлены неизмененными аргиллитами и алевролитами, реже песчаниками, встречаются отдельные куски угля, т. е. по составу они соответствуют поступающим в отвал породам углеотходов.

Далее расположена переходная зона, в которой породы приобретают бурый, вишневый оттенок. Отчетливо выделяются налеты, прожилкововкрапленные тонкозернистые агрегаты серы желтого цвета. В ассоциации с серой отмечается белая сульфатная минерализация, которая также заполняет поры, трещины, образует налеты в виде корочек тонкозернистых «землистых» агрегатов. Здесь породы хрупкие, крошатся в случае приложения незначительных усилий.

Зона желтой гидрогенной минерализации сменяется зоной белой сульфатной минерализации, которая пропитывает породную массу и отдельные обломки, образует прожилки, вкрапленники и налеты, заполняет поры и межобломочное пространство. Здесь исходные породы приобретают красный цвет. Эта зона постепенно сменяется полностью окисленными породами кирпично-красного цвета. Сульфатная минерализация визуально не обнаруживается. Породы приобретают более прочную структуру и пористость, местами под действием высоких температур спекаются в прочную брекчиевидную массу, включающую в себя обломки пород различного размера, а также мелкие спекшиеся частицы.

Поведение значительной части компонентов породной массы в процессе ее окисления имеет закономерный и вполне объяснимый характер. Так, рост концентрации в окисленной породе по отношению к исходной устанавливается для следующих породообразующих компонентов: кремнезема — от 50,21 до 54,36 %; глинозема — от 17,73 до 20,86 %; Fe_2O_3 —

от 6,31 до 9,43 %; CaO – от 0,93 до 1,3 %; Na₂O – от 0,93 до 1,05 %; SO₃ – от 1,93 до 3,27 %. Почти в 2 раза увеличивается концентрация водорастворимого (подвижного) сульфат-иона $SO_4^{\ 2-}$ (от 9796,1 до 17463,7 мг/кг).

Увеличение концентрации кремнезема, глинозема и оксидов железа обусловлено их практически неподвижным состоянием в процессе окисления. Эти компоненты не могут переходить в высокоминерализованный поровый водный раствор, насыщенный сульфатами, поэтому их концентрация возрастает благодаря выносу подвижных компонентов из исходных пород при окислении или горении последних. При этом монолитные породы становятся пористыми. В переходных зонах поры заполняют сера и легко растворимые водой сульфаты, гидрокарбонаты, а на удалении от очагов окисления, где вымывание этих минералов атмосферными водами опережает процессы их образования, видны пустоты различной формы. Пустоты образовались на месте ранее существовавших окисленных минеральных агрегатов и органического вещества. Поэтому для роста концентрации малоподвижных компонентов достаточно выноса других, подвижных компонен-

Увеличение концентрации оксидов кальция и микроэлементов может быть обусловлено их выносом из промежуточных зон окисления, где отмечается падение содержания. Сера в качестве самостоятельной минеральной фазы формируется как промежуточный продукт окисления сульфидной серы в сульфатную, поэтому ее агрегаты желтого цвета окаймляют очаги окисления и горения отвальных пород. Оксиды натрия, серы и сульфат-ион подвижные, их максимальные концентрации отмечают-

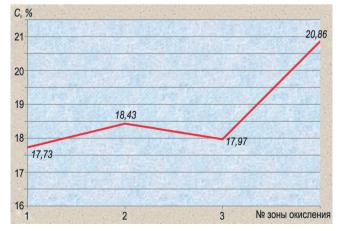


Рис. 1. Распределение ${\rm Al_2O_3}$ в аргиллитах выделенных зон процесса окисления.

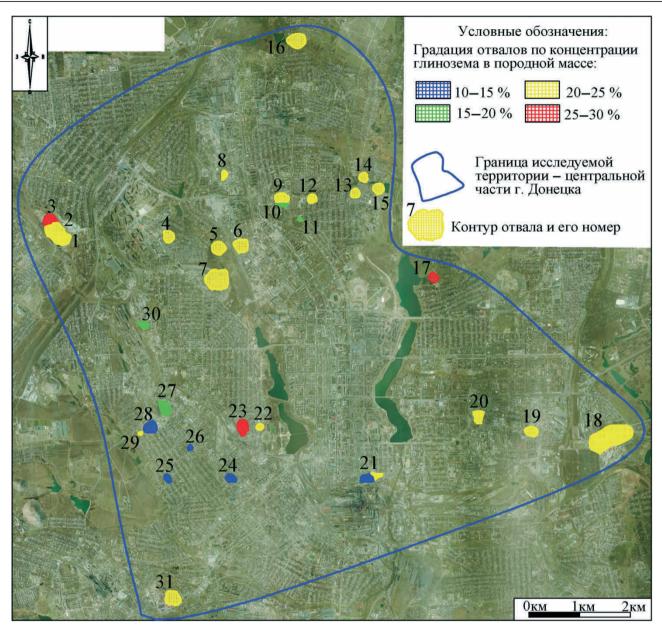


Рис. 2. Схема размещения обследованных породных отвалов г. Донецка и установленные в них уровни концентраций глинозема. Породные отвалы, выделенные на схеме: I, 2 и $3 - \mathbb{N}_2$ 1, 2 и 3 шахты «Панфиловская»; 4 - шахты «Пролетарий»; 5 - шахты «Ветка \mathbb{N}_2 1 — $1 - \mathbb{N}_2$ 1 и $1 - \mathbb{N}_2$ 1 и $1 - \mathbb{N}_2$ 1 и $1 - \mathbb{N}_2$ 2 и $1 - \mathbb{N}_2$ 1 и $1 - \mathbb{N}_2$ 2 шахты $1 - \mathbb{N}_2$ 2 им. М. Горького; $1 - \mathbb{N}_2$ 1 и $1 - \mathbb{N}_2$ 1 им. М. Горького; $1 - \mathbb{N}_2$ 1 им. Ф. Кона; $1 - \mathbb{N}_2$ 1 им. М. Горького; $1 - \mathbb{N}_2$ 1 им. Ф. Кона; $1 - \mathbb{N}_2$ 1 им. М. Горького; $1 - \mathbb{N}_2$ 1 шахты «Ватка «Путиловская»; $1 - \mathbb{N}_2$ 1 шахты «Мария»; $1 - \mathbb{N}_2$ 1 шахты «Заперевальная»; $1 - \mathbb{N}_2$ 1 шахты им. Калинина $1 - \mathbb{N}_2$ 2 — $1 - \mathbb{N}_2$ 1 шахты «Дентрально-Заводская»; $1 - \mathbb{N}_2$ 1 шахты «Ливенка $1 - \mathbb{N}_2$ 1 шахты «Прековая $1 - \mathbb{N}_2$ 2 шахты «Пивенка $1 - \mathbb{N}_2$ 2 шахты «Смолянка»; $1 - \mathbb{N}_2$ 1 шахты «Прековая $1 - \mathbb{N}_2$ 3 и $1 - \mathbb{N}_2$ 1 и $1 - \mathbb{N}$

ся в промежуточной зоне развития белой сульфатной минерализации. Именно здесь наблюдается относительное снижение концентраций неподвижных компонентов, включая глинозем, за счет макси-

мального концентрирования сульфат-иона. Окисленные кирпично-красные породы уже обеднены этими компонентами за счет их вымывания атмосферными осадками. Поведение глинозема в процессе окис-

Уголь Украины, июнь, 2012 **37**

ления позволяет сделать вывод о том, что в качестве техногенного источника алюминия наибольший интерес представляют окисленные перегоревшие отвальные породы – аргиллиты (рис. 1).

Рассмотренные зоны окисления проявлены на поверхности большей части отвалов, независимо от температурного режима и стадии их преобразования [10]. Например, обширные зоны окисления с относительно низким температурным режимом установлены на отвале шахты «Владимир», который в настоящее время находится в состоянии частичной разборки, его поверхность и борта срезаны. Окисленные кирпично-красные породы сохраняют рыхлое сложение. Масштабный очаг горения, выделяющийся с поверхности горячими парогазовыми выбросами и зональным распределением фумарольной минерализации, выявлен на отвале № 1 шахты «Заперевальная», где отчетливо заметны стадии спекания и частичного плавления породной массы.

Связь концентрации глинозема со стадиями температурного преобразования породной массы не устанавливается. Так, в перегоревших и частично переплавленных породах отвала № 2 шахты им. Шверника зафиксированы концентрации глинозема на уровне 14 %, а в менее интенсивно преобразованных породах отвала шахты «Мария», преимущественно рыхлого сложения, концентрация Al₂O₂ превышает 25 %. Уровень концентрации глинозема в отвалах зависит от его первичного содержания в отрабатываемых пластах. Процессы окисления и горения способствуют дополнительному концентрированию Al_2O_3 на уровне нескольких процентов содержания подвижных при горении и окислении компонентов – оксидов углерода, серы, азота и некоторых других.

Полученные результаты позволили разделить породные отвалы по концентрации глинозема в слагающих их аргиллитах. Наименьшие концентрации глинозема (11,7 %) установлены в аргиллитах отвала шахты «Трампарковая № 3». В основной части отвалов содержание глинозема составляет 20 – 25 %, лишь в нескольких пробах концентрация превысила 25 %. Эти отвалы наиболее перспективны в отношении извлечения глинозема и рекомендуются для дальнейших детальных исследований.

По концентрации глинозема в пространственном расположении отвалов намечается закономерная концентрационная зональность (рис. 2). Отвалы с наиболее низкими концентрациями глинозема (менее 20 %) приурочены к юго-западу исследуемой территории, они образуют цепочку, протягивающу-

юся с юго-востока на северо-запад. Область их распространения ограничена с юго-запада отвалом шахты № 31, с северо-востока — более ранним (нижней частью) отвалом № 1 шахты «Центрально-Заводская» и отвалами шахты «Ливинка № 4», № 1 шахты им. М. Горького и шахты «Панфиловская».

Северо-западная ориентировка отвалов с низкими концентрациями глинозема совпадает с общим простиранием каменноугольных пород. Поэтому зональность, вероятнее всего, обусловлена отработкой близких по возрасту, литолого-фациальным условиям образования и вещественному составу пластов.

Для оценивания ресурсного количества глинозема в обследованных породных отвалах проведены расчеты по формуле

$$Q = K_{\mathbf{u}}MC$$
,

где Q – прогнозные ресурсы глинозема, т;

 $K_{\rm H}$ — понижающий коэффициент, учитывающий надежность полученных результатов, принятый равным $0.8~{\rm eg.}$:

M — масса отходов, сосредоточенных в отвалах, т; C — усредненное солержание компонента в 1 т оцень

C – усредненное содержание компонента в 1 т оцениваемых отходов.

В отвалах размещено 94503 млн т породной массы, в том числе с концентрацией глинозема менее 20%-7495 млн т, 20-25%-83522 млн т, более 25%-3486 млн т. Расчетное количество глинозема, сосредоточенное в отвалах, составляет 17015 млн т, в том числе в отвалах с концентрацией менее 20%-938 тыс. т, 20-25%-15273 млн т, 25-30%-804 тыс. т (рис. 3).

Выводы. Проблема породных отвалов не имеет однозначного разрешения. Каждый отвал уникален по своим параметрам (состоянию процессов окисления, вещественному составу, размерам, морфоло-

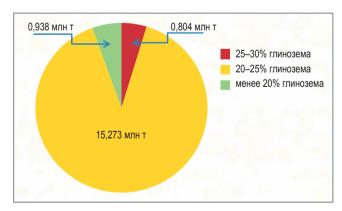


Рис. 3. Распределение прогнозных запасов глинозема в породной массе отвалов в соответствии с уровнями концентрации ${\rm Al_2O_3}$.

гии) и по месту расположения. Поэтому решение по конкретному отвалу должно быть индивидуальным на основе комплексных исследований. Исходя из установленных высоких концентраций глинозема некоторые отвалы можно рекомендовать для дальнейшего более детального изучения.

Полученные в ходе исследований данные позволяют сделать вывод о том, что большая часть породных отвалов угольных шахт г. Донецка перспективна в качестве вторичного сырья для производства глинозема. Особого внимания заслуживают отвалы с концентрацией глинозема выше 20 %. Однако использование отвальных пород в качестве алюминиевого сырья будет определяться технологией извлечения глинозема, которая должна предусматривать переработку преобладающей в количественном отношении породной массы с концентрацией ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ от 20 % и выше. Отсутствие экономически эффективных технологий извлечения глинозема из отвальных пород — основная причина того, что отвалы до настоящего времени не переработаны.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Методические* рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Алюминиевые руды. М., 2007. 38 с.
- 2. *Мировой* рынок: цены на неметаллические ископаемые в июне (CIF, основные порты Западной Европы)*/ Металл Украины, СНГ, мира// http://ukrmet.dp.ua/2011/08/07/mirovoj-rynok-ceny-na-nemetallicheskie-iskopaemye-v-iyune-sif-osnovnye-porty-zapadnoj-evropy. html [16.10.2011 19:15:24]

- 3. *Металічні* і неметалічні корисні копалини України [Д. С. Гурський, К. Ю. Єсипчук, В. І. Калінін, В. А. Куліш]. Київ Львів: Центр Європи, 2005. 785 с.
- 4. *Мнухин А. Г.* Комплексная переработка породных отвалов шахт Донецкого региона// http://www.maknii. makeevka.com/razrabotki.shtml?otval1
- 5. Проскурня Ю. А. Минералогия породных отвалов угольных шахт Донбасса (на примере Донецко-Макеевского промышленного района): дис. ... канд. геолог. наук: 04.00.11 / Ю. А. Проскурня. Донецк, 2000. 165 с.
- 6. Пелипенко С. А. Изучение отвалов шахт и углеобогатительных фабрик с целью их утилизации (Донецко-Макеевский район) // С. А. Пелипенко. Артемовск: ГГП «Донбассгеология», Артемовская ГРЭ, 1993. 279 с.
- 7. *Канана Я. Ф.* Анализ и обобщение данных по оценке пригодности вскрышных пород и отходов добычи и переработки угля для промышленного использования. Донецк: ПО «Укруглегеология», Димитровская ГРЭ, 1987. 185 с.
- 8. Выборов С. Г. К оценке влияния породных отвалов на окружающую среду городских территорий / С. Г. Выборов, Р. В. Кишкань, А. А. Силин // Форум горняков 2010: междунар. науч.-техн. конф. Днепропетровск, 2010.-C.238-246.
- 9. Выборов С. Г. Экологические последствия структурновещественных преобразований отвальных пород терриконов / С. Г. Выборов, Ю. А. Проскурня, А. А. Силин // Наук. праці ДонНТУ. Сер. гірничо-геолог. 2010. Вип. 11 (161). С. 155 160.
- 10. Выборов С. Γ . Особенности воздействия отходов углеобогащения на геологическую среду // Уголь Украины. 2011. № 6. С. 40 43.

Уголь Украины, июнь, 2012