

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ, МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ
ВОСТОЧНОУКРАИНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени ВЛАДИМИРА ДАЛЯ**

**Л.Г. Зубова, А.Р. Зубов,
К.И. Верех-Белоусова, Н.В. Олейник**

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ТЕРРИКОНОВ УГОЛЬНЫХ ШАХТ
ДОНБАССА**

Монография

Луганск 2012

УДК 504.06

З 91

Рекомендовано Ученым советом
Восточноевропейского национального университета имени Владимира Даля
Протокол № 9 от 27. 04. 2012 г.

Рецензенты:

Голубничий П. И., доктор физико-математических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки и техники Украины
Бранспиз Ю.А., доктор технических наук, профессор

Зубова Л. Г.

З 91 Получение металлов из терриконов угольных шахт Донбасса: монография./ Л. Г. Зубова, А.Р. Зубов, К.И. Верех-Белоусова, Н.В. Олейник - Луганск: изд-во ВНУ им. В. Даля, 2012.- 144 с. табл. 38; рис. 35; библиогр. 156 назв.

ISBN 978-966-590-946-0

В монографии рассматривается современное состояние утилизации отвальной породы угольных шахт. Показано усовершенствование кислотного выщелачивания и новое биохимическое выщелачивание Al из терриконов. Продемонстрирована возможность получения Ga, Ge, Bi, Fe, U методами флотации и биохимического выщелачивания из отвальной породы угольных шахт Донбасса.

Для научных сотрудников, специалистов, сфера деятельности которых связана с экологией угледобывающей промышленности, преподавателей, аспирантов и студентов.

У монографії розглядається сучасний стан утилізації відвальної породи вугільних шахт. Показано удосконалення кислотного вилуговування та біохімічне вилуговування Al з териконів. Продемонстрована можливість отримання Ga, Ge, Bi, Fe, U методами флотації і біохімічного вилуговування з відвальної породи вугільних шахт Донбасу.

Для наукових співробітників, фахівців, сфера діяльності яких пов'язана з екологією вугледобувної промисловості, викладачів, аспірантів та студентів.

УДК 504.06

ISBN 978-966-590-946-0

© Л.Г. Зубова, А.Р. Зубов,
К.И. Верех-Белоусова, Н.В. Олейник, 2012

© Восточноевропейский
национальный университет
имени Владимира Даля, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	5
1. Современное состояние утилизации отвальной породы угольных шахт Донбасса.....	6
1.1.Формирование отвалов угольных шахт и оценка их экологической опасности.....	6
1.2.Современные способы утилизации отвальной породы угольных шахт.....	21
1.2.1.Утилизация породы с получением строительных материалов.....	22
1.2.2.Использование отвальной породы в качестве удобрений.....	27
1.2.3.Использование отвальной породы в качестве сырья для металлургии.....	30
2. Использование породных отвалов угледобычи как сырья для получения алюминия.....	30
2.1. Усовершенствование кислотного выщелачивания алюминия из отвальной породы.....	35
2.2. Биохимическое выщелачивание алюминия из отвальной породы.....	43
2.2.1. Получение <i>Th. ferrooxidans</i> из проб шахтной воды и отвальной породы.....	43
2.2.2. Получение алюминия биохимическим выщелачиванием из отвальной породы...	47
2.3. Сравнение показателей экологических аспектов получения алюминия способом биохимического выщелачивания с известными технологиями.....	50
3. Извлечение галлия и германия из отвалов и разработка схемы комплексной малоотходной переработки отвальной породы.....	54
3.1. Использование отвальной породы с целью получения германия.....	56
3.1.1. Общие сведения о германии.....	56
3.1.2. Получение германия из угля и продуктов переработки угля.....	58
3.1.3. Получение германия при биохимическом выщелачивании алюминия и флотации отвальной породы.....	59
3.2. Использование отвальной породы с целью получения галлия.....	63
3.2.1. Общие сведения о галлии.....	63
3.2.2. Получение галлия из угля и продуктов его переработки.....	64
3.2.3. Получение галлия при биохимическом выщелачивании алюминия и флотации отвальной породы.....	65
3.3. Флотация отвальной породы как способ снижения негативного действия отвалов на окружающую среду.....	67

3.4. Обоснование экологически приемлемой схемы комплексной малоотходной переработки отвальной породы.....	70
3.4.1. Получение алюминия, галлия и германия по схеме биохимического кучного выщелачивания из отвальной породы.....	70
3.4.2. Схема комплексной переработки отвальной породы.....	76
3.4.3. Схема эколого-технических природоохранных мероприятий при реализации способа кучного выщелачивания.....	81
3.5. Снижение токсичности отвальной породы при переработке способом кучного выщелачивания.....	84
3.6. Экономическая эффективность комплексной добычи металлов из отвальной породы.....	87
4. Получение висмута из отвальной породы угольных шахт.....	90
5. Оценка возможности извлечения железа из отвалов.....	104
6. Исследование возможности получения урана из отвальной породы угольных шахт.....	114
6.1. Механизм накопления урана в пиритовых пластах осадочных пород.....	114
6.2. Химическое преобразование урана в отвалах угольных шахт и формирование на прилегающей территории геохимических аномалий с его участием.....	116
6.3. Исследование радиоактивности отвалов угольных шахт.....	120
6.4. Влияние окислительно-восстановительной обстановки на радиоактивность.....	126
6.5. Получение урана из отвальной породы.....	129
Литература.....	132

ПРЕДИСЛОВИЕ

Характерной чертой Донбасса, его визитной карточкой являются терриконы – породные отвалы угольных шахт. За 200 лет добычи угля в регионе их накопилось более 1500. Они содержат всю таблицу Менделеева и поэтому многими учеными рассматриваются как потенциальные техногенные месторождения полезных ископаемых. Так как проблема исчерпания природных ресурсов (в том числе и металлических руд) стоит очень остро, уже сейчас ставятся задачи рассмотрения различных новых вариантов пополнения этих ресурсов.

В связи этим мы рассмотрели возможность извлечения металлов из отвалов крупнотоннажных отходов угольной промышленности Донецкого угольного бассейна – терриконов.

Какие же элементы можно извлечь из отвальной массы? Это Al, Ga, Ge, Bi, Fe, U и др.

В основу монографии положены результаты многолетнего теоретического и экспериментального изучения кислотного и биохимического выщелачивания Al, флотации Bi, флотации и биохимического выщелачивания Ga и Ge, восстановления органическим веществом Fe.

В результате теоретических исследований проанализирован механизм накопления урана в глубинных пиритовых пластах и его химическое преобразование в отвалах угольных шахт. Оценена возможность получения урана из породы терриконов.

Выполненные исследования показали, что очень перспективным направлением утилизации с мировой новизной является биохимическое выщелачивание алюминия из отвальной породы. Степень извлечения элемента составляет 64% и не является предельной.

На все вышеприведенные разработки получены охранные документы – патенты Украины (№29372, №34830А, №37430, №44988А, №45988, №52907, №52908А, №53848А, №67207А).

Авторы: Л. Г. Зубова, доктор технических наук, профессор [общее руководство исследованиями и редактирование монографии, написание разд.6]; А. Р. Зубов, доктор сельскохозяйственных наук, профессор [общее руководство исследованиями и редактирование монографии]; К. И. Верех-Белоусова [разд. 2, 3]; Н.В. Олейник [разд. 1, 4, 5].

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УТИЛИЗАЦИИ ОТВАЛЬНОЙ ПОРОДЫ УГОЛЬНЫХ ШАХТ ДОНБАССА

1.1. Формирование отвалов угольных шахт и оценка их экологической опасности

Острой экологической проблемой для Донбасса было и остается отрицательное влияние на окружающую среду последствий многолетней интенсивной добычи угля и закрытие в короткие сроки десятков глубоких нерентабельных шахт [1, 2]. Высокие объемы добычи угля отмечены в 1970-1975 гг., обусловленные применением при работе новой техники, механизированных комплексов и средств автоматики, которые достигли в 1976 году рекордного размера за всю историю отрасли в Украине – 218, 2 млн т угля [3].

Интенсивное строительство новых, а также реструктуризация и техническое переоснащение действующих шахт оборудованием нового технического уровня продолжалось до 1990 года. В период демократических перестроечных событий в стране началось забастовочное движение шахтеров, что привело к снижению производства угля до 164,8 млн т в 1990 году. Последовавший распад Советского Союза вызвал структурный технический и экономический кризис в Украине и, как следствие, дальнейшее резкое снижение уровня угледобычи до 94,44 млн т в 1994 году. В следующем году началась реструктуризация угольной промышленности с поспешной повальной ликвидацией (затоплением) 19 шахт и одного разреза, в том числе потенциально производительных и с подготовленными высококачественными запасами угля. В результате резкого сокращения финансовой поддержки со стороны государства добыча угля снизилась до катастрофического уровня – 71,7 млн т в 1996 году, и этот губительный процесс продолжался и в дальнейшем (рис. 1.1) [3-5]. Ликвидация угольных шахт проводилась без учета прогнозных оценок экологических последствий с частыми нарушениями

природоохранного законодательства в условиях недостаточного финансирования мероприятий, направленных на обеспечение экологической безопасности, что привело к существенному осложнению экологической ситуации в угледобывающих регионах [1, 6].

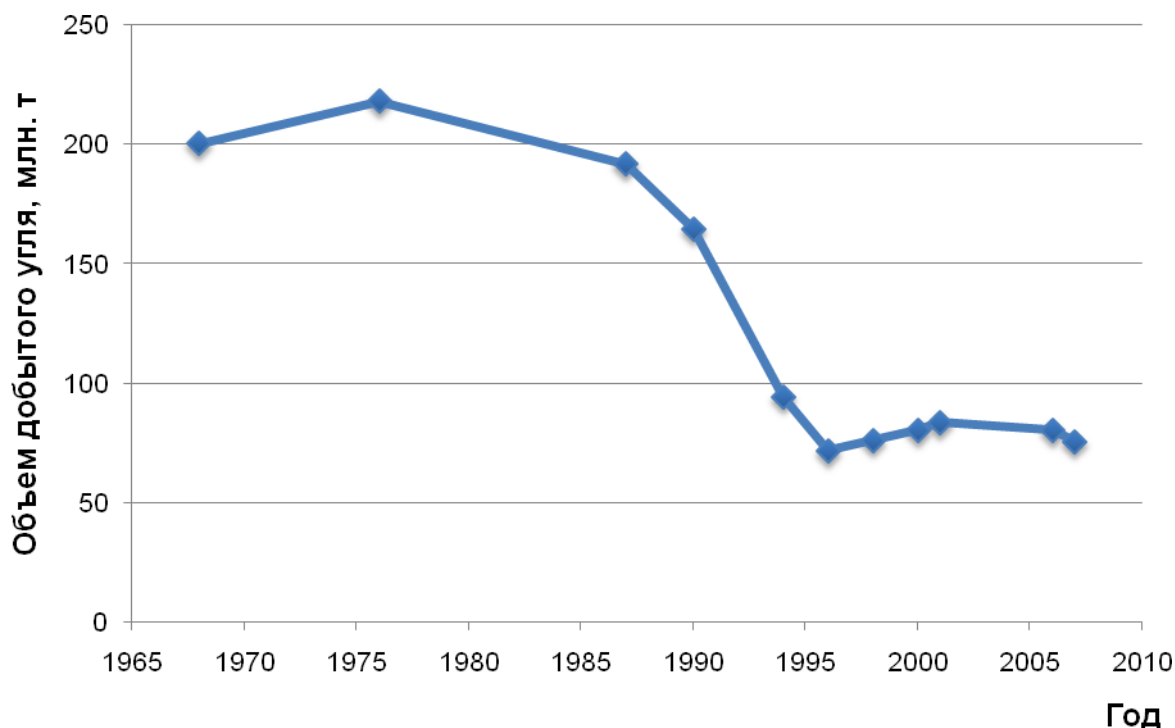


Рис. 1.1. Динамика снижения объемов добычи угля в Украине

На основании данных, представленных на рис. 1.1, можно сделать вывод о том, что за период 1990-2007 гг. годовая добыча угля в Украине снизилась в 2,2 раза.

Реструктуризация угольной промышленности сопровождается уменьшением техногенной нагрузки на атмосферный воздух угольных регионов; снижением валового выброса загрязняющих веществ, которое находится в пределах 80...99 % по сравнению с количеством до начала ликвидационных работ; приостановлением оседания земной поверхности, вызываемым ведением горных работ; освобождением промышленных площадок с рекультивацией и возвратом земель [7]. Снижаются объемы сбросов шахтных вод в природные водоемы, так, например, в Луганской

области с 259,2 млн м³ в 1996 году – до 228,3 млн м³ в 2000 году. Но закрытие шахт способствует развитию других экологически нежелательных последствий, а именно: изменению гидрологического и гидрохимического режимов рек, гидродинамического и гидрохимического режимов грунтовых вод, которое обуславливает затопление, подтопление, заболачивание и засоление почв вследствие резкого повышения уровня грунтовых вод в рамках шахтных полей; изменению состояния водоносных горизонтов, которые были осушены горными работами и вследствие их затопления высокоминерализованными шахтными водами; образованию болот на площадях «блюдец проседания» в рамках шахтного поля, подтоплению и разрушению сооружений; изменению растительного мира и в целом ландшафта. При закрытии шахт в режиме «сухой» ликвидации возникает необходимость сброса в гидрографическую сеть большого количества шахтных вод [1, 8]. Кроме этого наблюдается снижение образования отходов промышленности в Украине, поскольку в 1993 году они составили 93,684 млн м³, в 1998 – 24,363 млн м³, в 2007– 18,27 млн т [9-11].

Накопление угольных отходов обусловлено использованием в шахтах устаревших технологий добычи угля, в результате на поверхность поднимаются огромные массы высокозольных пустых пород (зольность добытых в Украине углей с 1965 по 2000 год повысилась с 20 до 36,7 %) и снижается качество добываемого угля (рис. 1.2) [8, 9, 12-14]. На действующих шахтах интенсивно отрабатываются наиболее продуктивные по мощности угольные пласты, запасы которых истощаются, поэтому ведется выработка тонких пластов мощностью до 0,7 м, которые составляют 50 % запасов угля Западного Донбасса. Применяемые на сегодняшний день технологии отработки таких пластов приводят к отрицательным экономическим показателям, ухудшению качества угля за счет присечки боковых пород. Маломощные угольные пласты являются ценными и с точки зрения их комплексного использования, так как содержат более высокие концентрации металлов, по сравнению с мощными пластами [5, 15].

Темпы использования отходов угольных шахт в Донбассе снижаются с каждым годом на протяжении 1990-1999 гг., наблюдается стойкая тенденция к уменьшению объемов применения отходов – ежегодно в среднем на 20 %, по сравнению с предыдущим годом, а в последние годы составляют всего около 17% от ежегодной выдачи на поверхность [8-10].

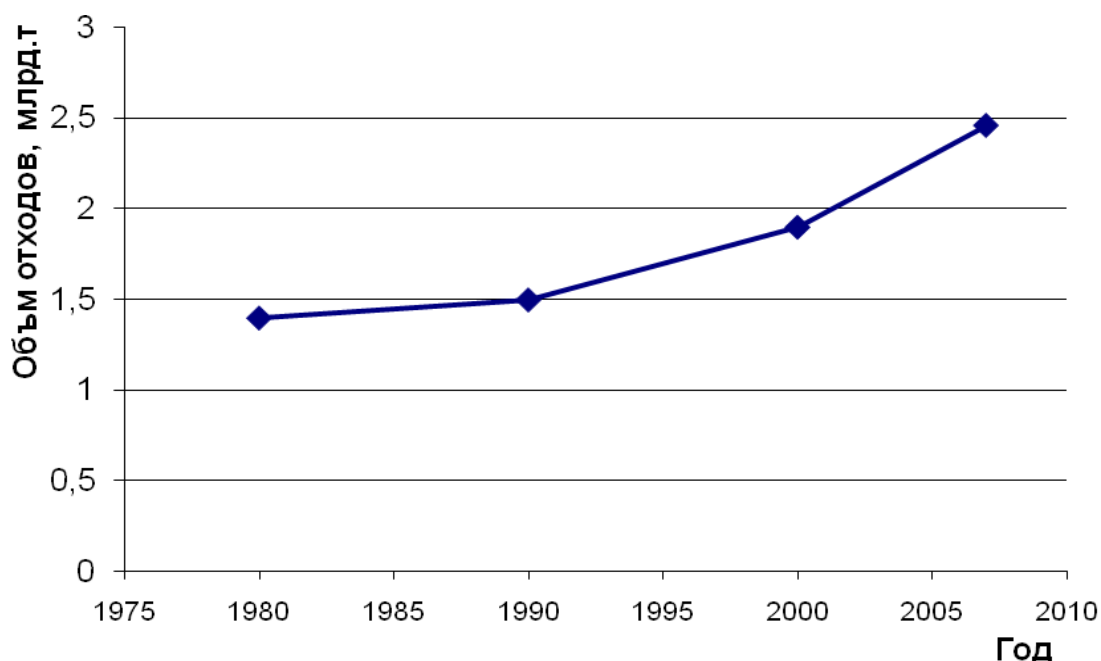


Рис. 1.2. Динамика накопления отходов угольных шахт

На основании данных, представленных на рис.1.2, можно сделать вывод об увеличении с каждым годом объемов складированной отвальной породы на территории Украины.

Отходы угледобычи и углеобогащения являются основными промышленными отходами и по Украине составляют почти 40 млн т ежегодно, наибольшее количество их образуется в Донецкой – 68,5 % и Луганской областях – 19,8 % и складировается в отвалы [8].

Сейчас в Донбассе из 1185 отвалов шахтных пород 381 – действующий и 804 – недействующих, из которых 397 горят [8, 14]. Объем пород в отвалах составляет 1050 млн м³ и, занятая ими площадь – 7190 га плодородных сельскохозяйственных территорий [1, 16].

Так, на территории Луганской области отвалы сконцентрированы в юго-западном регионе области (рис.1.3), по данным Главного управления Госкомзема в Луганской области составлена картограмма по районам занятых под отвалами площадей (рис.1.4).

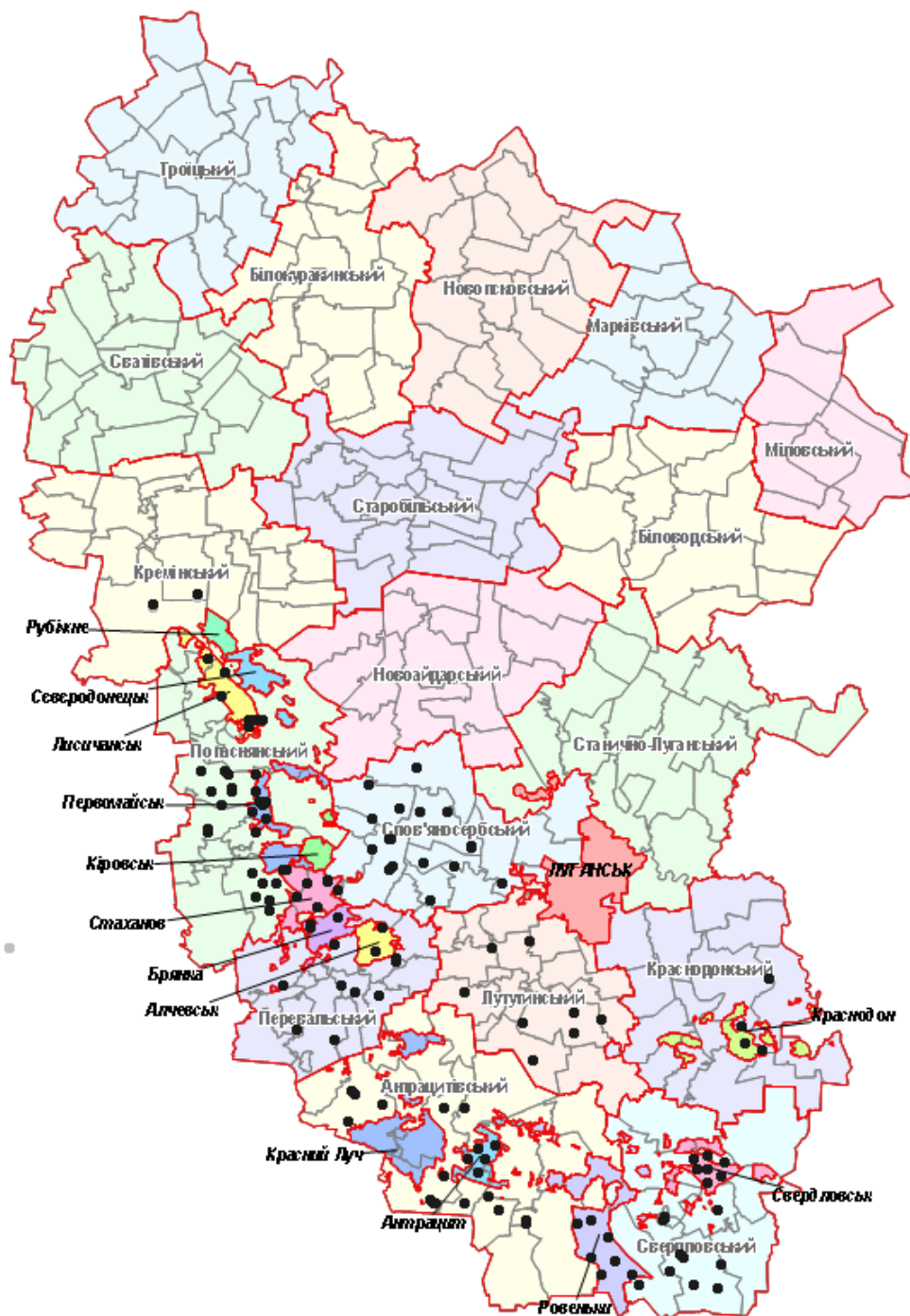


Рис. 1.3. Карта распределения терриконов и породных отвалов по Луганской области

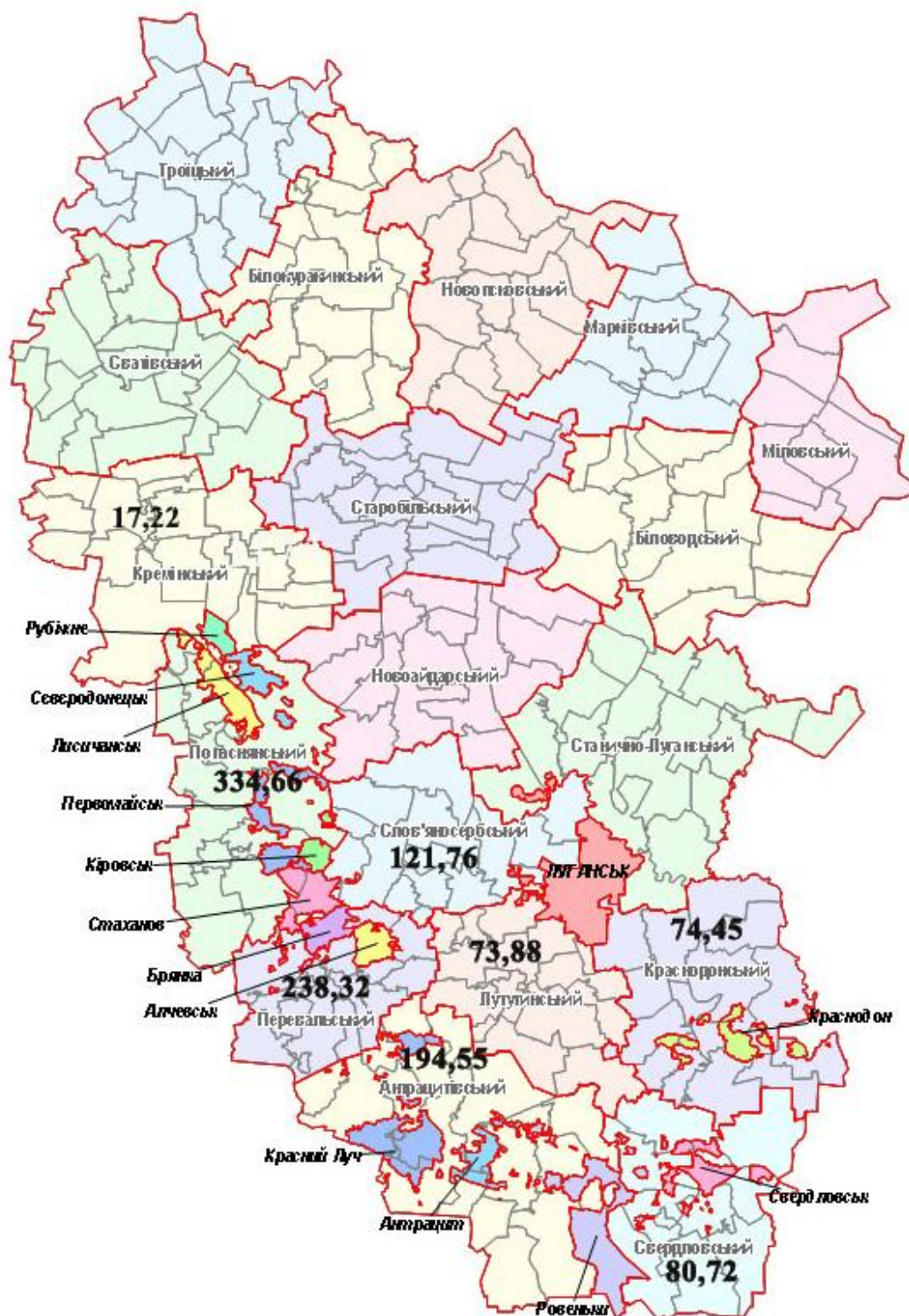


Рис. 1.4. Картограмма занятых под отвалами площадей

Основная масса отвалов состоит из разной крупности обломков осадочных пород: аргиллитов (до 30 %), алевролитистых и углистых аргиллитов (до 20 %), песчаников (до 10 %), алевролитов (до 20 %), глинистых и углистых алевролитов (до 15 %), углистого материала (до 2 %), обломков известняка и

тонштейна [17, 18]. Состав пород терриконов характеризуется содержанием основных химических компонентов в золе породы в процентах на сухое вещество: 56,43 % SiO_2 , 8,20 % Fe_2O_3 , 0,49 % CaO , 2,04 % MgO , 1,12 % SO_3 , 26,01 % Al_2O_3 , 0,91 % TiO_2 , 0,26 % P_2O_5 , 4,04 % K_2O и 0,98 % Na_2O , где преобладают оксиды кремния, железа и алюминия [19]. Свежие горные породы являются исходным материалом, который изменяется в процессе горения и выщелачивания химических соединений [13, 14]. Так, в отличие от свежих пород, которые относятся к IV классу опасности, выветрелые относятся к II, III классу опасности из-за содержания водорастворимых форм элементов [15].

Известно, что до выемки осадочные горные породы находятся в восстановительных условиях, при этом каменные угли и антрациты не содержат веществ, обладающих кислотными свойствами. В окислительных условиях вследствие проникновения в них влаги и кислорода атмосферного воздуха существовавшее ранее динамическое равновесие между поровыми растворами и твердой фазой нарушается, и рудные минералы легко подвергаются превращениям, так, склонность угля к окислению резко возрастает при наличии в нем тонкоизмельченного пирита FeS_2 . Наиболее интенсивно окисление сульфидов железа происходит вблизи дневной поверхности, и его скорость в значительной степени возрастает в присутствии влаги с образованием серной кислоты, соединений железа и элементной серы, с увеличением глубины скорость разложения уменьшается вследствие замедления воздухообмена [19-23]. Вследствие окисления образовавшейся серы во влажной среде до серной кислоты, взаимодействия последней с ионами железа образуются маловодные сульфаты железа (II), в результате процесса гидратации из этих соединений образуются обогащенные водой сульфаты железа (II) – гидраты. Взаимодействие их с серной кислотой, водой и кислородом приводит к выделению сульфатов железа (III). Это легкорастворимые соединения, которые могут переноситься на большие расстояния фильтровальными водами и со временем подвергаются гидролизу с выделением из растворов гидроксила железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [19, 20].

Так, во влажной породе образуется химический «реактор», в котором при температуре более 100 °С протекает автоклавный процесс окислительного выщелачивания пирита с увеличением температуры среды в результате экзотермических процессов и соответствующим повышением давления водяных паров: $4\text{FeS}_2 + 12\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{S}_\alpha$. Он прогревает прилегающую к нему горную породу, вследствие теплоотдачи в процесс горения вовлекаются большие массы угля и углисто-глинистой породы. Если последниегреваются до 248...261° С, то выделяющиеся из них пары серы воспламеняются в воздухе, и самонагревание породы переходит в ее возгорание [7]. При температуре более 300 °С происходит разложение минеральных компонентов и углеродистых веществ горных пород с выделением горючих газов CO, CO₂, N₂, SO₂, 480...520 °С – образование NH₃, 500...550 °С – выделяются CO₂, CH₄, N₂, затем CH₄, H₂, CO и тяжелые углеводы, 900...1200 °С – образование CS₂, COS, C₄H₄S, CO, CO₂, при температуре 800...1000 °С породы претерпевают термальный метаморфизм, образуются муллит и гематит. Происходит увеличение пористости приповерхностного слоя за счет выноса газовым потоком мелких фракций, проникновение атмосферного воздуха, смещение фронта горения вглубь породной массы [18, 19].

Кроме этого, при длительном самонагревании отвальных пород в них образуются сернокислотные зоны, где образовавшаяся кислота взаимодействует с карбонатом кальция $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ и ускоряет при повышенных температурах гидролиз полевых шпатов $2\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 + 4\text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{KOH}$, который сопровождается образованием каолина $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. Горячая концентрированная кислота окисляет уголь и углефицированное вещество: $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, а также взаимодействует с элементной серой $\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ и с пиритом $\text{FeS}_2 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + 7\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Совокупность этих химических реакций приводит к обелению углисто-глинистых пород и превращению их в пастообразную массу, выделению SO₂ и

CO₂, образованию вблизи ее поверхности тумана концентрированной серной кислоты, из которой по мере испарения влаги при повышении температуры среды образуется SO₃. Взаимодействие выделяющегося из очагов горения пород сернистого газа с кислородом и влагой воздуха приводит к образованию серной кислоты, которая выпадает вместе с осадками в виде «кислотных дождей» [19, 24, 25].

Считается доказанным участие тионовых бактерий в выветривании сульфидных месторождений, продуктами жизнедеятельности которых являются серная кислота и вторичные сульфатные минералы, а средой обитания – кислые воды угольных залежей. Здесь на каждую тонну серной кислоты, выделяющуюся химическим путем, 4 т образуется под действием бактерий. Единственный источник углерода для их развития – растворенный углекислый газ, а источник энергии – процессы окисления железа (II) и элементарной серы с поглощением кислорода. В кислой среде химическое окисление двухвалентного железа до трехвалентного происходит очень медленно, а бактерии *Th. ferrooxidans* ускоряют этот процесс в 500 тыс. раз [20, 26]. Весь процесс бактериального окислительного выщелачивания имеет две параллельно протекающие стадии: первая – непосредственно окисление минерала и деструкция кристаллической решетки его с участием химических агентов и ферментных систем бактерий, вторая – непосредственное только бактериальное окисление продуктов деструкции минерала. Химическое окисление протекает медленно и прекращается вследствие экранирования поверхности веществами новообразования – отложениями гипса и гидроксидов железа (III), а бактерии интенсифицируют в породах окислительное выщелачивание [19, 23, 26].

Визуальным признаком преобразований в осадочных горных породах угольных месторождений является осаждение на их поверхности темно-желтого полигидрата Fe₂O₃·nH₂O, желто-бурого метагидроксидов FeO(OH), бурого сульфата железа (III) Fe₂(SO₄)₃ [19, 20]. При горении пород в аэрируемых частях отвалов образуются кислородсодержащие соединения:

гематит, ангидрит, известь, периклаз, магнезиоферрит, кроме этого, образуются отложения нашатыря NH_4Cl в виде порошковатых налетов, кристаллов, а также карбонаты. При высоких температурах мышьяк взаимодействует со многими неметаллами, хлором, серой, а также тяжелыми металлами, образуя арсениды. Вследствие прокаливания отвальной породы в восстановительных условиях неаэрируемых частей отвалов образуются типоморфные минералы: графит и рентгеноаморфные разновидности углерода, карбиды железа и самородное железо, троилит, пирротин, ольдгалит, флюорит, фторапатит, фаялит [18, 19, 27].

Образование на поверхности породных отвалов серной кислоты в результате окислительных процессов приводит к сильному подкислению среды и выносу кислотных компонентов с их поверхности на значительные расстояния за пределы горного предприятия, загрязнению поверхностных и подземных водных источников сульфат- и водород-ионами [23, 28-32]. Так, содержание сульфатов в породе и у подножия отвала (0,2...0,4 %) значительно выше естественного содержания в степных почвах (0,006 %), а на прилегающей к отвалу территории – 0,06...0,43 % [33]. В результате взаимодействия подземных вод и растворенных в них веществ с горными породами в недрах происходит изменение состава воды, образуются кислые воды вследствие растворения серной кислоты. Шахтная вода с растворенными в ней газами участвует в выщелачивании пирита, имея высокие концентрации железа и сульфат-ионов, и содержание катионов и анионов в ней становится выше, чем в подземных водах в 1,5...2 раза [19].

Побочным процессом синтеза кислоты является выщелачивание из породной массы металлов, которые становятся химически подвижными, и с увеличением кислотности порового раствора их содержание растет, а максимальное значение наблюдается при кислотности (pH) менее 3 [20, 22, 34]. Дождевые воды, попадая на терриконы, растворяют значительное количество химических элементов, в том числе вредных, и вносят их в грунтовые воды, что обуславливает образование многочисленных источников вокруг отвалов с

большим содержанием солей и вредных элементов [8]. Содержание взвешенных веществ в них достигает 11700 мг/л, в талых водах – 47160 мг/л, а общее солесодержание составляет 7550 мг/л [10]. Сернокислые водные потоки интенсивно выносят водорастворимые простые катионы (Sr, Li, Zn, Cu, Pb, Cd, Ba, Hg, Ag, Y, La, Ca) и комплексные анионы (P, V, Mn, Cr). На стыке сернокислых миграционных потоков с естественными степными почвами (черноземы обыкновенные) с нейтральной или слабощелочной реакцией среды образуются щелочные барьеры, на которых осаждаются многие элементы в результате повышения pH [33, 35].

Кроме этого, водная эрозия отвалов, имеющих коническую форму с крутыми откосами, способствует смыванию породы и созданию наносов на почвах, и загрязнению их, и как следствие – резкое угнетение фитоценозов и загрязнение сельскохозяйственных культур [33, 36]. Наблюдается явно угнетенное состояние растений в зоне шлейфа наносов, улучшающееся по мере удаления от терриконики. Тот факт, что и вне шлейфа густота растений значительно ниже посевной нормы, свидетельствует о том, что загрязнение почвы происходит не только в зоне отложения наносов, но и за ее пределами – в результате ветрового переноса и перемещения почвы при обработке. Исходя из нормативов загрязнения земель тяжелыми металлами по содержанию Zn, Cu, Ni, Pb в пшенице, выращиваемой на территории, прилегающей к террикону, и на контроле к предельно-допустимой концентрации (ПДК) этих элементов, экологическая ситуация признана катастрофической [33]. В целом, около каждого отвала находятся 200-метровые опасные зоны, в пределах которых практически нет растительности, и 500-метровая санитарная зона безопасности, где растительность угнетена [8, 16, 36]. Площади поврежденной или уничтоженной растительности в связи с воздействием отвалов превышают площадь их основания в 3-5 раз [10, 37-38].

Радиоактивность отвальных пород объясняется нарушением в них состояния равновесия (повышением ионизирующего излучения) вследствие изменения окислительно-восстановительной обстановки (понижения

окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) растворов от +600...+250 мВ до -100...-200 мВ), которая ведет к миграционной подвижности различных элементов, образующих радиоактивные семейства [39]. Установлено, что угли Донбасса и вмещающие их породы содержат уран, содержание которого меняется в зависимости от литологического состава пород и колеблется в пределах от 2 до $2,6 \cdot 10^{-4}$ %, причем наиболее богаты им угли, содержащие сульфидную серу в виде пирита. При выветривании сульфидсодержащих пород, которое сопровождается повышением температуры, серная кислота переводит первичные урановые минералы в подвижную форму, то есть в раствор в виде сульфатов четырех- и шестивалентного урана [40].

Основным источником загрязнения атмосферного воздуха и прилегающих к отвалам территорий является горение и пыление их, и как показали проверки, работы по их тушению почти не ведутся. Самовозгоранию подвергаются 60-75 % конических и 17-37 % плоских отвалов, ежегодно с их поверхности выбрасывается более 500 тыс. т газообразных веществ, при этом горящими породными отвалами шахт и обогатительных фабрик Донбасса в среднем в сутки – 9758 кг CO, 154170 кг CO₂, 1476 кг SO₂, 339 кг H₂S, 72 кг NO+NO₂. Накопление этих веществ является причиной возникновения таких экологических проблем, как «разрушение озонового слоя» и «парниковый эффект» [10, 41-44]. Кроме этого, с каждого объекта выдувается более 400 т горных пород на прилегающие территории, которые содержат токсичные элементы (Hg, Pb, As, Se, Cd, Ni, Mo, Zn, Mn, V, Be, Te и другие) [16, 28, 45].

Медико-санитарные исследования свидетельствуют, что уровень заболеваемости населения выше, а продолжительность жизни проживающих в зоне влияния породных отвалов ниже, чем на других территориях. Комфортность жизни хуже, а временная нетрудоспособность случается чаще и продолжается дольше [28]. Исходя из этого, необходимо снижение экологической опасности отвалов угольных шахт.

Для предупреждения самовозгорания породные отвалы отсыпаются послойно (0,5...2 м), и уплотнение слоев происходит за счет их укатки

колесами тяжелых грузовиков и многократного проезда виброкатками. Вследствие этого кислород уже не может проникать в тело отвала, и, таким образом, снижается опасность его возгорания, а также удается предотвратить проникание атмосферных осадков вглубь отвала и связанные с этим процессы растворения пирита и загрязнения грунтовых вод [46-49]. Для ограничения миграции кислотных компонентов из породной массы в плодородный слой на поверхность терриконов наносятся мощный слой экранирующих пород (глина) и потенциально плодородный субстрат (чернозем, суглинок) [34, 50-52].

Более надежным способом защиты окружающей среды от негативного влияния отвалов является создание на их рекультивированной поверхности растительного покрова, что обеспечит санитарно-гигиенические условия объектов, а именно: снижение выбросов пыли в атмосферу и предупреждение сноса мелких фракций с поверхности склонов отвала; обогащение атмосферного воздуха кислородом; улучшение водного режима и качества грунтовых вод прилегающих территорий, микроклимата региона [53]. Озеленение территорий вокруг отвала способствует предупреждению и ослаблению эрозии, задержанию твердого стока, защите сельскохозяйственных угодий от продуктов эрозии. Произрастание растений на отвалах угольных шахт зависит от многих факторов, в том числе и от состояния и свойств эдафотопы. Большинство авторов [54, 55] объясняют возникновение фитотоксичности на породных отвалах окислением сернистых соединений, которое сопровождается снижением реакции водной вытяжки и образованием водорастворимых соединений и определяется показателем pH, степенью и типом засоления, по мере «старения» отвала происходит нейтрализация кислых соединений и вымывание растворимых солей. Содержание токсичных солей, легкорастворимых в этих породах, в среднем составляет 0,4...0,6 % массы сухого грунта, что позволяет отнести их к слабо- и средnezасоленным [55].

Рациональным является создание лесных насаждений на поверхности отвалов без нарушения верхнего стабилизирующего слоя почвы, который представляет собой выветренный мелкозем, и без нанесения на его поверхность

плодородного слоя почвы. Влагоемкость горной породы в зависимости от состояния составляет 26...32 %, что значительно ниже этого показателя для черноземов (39...46 %). При этом необходимо незначительное количество питательных веществ вносить в виде минеральных удобрений. Так за девятилетний период под действием растительности (акации белой) происходит дифференциация корненасыщенного слоя в горизонте, что подтверждает начало формирования первичных грунтов, а продуктивность ее фитомассы достигает 14,8 т/га в абсолютно сухом состоянии [56]. Учитывая масштабы ликвидируемых угольных шахт, вариант рекультивации отвалов не всегда приемлем, так как связан со значительными экономическими затратами [34].

Широкое распространение получили методы нейтрализации кислотного стока с использованием щелочных агентов (гашеная известь, каустическая сода, известняк, аммоний и др.), которые добавляются в пиритсодержащую породу перед отсыпкой в отвал, что позволяет устранить кислотность породной массы и удалить из стоков сульфаты и многие металлы. В результате взаимодействия и гашеной извести, и известняка с серной кислотой и сульфатами железа образуются осадок сульфата кальция (гипса) и гидроксиды железа. Для более эффективного связывания кислотных компонентов рекомендуется комбинированная схема использования гашеной извести и известняка, в которой первый компонент повышает pH сточных вод до 4,0...5,5, а второй – завершает химические преобразования. Недостатки метода связаны с повышением общей жесткости сточных вод, образованием токсичных шламов и необходимостью их размещения [34, 57].

Возможно использование специальных пленок, которые являются подстилающей поверхностью для основания террикона [10, 58, 59].

Применение ингибиторов окисления пирита используется для предотвращения развития кислотности (синтеза кислоты) на этапе инициации окисления. Для этого используются фосфаты, в основном в качестве удобрений, в результате образуются нерастворимые фосфаты железа, что препятствует образованию свободных ионов железа и ингибирует окислительный процесс на

начальных стадиях. В качестве физических ингибиторов применяются цементирующие растворы, в основе которых содержатся смолы, искусственные и естественные волокна, органические полимеры и наносятся на поверхности породных отвалов с целью иммобилизации породной массы в агрегат, устойчивый по отношению к силам выветривания. Связующие растворы эффективны, но их применение не всегда целесообразно по экономическим соображениям. Подавление деятельности микроорганизмов с помощью бактериальных и биохимических ингибиторов, бактерицидных веществ и антибиотиков не получило широкого применения вследствие высокой стоимости применяемых реагентов [34, 60, 61].

Биологические методы нейтрализации кислоты наиболее широко применяются и представляют собой создание небольших обводненных участков земель, связанных с водоотводными канавами шахтных отвалов, или биологические пруды-отстойники с тростниковыми зарослями. Основными биологическими компонентами таких объектов являются почвенные и водные микроорганизмы, которые совместно с растительностью снижают кислотность сточных вод, содержание в них тяжелых металлов, осуществляя процессы аммонификации, денитрификации, металлообразования, сульфатредукции. Сложности метода заключаются в адаптации биоценоза к агрессивной среде на этапе создания, а также ограниченной способности водосборных участков накапливать токсичные вещества [34, 50].

На основании полученных результатов литературного обзора сделаны выводы, что размещение крупнотоннажных отходов угледобывающей промышленности на плодородных землях ведет не только к выведению последних из хозяйственного оборота, но и нарушению их почвенного покрова. В результате биохимического и химического окислительного выщелачивания пирита происходит сернокислотное выветривание горной породы, горение продуктов деструкции и газификации, экологической опасностью характеризуется вынос кислотных компонентов с поверхности породных

отвалов, вследствие чего почва и подземные воды загрязняются тяжелыми металлами и радиоактивными соединениями.

Для снижения экологической опасности терриконов горнодобывающих регионов используются методы рекультивации отвалов и нейтрализации пиритсодержащей породы перед отсыпкой, требующие значительных экономических затрат, поэтому необходимо уменьшить количество отходов за счет их вовлечения в процесс утилизации, то есть получения сырья, тем самым можно освободить занятые плодородные земли и экономически эффективно использовать горную породу.

1.2. Современные способы утилизации отвальной породы угольных шахт

Восстановление природных ландшафтов угледобывающих регионов возможно путем утилизации отвальной породы терриконов, но из всего количества выдаваемой углевмещающей породы в Донбассе используется всего до 8 % на строительство дорог, изготовление керамических изделий, дренажных труб, а также на частичную закладку выработанного пространства. Следует отметить, что в большинстве развитых стран углевмещающие породы практически полностью идут на закладку выработанного пространства, а на поверхности – на дорожно-строительные работы, изготовление кирпича, труб, керамики (Германия, Франция, Польша, Бельгия) [16]. Используемые в этих странах пневматический и гидравлический способы закладки отходов в отработанное пространство разрабатываемых месторождений позволяют сократить объемы выносимой пустой породы и предупредить просадку поверхности, развитие процессов подтопления после выработки, а также ограничение конвергенции стен полости, что увеличивает общую устойчивость горного массива [62, 63]. Низкие объемы использования отходов по этим технологиям в Донбассе вызваны отсутствием отработанной надежной технологии, испытанного промышленностью оборудования, механических

комплексов, приспособленных для закладки породы и необходимого объема финансирования [8].

В целом, направленность промышленного применения отходов угольных шахт определяется содержанием в ней органического углерода. При высоком содержании последнего (более 20 %) углеотходы ввиду значительного энергетического потенциала (2 000...4 500 кДж/кг) могут применяться в качестве низкокалорийного топлива для сжигания в топках «кипящего» (псевдосжиженного) слоя или в смеси с более калорийным топливом в тепловых агрегатах различных типов [17, 64]. Полученные топливные брикеты имеют высокие теплоэнергетические и механические свойства. Благодаря снижению температурного уровня сжигания до 750...850 °С в топке значительно уменьшается образование и выброс в атмосферу оксидов азота, а при подаче с топливом известняка – диоксида серы [27, 44, 65, 66].

1.2.1. Утилизация породы с получением строительных материалов

Наиболее проработанными в промышленном масштабе являются процессы, связанные с использованием вскрышных пород и отходов углеобогащения в производстве кирпича и пористых заполнителей для бетоновмастик [67-69]. В особенности применяются горелые породы, содержащие минимальное (менее 5 %) количество углистых примесей и минеральную глинисто-песчаную часть, обожженную в той или иной степени в результате естественного обжига под влиянием высоких температур (до 1000 °С). Они обладают высокой микропористостью и, как следствие, появлением микрощелей при самообжиге, а также адсорбционной активностью и являются хорошим наполнителем для различных мастик [44, 67].

В шихту для производства кирпича вводят от 5 до 20 % отходов крупностью 25...100 мм, что позволяет сэкономить 25...100 кг условного топлива на 1000 шт. кирпича. Основные технологические операции производства включают в себя дробление отходов, а затем их помол до

крупности менее 0,5 мм с одновременной сушкой порошка, двухстадийное смешивание последнего с целью его гомогенизации, прессование сырца и термическую обработку в комбинированной туннельной печи, где одновременно осуществляется сушка и обжиг изделий [64]. Используемая во Франции технология отличается тем, что после измельчения до 1 мм ее увлажняют до 8 % и подают в пресс, который формирует кирпичи, далее они нагреваются до температуры 850...900⁰ С, чтобы частички угля, находящиеся в массе, полностью выгорели, что приводит к равномерному и глубинному обжигу кирпича [44].

Производство пустотелого кирпича позволяет на 100 % использовать отвальную породу при изготовлении кирпича, который обладает плотностью пустот 1750...1870 кг/м³, водопоглощением 14...18 % и морозостойкостью 15. Принцип переработки состоит из того, что в процессе выгорания, который происходит при горении отвала, порода приобретает конкретную реакционную активность, для увеличения которой также осуществляется помол породы тангенциальной шахтной мельницей до удельной поверхности 3000-3500 см²/г. В состав рабочей смеси вводятся: низкомодульное жидкое стекло (13 %) с плотностью 1,4 г/см³, молотая горная порода – 72 %, заполнитель (дробленая порода) – 15 %. Отформованные полусухим способом на прессе изделия поддаются сушке при температуре около 100⁰ С в течение 8 часов, а затем постепенному обжигу в обжиговых печах при температуре более 100⁰ С (4 часа) [61]. В случае содержания органического вещества в шихте более 10 % снижается прочность кирпича, происходит неполное выгорание органического вещества.

Более перспективным является керамическое производство, ориентированное на потребление сырья, полностью представленного отходами углеобогащения крупностью 1...25 мм, для производства пористого заполнителя – аглопорита [57]. Основные технологические операции включают дробление отходов до размеров менее 1 мм, смешивание с добавками (массовое содержание 10...15 %), гранулирование, обжиг на агломерационной машине,

дробление и грохочение обожженного продукта на стандартизированные классы крупности. На основе аглопоритового гравия и щебня, песка могут быть получены конструкционно-теплоизоляционные легкие бетоны плотностью 1000...1200, а также до 1800 кг/м³, предназначенные для ограждающих и несущих конструкций всех типов зданий гражданского и промышленного строительства. Отходы углеобогащения с высоким содержанием оксидов алюминия и низким содержанием оксидов железа могут быть эффективно использованы для производства легких жаростойких бетонов [18]. Получение на основе минеральной части отходов керамических стеновых изделий и дренажных труб позволяет выгодно и без ущерба для окружающей среды использовать остаточную энергию их топливосоставляющих. Вредной примесью в отходах углеобогащения являются включения карбонатных пород и сернистые соединения, представленные в основном сульфидной формой, которые являются причиной образования высолов на керамических изделиях, а также наличие значительного количества топлива (горючих остатков), во много раз превышающего нормативные требования [57, 62].

В связи с этим необходимо использование комплексной переработки отвальной породы путем ее предварительного разделения методом водной сепарации на 3 основные части: угольную, песчано-глинистую и тяжелую, с последующей утилизацией каждой из выделенных составляющих (угольной – в энергетике, песчано-глинистой – в производстве строительных материалов и в сельскохозяйственном производстве, тяжелой – для извлечения ценных микроэлементов). Необходимость проведения таких мероприятий вызвана тем, что в настоящее время основной областью промышленного использования отходов является производство строительных материалов. При этом не совсем рационально используются находящиеся в отходах обломки угля, и теряются некоторые ценные микроэлементы [1].

Часть углеотходов обладает повышенной абразивной способностью, находясь по этому показателю приблизительно в классе между гранитом и кварцитом, что позволяет рассматривать их как сырье для производства

абразивных инструментов. Еще одним направлением утилизации последних является каменное литье, на основе которого возможно производство тепло- и звукоизоляционных материалов, высокопрочных строительных материалов, кремнеалюминиевых сплавов, высокоизносостойких материалов и конструкций, полученных на основе смесей из различных вяжущих материалов и наполнителей [9].

Согласно источнику [17] после дробления и классификации горелой породы получается щебень и горелопородный песок различных фракций с достаточно высокими физико-механическими свойствами [70]. Прочностные свойства горелых пород шахтных терриконигов изменяются в довольно широких пределах, в зависимости от фракций частиц материал выдерживает 15...50 циклов попеременного замораживания и оттаивания, воздухоустойчив, коэффициент размягчения более 0,15. Подтверждена экономическая эффективность использования в производстве керамзитобетона горелопородного песка взамен кварцевого. Получен керамзитобетон объемной массой 1000...1200 кг/м³, технические характеристики которого (теплопроводность, паропроницаемость, влагоемкость и др.) полностью соответствуют предъявляемым требованиям и обеспечивают изготовление наружных стеновых панелей с важными теплофизическими свойствами. Применение шахтных горелых пород в виде активной минеральной добавки или песчано-щебеночной смеси не требует технологических изменений и снижает расход цемента на 15...30 % без ухудшения физико-технических характеристик [17, 71].

Промышленность строительных материалов и изделий характеризуется высокой материалоемкостью и может обеспечить утилизацию крупнотоннажных техногенных отходов. В то же время объемы их использования не превышают 110...120 млн т/год, что составляет всего 15...20 % их годового выхода [15]. Это связано с тем, что отходы угольной промышленности имеют крайне неоднородный состав, особенно по содержанию несгоревшего угля, сернистого ангидрида, а также

характеризуются различной степенью обжига и содержанием сульфатов и сульфидов, снижающих долговечность строительных изделий и конструкций. Широкое внедрение этого направления использования углеотходов сдерживается отсутствием у предприятий отделений по измельчению породы, а также затруднениями с транспортированием отходов [17]. Для изготовления бетонов рекомендуется использовать хорошо обожженную, спекшуюся породу терриконов (с содержанием 2-3 % сульфатов), а мелкие фракции, содержащие наибольшее количество указанных примесей, отсеивать в отвал, что в целом не решает проблему комплексной утилизации техногенного сырья [69].

Подтверждена возможность применения отходов углеобогащения при отсыпке строительных площадок, плотин, дамб. Так, для получения высоких расчетных характеристик плотин необходимо осуществлять укладку отходов слоями 0,3...1 мм при средней оптимальной влажности 8...12 % с механическим уплотнением каждого слоя до плотности 1,8...2,2 т/м³, при этом достигается низкая водопроницаемость (10^{-3} ... 10^{-4} м/сут) и удовлетворительная прочность [64]. Многие горелые породы обладают вяжущими свойствами, и их можно хорошо уплотнить при укатке, в результате улучшается гранулометрический состав горелой породы, образуется значительное количество мелочи, способствующей естественной цементации материала. Одним из основных критериев пригодности углеотходов вообще и горелых пород в частности для использования в качестве насыпных грунтов при строительстве автодорог является способность материала к пучению, но при этом не совсем рационально используются находящиеся в отходах обломки угля, и теряются некоторые ценные микроэлементы. Как показали испытания, молотые активированные горелые породы могут полностью заменить минеральный порошок из известняка при производстве асфальтобетона без снижения его прочностных характеристик [72].

1.2.2. Использование отвальной породы в качестве удобрений

Отвальные породы со средним содержанием органического углерода (не менее 20 %), в состав которых входят необходимые растениям микроэлементы (бор, цинк, никель, молибден, марганец, медь, кобальт) и сера, можно отнести к органоминеральному сырью, которое эффективно используется в сельском хозяйстве для восстановления кислых и подверженных эрозии почв [17, 73]. Содержащиеся в отходах угли сорбируют на своей поверхности минеральные соли, значительно уменьшают концентрацию почвенного раствора, понижают его кислотность [74]. Органический углерод пород активизирует деятельность микроорганизмов, и почва обогащается доступными питательными веществами с содержанием органического вещества 14,1...44,7 %, общего азота 100...1603, фосфора 0,6...91,9 и калия 2,6...24,7 мг/100 г породы [17].

Согласно проведенным испытаниям [75] установлено, что углеудобрения не оказывают негативного влияния на агрохимическое состояние почв и водные ресурсы, значительно повышают биологическую активность почв, способствуя увеличению содержания фракции гуминовых кислот в общем балансе гумуса за счет превращения органического вещества отходов под влиянием процессов выветривания. Одновременно почти в 10 раз увеличивается способность обработанных почв к фиксации молекулярного азота из атмосферы за счет бурного развития свободно живущих бактерий – азотфиксаторов. Под влиянием различных доз углеудобрений (до 3 т/га) увеличивается удельная поверхность почвы с 19,87 до 28,18 м²/г, содержание гумуса с 1,84 до 2,38 %. Обладая высокой сорбционной способностью, они способны закрепить на своей поверхности не менее 60 % водорастворимых органических веществ, при этом полностью поглощают гуминовые кислоты и на 54 % фульвокислоты, обеспечивая довольно высокую степень их закрепления. В ходе испытаний установлено [17], что наиболее реагирует на внесение углеотходов в почву пшеница, озимая рожь, овес, гречиха, картофель, свекла, томаты, ячмень и лук, а также все крестоцветные, что положительно сказывается на урожайности.

Прибавка урожая составляет (в т/га): для картофеля – 1,8...3,3, озимой ржи – 0,35...0,61, кукурузы (зеленая масса) – 6.

Сущность технологии приготовления удобрений из углистых пород заключается в дроблении и усреднении породной массы непосредственно на месте образования, которую вносят под предпосевную обработку с глубиной заделки культиватором 8...10 см [17, 64].

Кроме того, в работе [76] рекомендованы методы восстановления нарушенных угольной промышленностью земель заполнением отрицательных форм рельефа шахтными породами с последующим созданием искусственных почво-грунтов, обладающих высоким лесорастительным эффектом. Рекультивация земель должна быть направлена на сглаживание рельефа, а не на создание или сохранение терриконов и различного рода углублений, которая устраним заболоченности и обеспечит создание полноценной пашни в различных гидрогеологических условиях, исключая засоление почв и повторное заболачивание. Лессовидные карбонатные суглинки используются для создания корнеобитаемого слоя, а чернозем наносится на дневную поверхность рекультивируемых участков, что позволяет практически изолировать агрессивную шахтную породу от внешней среды.

Аналогично можно рекультивировать балки и овраги, заполняя впадины перегоревшими отвальными породами и покрывая их предварительно снятым с рекультивируемой площади слоем (0,5 м) глины и (0,3-0,5 м) чернозема. Чтобы обеспечить дренаж отсыпаемой массы и сохранить естественное дренирующее действие углубления, имеющего сток в гидрографическую сеть, на дно защищенной от почвенно-растительного слоя балки укладывают дренажный слой из песка, гравия или другого материала мощностью 3...4 м. В целях предотвращения эрозии откосов рекультивированного участка планировку поверхности осуществляют с заданием обратного уклона до 1...2° и сооружают водозадерживающие, водосборные и донные гидротехнические сооружения. Такая оптимизация дает возможность включить в севооборот значительные

площади пахотных земель, что значительно снизит интенсивность эрозионных и оползневых процессов, улучшит экологическую среду региона [59].

Однако использование породы угольных шахт в качестве удобрений на сельскохозяйственных полях порождает накопление в почве тяжелых металлов (ТМ), которые относятся к I, II, III классам опасности и содержатся в исходных и горелых породах. Превышение предельно-допустимых концентраций (ПДК) по содержанию меди, цинка, свинца в аргиллитах составляет в среднем 1,14...5,1 раза; хрома, цинка, мышьяка, свинца, никеля в алевролитах – 1,3...9,4 раза; цинка, свинца, хрома в песчаниках – 2...9,6 раза [18]. Тяжелые металлы, имея высокую физиологическую активность и узкий диапазон концентраций перехода от положительного к отрицательному действию на живые организмы, подавляют их биогенную активность и вызывают изменения в каталитической активности ферментов, нарушая синтез жизненно важных веществ и ухудшая качество растительной продукции [77-80]. Так, при увеличении валового содержания свинца (Pb) в почвах в пределах 21...411 мг/кг, цинка (Zn) – 47...707 мг/кг, кадмия (Cd) – 0,97...6,97 мг/кг возрастают их концентрации в зерне пшеницы соответственно 0,45...0,99 мг/кг, 24,7...96,9 мг/кг, 0,076...0,364 мг/кг; размеры накопления свинца, кадмия в соломе были значительно выше, чем в зерне, а цинка наоборот, меньше. Накапливаясь в значительных количествах в почве и растениях, они могут оказывать токсическое действие на животных и человека [81]. Вопрос снижения негативного воздействия тяжелых металлов на сельскохозяйственные культуры остается неизученным.

Применение отходов угольных шахт в качестве удобрений повышает биологическую активность почв и увеличивает количество необходимых химических элементов для роста и развития растений, однако использование нежелательно из-за повышенного содержания в отвальной породе тяжелых металлов (ТМ), последние могут накапливаться в растениях. Поэтому возникает необходимость поиска путей снижения опасности ТМ для растений.

1.2.3. Использование отвальной породы в качестве сырья для металлургии

В последнее время породные отвалы привлекают к себе внимание как техногенные месторождения полезных ископаемых. По данным П. А. Коваленко и К. Г. Коваленко [82], все благородные, легкие и цветные металлы должны были иссякнуть в начале третьего тысячелетия, железо и легирующие металлы – до 2010 года. Поэтому необходимо решить задачу рассмотрения различных вариантов пополнения этих природных ресурсов, а также путем использования отходов угольной промышленности. Так, в породе терриконов содержится большое количество различных элементов, в том числе цветных, редких и благородных. Исследованиями [67] обнаружены высокие концентрации металлов, превышающих кларковое содержание, таких как германия, ртути, хрома, меди, цезия, свинца, церия – 1,47...30 (в аргиллитах), ртути, хрома, тория, свинца, церия, цинка – 1,27...6,5 (в алевролитах), сурьмы, олова, бария, свинца, меди, селена – 10...150 (в песчаниках). С точки зрения утилизации наибольшее значение (реальное и потенциальное) имеют германий, уран, галлий, молибден и др. [35]. В развитых индустриальных странах уровень использования промышленных отходов составляет 70-80%, например, в США из промышленных отходов получают 20% всего алюминия, 33% железа, 50% свинца и цинка, 44% меди и т.д. Поэтому для нашей страны, где добывается более 10 млрд т минерального сырья, из которого до 90% отходов горной массы идет в отвалы, проблема использования промышленных отходов в качестве сырья для металлургии имеет первостепенное значение [83].

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРОДНЫХ ОТВАЛОВ УГЛЕДОБЫЧИ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Из общего количества горной массы, изъятый из недр на украинских предприятиях угледобычи, на каждые добытые 1000 т угля приходится от 150 до 800 т породы. Такие отходы создают техногенную нагрузку на

экологическое состояние региона: занимают значительные территории земель, приводят к интенсивному газопылевому загрязнению воздуха, химическому отравлению почв, поверхностных и грунтовых вод [84]. Проблема переработки отходов добычи угля в Донбассе не решена и является предметом многочисленных научных исследований. Методом критического анализа обнаружено, что подавляющее большинство известных методов и способов переработки отходов угледобычи чаще всего являются энерго- или капиталоемкими и не предлагают экологически приемлемой комплексной или малоотходной переработки породы.

В связи с вышеизложенным возникает актуальная научно-практическая задача утилизации породных отвалов с получением товарной продукции – металлов.

Объектами исследования выступили четыре типичных для Донбасса отвала, которые отличаются по степени метаморфизма и маркой добытого угля (табл. 2.1.). Они расположены на территории Луганской области.

Поскольку метаморфизм угля и породы тесно связаны, степень метаморфизма угля служит критерием степени метаморфизма вмещающих пород. Соответственно отвалы, которые отсыпаются из вмещающих пород, можно классифицировать по степени метаморфизма как слабо-, средне- и сильнометаморфизированные [85].

Таблица 2.1

Характеристика объектов исследования

Объект исследования	Год начала отсыпки	Год окончания отсыпки	Высота, м	Степень метаморфизма угля
Отвал шахты „Луганская” (г. Луганск)	1975	-	95	средняя
Отвал шахты им. М.Я. Свердлова (г. Свердловск)	1923	2001	74	сильная
Отвал шахты им. С. Фрунзе (г. Антрацит)	1930	-	78	сильная
Отвал шахты „Матросская” (г. Лисичанск)	-	переформирован в плоский в 2006 г.	45	слабая

По материалам [86, 87] породный отвал шахты «Луганская» (ш/у «Луганское» ГП „Луганскуголь”) находится в Лутугинском районе Луганской области. Карта-схема отсыпки породного отвала показана на рис.2.1.

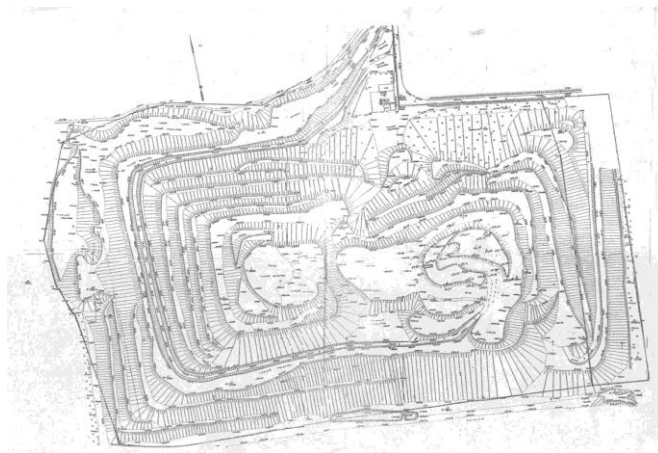


Рис. 2.1. План - схема отсыпки отвала ш/у „Луганское”

Шахта «Луганская» относится к Луганскому угленосному району. В геологическом строении Луганского угленосного района принимали участие образования каменноугольного, мелового, палеогенного и четвертичного периодов. На территории района залегают 65 угольных пластов. Пласты достигают мощности до 1,5 метров. В наслоении угольных пластов нередко наблюдаются пленки углисто-глинистого вещества. Уголь средней зольности и имеет повышенное количество серы. Уголь склонен к самовозгоранию, чему способствует его повышенная пористость и сернистость [88, 89].

Разрабатываемые каменноугольные отложения представлены свитами C^{23} - C^{27} среднего карбона, залегающие между толщами аргиллита, алевролита и песчаников, из которых и формируется породный отвал [86,88,90].

В настоящий момент ведутся работы по разработке пласта I6. Шахта добывает уголь марки ДГ. Средняя глубина выработки 650 м. Добытый уголь имеет среднюю степень метаморфизма.

Породный отвал шахты имени М.Я. Свердлова (ГТЭК „Свердловантрацит”) находится в г. Свердловск Луганской области. Отвал имеет плоскую форму и состоит из двух частей. Одна часть находится в стадии

горения (начало горения в 2005 году). Шахта им. М.Я. Свердлова относится к Должанско-Ровенецкому угленосному району. В районе развиты осадочные породы каменноугольного, неогенового и четвертичного периодов [88,89].

На шахте разрабатывается средний отдел карбона (свита C^{26} – алмазная). Разрабатываемый рабочий пласт – l6. Литологической особенностью свиты C^{26} является фациальная неустойчивость составляющих ее пород: мелкозернистые песчаники часто переходят в алевролитовые сланцы, а алевролитовые сланцы в глинистые. Свите подчинено до 17 пластов угля. Должанско-Ровенецкий район подчинен к области распространения антрацита. По содержанию серы преобладает уголь 1 группы ($S_{\text{общ}} 1,5 \%$) [88,89].

На шахте им. М.Я. Свердлова добываются энергетические угли (антрациты), используемые для энергетических целей. Добытый уголь имеет сильную степень метаморфизма.

На рис. 2.2 представлена план - схема отвала шахты им. М.Я. Свердлова.

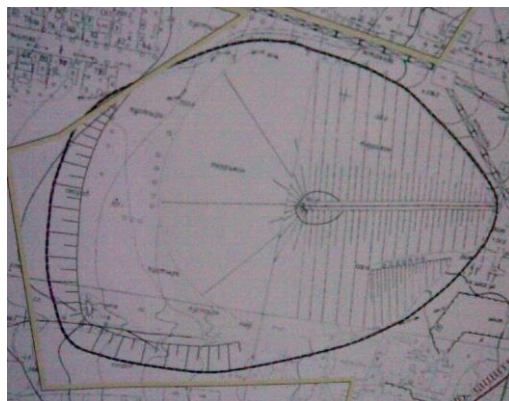


Рис. 2.2. План – схема отвала шахты им. М.Я. Свердлова

Породный отвал шахты имени С.Фрунзе (с. Каменное, г. Антрацит) принадлежит к ГП „Антрацитуголь”. Отвал действующий, имеет плоскую форму и находится в состоянии горения.

Шахта им. С.Фрунзе относится к Боково-Хрустальскому угленосному району. Это один из основных районов в Донбассе по добыче высококачественного антрацита. На территории района содержатся значительные отложения среднего карбона (свиты C^{22} - C^{27}), покрытые маломощными четвертичными суглинками [87, 89]. Уголь района по

производным материалам относится к гумусовому, а по степени метаморфизма – к антрацитам [88]. На шахте разрабатывается пласт h_7 и добывается уголь марки А, которому присущи высокие механические и термические свойства.

Плоский отвал шахты „Матросская”, принадлежащий к ГП „Лисичанскуголь”), расположен на территории г. Лисичанск. Во время отсыпки отвала шахтой разрабатывались средние отделы каменноугольных отложений (C^2). Эксплуатация отвала остановлена, и он переформирован в 2006 году в плоский. Отвал состоит преимущественно из перегоревшей породы и породы в стадии горения. Порода характеризуется слабой стадией метаморфизма. На рис. 2.3 представлено фото переформированного отвала шахты „Матросская”.



Рис. 2.3. Фото породного отвала шахты „Матросская”

Лисичанский угленосный район относится к северо-западной части Донецкого бассейна. Угленосные отложения в пределах указанной площади тянутся с северо-запада на юго-восток в виде полосы длиной 37 км и шириной 8 км [86]. В геологическом строении Лисичанского угленосного района принимают участие отложения каменноугольной системы, которые относятся к свитам $C^{23} - C^{32}$. Каменноугольные отложения представлены толщей, в которой чередуются между собой песчаники, алевролиты, аргиллиты, известняки и уголь. Углевмещающими являются свиты среднего отдела [90].

Уголь Лисичанского района по степени метаморфизма относится к марке Д, и только в пределах Матросского купола есть газовые угли в пластах свиты C^{25} и в нижней части свиты C^{26} . Добыча угля в районе ведется шахтами с вертикальными стволами. Глубина стволов колеблется от 37 м до 290 м [88].

2.1. Усовершенствование кислотного выщелачивания алюминия из отвальной породы

Улучшение экологического состояния вокруг накоплений породных отвалов угольной промышленности может быть достигнуто разработкой и обоснованием научных принципов безопасной их переработки с получением товарной продукции – металлов.

Нами предложен новый кислотный способ выщелачивания алюминия из отвальной породы разной степени метаморфизма (Патент Украины № 45988) [91], который заключается в предварительном измельчении отвальной породы до фракций 0,05-1 мм, обжиге при температурах 600 и 800⁰С на протяжении 35-40 минут для разрушения крепких связей кремния с алюминием в алюмосиликатах и других бедных алюминием минералов, которые входят в состав отвальной породы, и тем самым перевода каолина в метакаолин. Из полученного спека алюминий выщелачивали растворами сульфатной кислоты на протяжении 4 часов.

Исследования проводились в 3 этапа.

На первом этапе было изучено валовое содержание алюминия и содержание подвижного (водорастворимого) алюминия во всех образцах отвальной породы разной степени метаморфизма. Результаты исследований приведены в табл. 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2

Валовое содержание оксида алюминия в отвальной породе

Отвальная порода	Содержание Al ₂ O ₃ , %
Сильнометаморфизированная (г. Свердловск)	20,87
Сильнометаморфизированная (г. Антрацит)	19,80
Среднеметаморфизированная (г. Луганск)	13,79
Слабометаморфизированная (г. Лисичанск)	18,30

Исходное содержание подвижного алюминия в отвальной породе разной степени метаморфизма

Порода	Содержание подвижного алюминия, мг/100 породы
Сильнометаморфизированная (г. Свердловск):	
1) на стадии горения	0,070
2) свежееотсыпанная	0,221
Свежееотсыпанная сильнометаморфизированная (г. Антрацит)	0,068
Свежееотсыпанная среднеметаморфизированная (г. Луганск)	0,018
Слабометаморфизированная (г. Лисичанск):	
1) на стадии горения	0,066
2) перегоревшая	0,065

Большее содержание подвижной (обменной) формы алюминия в отвальной породе сильной степени метаморфизма можно объяснить тем, что антрациты и сопутствующие им породы характеризуются высокой естественной влажностью, а в процессе внешнего увлажнения отвальной породы (например, дождевыми осадками) идет повышенный прирост сорбированной влаги. В связи с этим наиболее значительные и быстрые изменения свойств химических веществ в составе отвальной породы – геохимическое окисление пирита с последующим выделением свободной сульфатной кислоты – присущи антрацитам.

Учитывая естественные условия процессов самонагрева отвальной породы и связанных с этими процессами геохимических превращений, следующим этапом работы было проведение предварительного обжига всех образцов отвальной породы при температурах 600 и 800 °С и выщелачивание из полученного продукта подвижного алюминия.

При обжигании породы при 600 °С сущность опыта заключалась в таком.

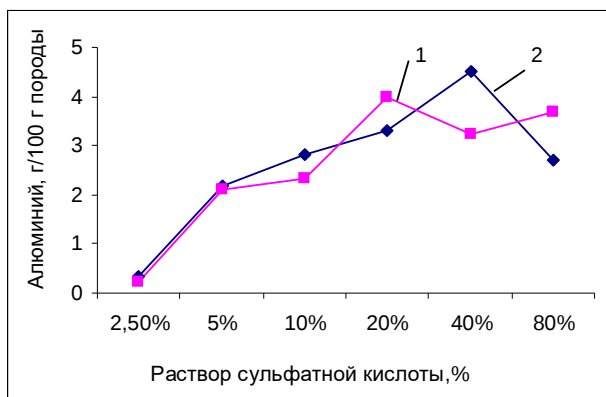
Отобранные образцы отвальной породы измельчались в шаровых мельницах до размера фракций 0,05-1 мм. Измельченная порода помещалась в

муфельную печь, нагретую до температуры 600 °С, и обжигалась при этой температуре на протяжении 35-40 минут с целью разложения каолина и других алюминиевых соединений, которые входят в состав отвальной породы. Полученный обожженный продукт – спек – охлаждался до температуры 40-30 °С и обрабатывался разными растворами сульфатной кислоты (H₂SO₄) для выявления условий наиболее полного выщелачивания алюминия. Для эксперимента использовались такие концентрации сульфатной кислоты: 2,5 %, 5 %, 10 %, 20 %, 40 % и 80 %, растворы. Результаты исследований представлены в табл. 2.4, на рис.2.4 и в работе [92].

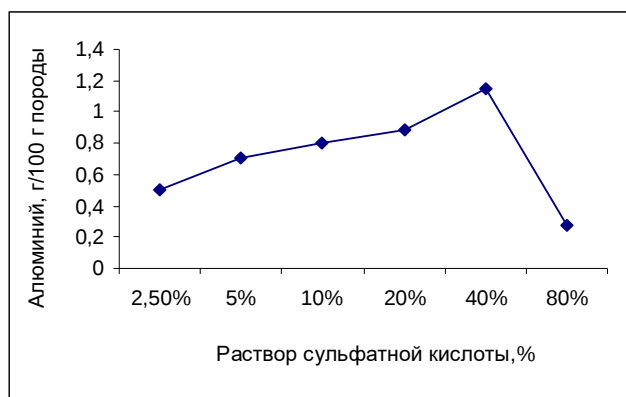
Таблица 2.4

**Содержание подвижного алюминия после выщелачивания
(обжиг при 600 °С)**

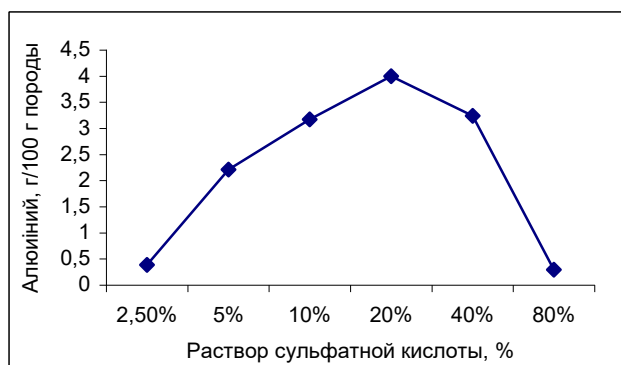
Порода	Содержание подвижного алюминия, г/100 г породы					
	растворы H ₂ SO ₄					
	80%	40%	20%	10%	5%	2,5%
Сильнометаморфизированная (г.Свердловск):						
1) на стадии горения	2,70	4,5	3,30	2,81	2,18	0,32
2) свежеотсыпанная	3,70	3,9	3,25	2,32	2,12	0,22
Свежеотсыпанная сильно- метаморфизированная (г. Антрацит)	0,28	1,15	0,89	0,80	0,70	0,51
Свежеотсыпанная средне- метаморфизированная (г. Луганск)	0,29	3,24	4,0	3,17	2,21	0,39
Слабометаморфизированная (г. Лисичанск):						
1) на стадии горения	0,53	0,59	0,49	1,64	2,43	2,65
2) перегоревшая	1,49	0,49	0,75	0,40	0,33	0,17



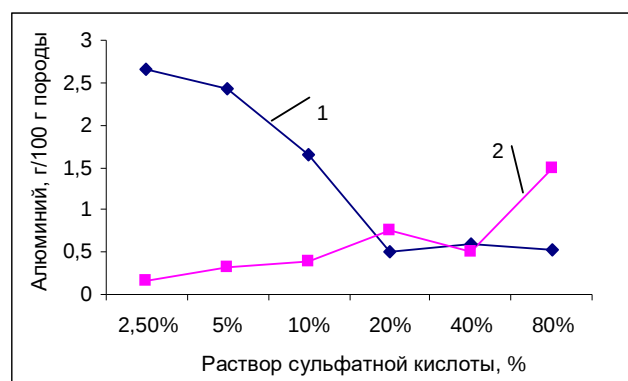
а



б



в



г

Рис. 2.4. Динамика выщелачивания алюминия (обжиг при 600 °С):

а – сильнометаморфизированная порода (г. Свердловск): 1 – свежееотсыпанная, 2 – на стадии горения;
 б – сильнометаморфизированная порода (г. Антрацит); в – среднеметаморфизированная порода (г. Луганск); г – слабометаморфизированная порода (г. Лисичанск): 1 – на стадии горения, 2 – перегоревшая

При обжиге породы при 800 °С сущность опыта заключалась в таком.

Отобранные образцы отвальной породы измельчались в шаровых мельницах до размера фракций 0,05-1 мм. Измельченная порода помещалась в муфельную печь, нагретую до температуры 800 °С, и обжигалась на протяжении 35-40 минут с целью разложения каолина и других алюминиевых соединений, которые входят в состав отвальной породы. Полученный обожженный продукт – спек – охлаждался до температуры 40-30 °С и обрабатывался разными растворами сульфатной кислоты (H₂SO₄) для выявления условий наиболее полного выщелачивания подвижного алюминия. Для эксперимента использовались такие концентрации сульфатной кислоты:

2,5 %, 5 %, 10 %, 20 %, 40 % и 80 % растворы. Динамика изменения содержания подвижного алюминия при температуре обжига 800 °С в образцах отвальной породы в зависимости от растворов сульфатной кислоты приведена на рис. 2.5 и в работе [93].

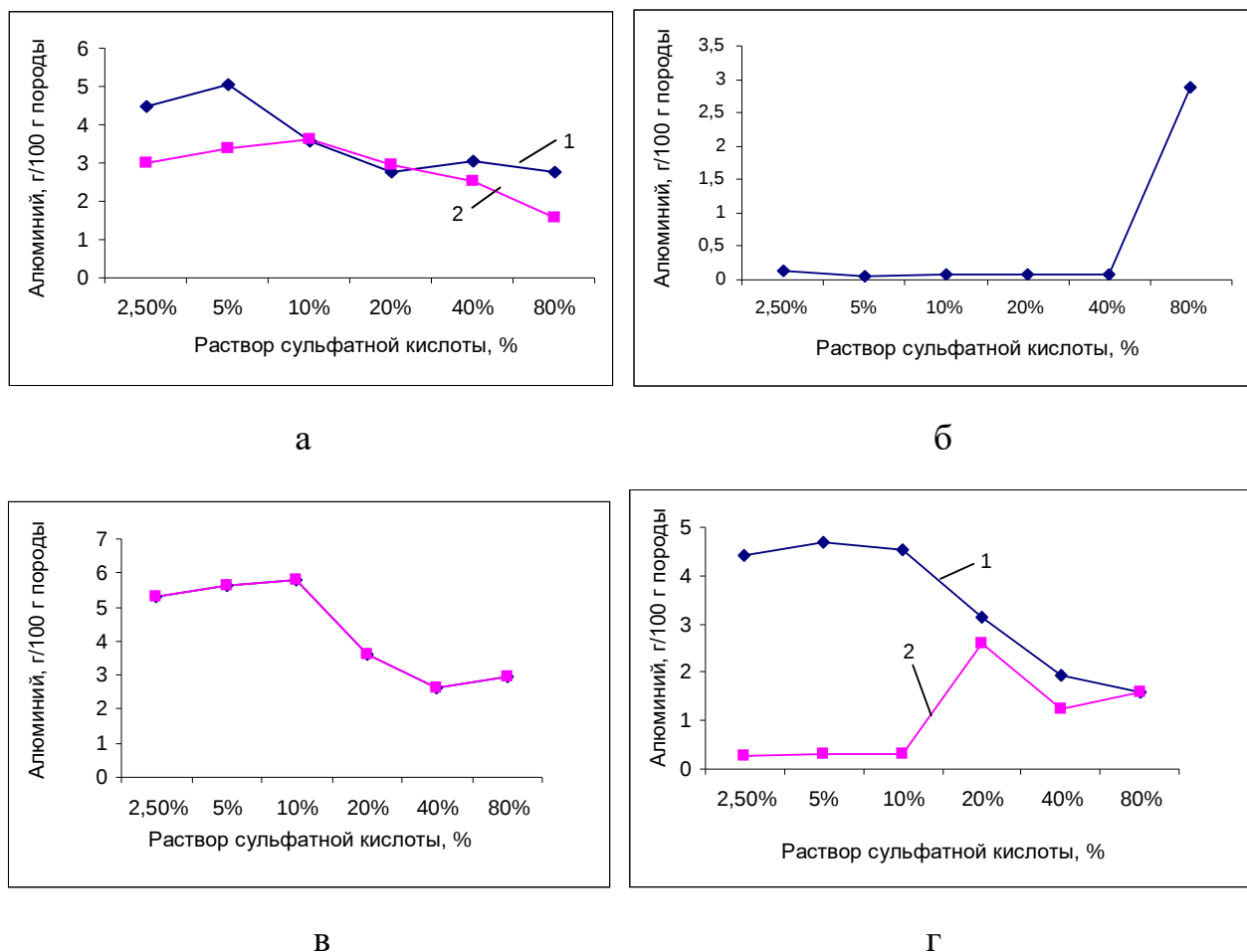


Рис. 2.5. Динамика выщелачивания алюминия (обжиг при 800 °С):

а – сильнометаморфизированная порода (г. Свердловск): 1 – свежеотсыпанная, 2 – на стадии горения;

б – сильнометаморфизированная порода (г. Антрацит);

в – среднеметаморфизированная порода (г. Луганск);

г – слабометаморфизированная порода (г. Лисичанск): 1 – на стадии горения, 2 – перегоревшая

По количественным показателям каждого из образцов существенно отличаются результаты выщелачивания породы горящего отвала шахты им. М.Я. Свердлова, шахты „Луганская” и шахты „Матросская”. Это объясняется тем фактом, что в отвальной породе на стадии самонагревания идет процесс химического окисления пирита при участии поровой влаги и кислорода. Один

из продуктов этого процесса – сульфатная кислота – выделяется в зонах самонагрева осадочной породы, окисляет карбонаты и ускоряет при повышенных показателях температуры гидролиз полевых шпатов, который в свою очередь сопровождается образованием каолина.

Как видно из полученных данных, термическую обработку отвальной породы стоит проводить как при температуре 600 °С, так и при 800 °С. Влияет на выщелачивание алюминия лишь концентрация раствора сульфатной кислоты. Большее содержание подвижного алюминия при температуре обжига 600 °С (3,24 – 4,53 г/100 г породы) наблюдалось при выщелачивании его 40 % и 20 % растворами сульфатной кислоты. Большее содержание подвижного алюминия при температуре обжига 800 °С (3,55 – 5,78 г/100 г породы) наблюдалось при выщелачивании его 10 % и 5 % растворами сульфатной кислоты.

В процессе проведения опыта нами экспериментально обнаружены такие особенности кислотного выщелачивания алюминия: перегоревшую породу стоит выщелачивать более концентрированными растворами сульфатной кислоты – 40 %, 80 %; породу на стадии горения – 2,5 %, 5 %, 10 % растворами, свежееотсыпанную – 5%, 10 %, 20 % растворами. Средний выход алюминия колеблется от 20 % до 50 % и зависит в каждом конкретном случае от физико-химического состояния породы.

Полученные в результате проведенных опытов данные были обработаны с помощью статистических методов. Была проверена однородность всех вариантов эксперимента с помощью критерия Стьюдента:

$$t = \frac{|X_{z.} - \bar{X}|}{S}.$$

Для всех вариантов опыта было выполнено условие $t_{\phi} < t_{кр}$. То есть сомнительные варианты в опытах отсутствуют, все полученные данные однородны.

Достоверность данных проверена путем выдвижения гипотез через коэффициент вариации, асимметрию и эксцесс (табл. 2.5):

$$V = \frac{S}{X} \cdot 100\%, \quad A = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^3}{n \cdot S^3}, \quad E = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^4}{n \cdot S^4} - 3.$$

Таблица 2.5

Показатели проверки достоверности опытов

№ п/п	Вариант опыта	Температура обжига 600 °С			Температура обжига 800 °С		
		$V = \frac{S}{X} \cdot 100\%$	$A = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^3}{n \cdot S^3}$	$E = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^4}{n \cdot S^4} - 3$	$V = \frac{S}{X} \cdot 100\%$	$A = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^3}{n \cdot S^3}$	$E = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^4}{n \cdot S^4} - 3$
1	a ₀ b ₀	3,63	0,200	-1,473	6,72	0,200	-1,987
2	a ₁ b ₀	17,79	0,199	-1,619	7,31	0,200	-1,399
3	a ₂ b ₀	26	0,199	-1,437	1,92	0,200	-1,933
4	a ₃ b ₀	1,82	0,200	-1,407	0,50	0,199	-2,101
5	a ₄ b ₀	8,81	0,199	-1,885	2,01	0,200	-1,319
6	a ₅ b ₀	39,78	0,166	-0,756	1,85	0,166	-1,066
7	a ₀ b ₁	1,37	0,200	-1,742	2,75	0,200	-1,399
8	a ₁ b ₁	1,0	0,199	-0,736	11,47	0,200	-1,989
9	a ₂ b ₁	1,72	0,199	3,740	3,01	0,200	-1,598
10	a ₃ b ₁	2,41	0,200	-0,422	12,0	0,200	-1,970
11	a ₄ b ₁	28,19	0,200	0,019	5,18	0,200	-1,133
12	a ₅ b ₁	4,4	0,166	-1,119	3,58	0,166	-1,510
13	a ₀ b ₂	6,06	0,200	-1,938	11,0	0,200	-2,189
14	a ₁ b ₂	1,56	0,200	-0,717	7,53	0,166	2,208
15	a ₂ b ₂	2,64	0,199	-1,849	6,09	0,200	-2,217
16	a ₃ b ₂	6,84	0,200	-1,111	1,32	0,166	-1,384
17	a ₄ b ₂	3,08	0,166	-1,187	9,13	0,200	-1,084
18	a ₅ b ₂	6,08	0,166	-1,867	0,95	0,166	-1,958
19	a ₀ b ₃	0,33	0,205	-1,934	9,16	0,200	-2,195
20	a ₁ b ₃	4,68	0,199	-1,610	14,26	0,200	-1,399
21	a ₂ b ₃	4,28	0,199	-2,000	11,95	0,200	-1,284
22	a ₃ b ₃	0,83	0,200	1,736	2,02	0,200	-2,223
23	a ₄ b ₃	11,42	0,166	-1,262	6,8	1,666	-1,545
24	a ₅ b ₃	20	0,200	-1,812	16,3	0,199	-2,334
25	a ₀ b ₄	10,39	0,200	-2,085	5,44	0,199	-2,843
26	a ₁ b ₄	0,35	0,199	-1,434	5,65	0,200	-1,399
27	a ₂ b ₄	3,61	0,199	-2,197	0,63	0,200	-1,591
28	a ₃ b ₄	4,29	0,200	-1,991	2,02	0,166	-1,688
29	a ₄ b ₄	11,7	0,166	-1,978	11,43	0,200	-2,096
30	a ₅ b ₄	3,23	0,200	-2,046	11,10	0,200	-1,840
31	a ₀ b ₅	6,17	0,200	-1,480	9,42	0,166	-1,653
32	a ₁ b ₅	9,98	0,200	-1,118	4,2	0,166	-2,015
33	a ₂ b ₅	26,66	0,200	-2,208	8,91	0,142	-1,797
34	a ₃ b ₅	21,44	0,200	-2,109	10,13	0,250	-1,658
35	a ₄ b ₅	4,0	0,199	-0,917	0,05	0,200	-1,933
36	a ₅ b ₅	7,79	0,200	-2,495	6,08	0,199	-2,088

Как видно из таблицы, при выдвижении гипотезы коэффициент вариации (V) для всех данных имеет значение менее 33%, а асимметрия и эксцесс

находятся в пределах $A < 3\sigma_a$ и $E < 3\sigma_e$, что является теоретическим доказательством соответствия данных нормальному закону распределения.

Проверка гипотезы о достоверности полученных в результате опытов данных выполнена с помощью метода спрямленных диаграмм. Практическим доказательством достоверности данных является расположение опытных значений около прямой при использовании метода спрямленных диаграмм. В табл. 2.6 и на рис. 2.6 приведено графическое подтверждение гипотезы о нормальном распределении совокупности данных эксперимента на примере данных по выщелачиванию 10% раствором сульфатной кислоты породы отвала шахты „Луганская”, обожженной при 600 °С.

Таблица 2.6

Данные расчета квантилей

Номер варианты	Варианта X	Частота	Накопленная частота минус $\frac{1}{2}$	Относительная накопленная частота	Относительная накопленная частота, %	Квантили U
1	3,46	1	0,5	0,1	10	-1,282
2	3,49	1	1,5	0,3	30	-0,524
3	3,49	1	2,5	0,5	50	0
4	3,52	1	3,5	0,7	70	0,553
5	3,53	1	4,5	0,9	90	1,341

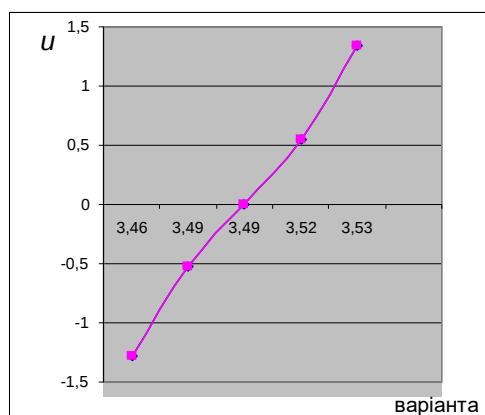


Рис. 2.6. Графическое подтверждение гипотезы о нормальном распределении совокупности данных эксперимента

Далее нами проведена проверка статистической гипотезы об однородности двух нормально распределенных рядов. Были рассмотрены два ряда

количественных показателей определения подвижного алюминия в предварительно обожженной при 600 °С и 800 °С отвальной породе (табл. 2.7).

Таблица 2.7

Проверка статистической гипотезы о существенности разницы выхода подвижного алюминия при разной термической обработке породы

Стадии метаморфизма отвальной породы	H ₀ [']		H ₀ ^{''}		Отличие рядов
	F _ф	F _т	t _ф	t _т	
Слабометаморфизированная, 600 °С Слабометаморфизированная, 800 °С	1,06	2,82	10,27	2,2	существенное
Среднеметаморфизированная, 600 °С Среднеметаморфизированная, 800 °С	8,61	5,03	35,68	2,57	существенное
Сильнометаморфизированная, 600 °С Сильнометаморфизированная, 800 °С (г. Антрацит)	9,06	5,03	8,13	2,57	существенное
Сильнометаморфизированная, 600 °С Сильнометаморфизированная, 800 °С (г. Свердловск)	1,13	2,58	13,83	2,2	существенное

Данные экспериментов по разным температурам обжига существенно отличны по своим значениям.

2.2. Биохимическое выщелачивание алюминия из отвальной породы

2.2.1. Получение *Th. ferrooxidans* из проб шахтной воды и отвальной породы

Детально изучив по литературным данным биохимические процессы, которые развиваются в складываемой отвальной породе в результате жизнедеятельности бактерий *Th. ferrooxidans*, мы предложили способ бактериального выщелачивания алюминия из отвальной породы.

Бактериальное (биохимическое) выщелачивание металлов – это извлечение отдельных химических элементов из руд, концентратов и горных пород с помощью бактерий или их метаболитов. Извлечение характеризуется выщелачиванием металлов слабыми растворами сульфатной кислоты бактериального или химического происхождения, а также растворами, которые

содержат Fe^{3+} , органические кислоты, белки, пептиды, полисахариды и другие вещества. В основе выщелачивания лежит процесс окисления (растворения) минералов и перевода химических элементов (цветные и ценные металлы) из нерастворимого в растворимое состояние [94].

В основе предложенного нами бактериального (биохимического) выщелачивания металлов лежит процесс окисления сульфидных минералов, которые входят в состав отвальной породы (пирит, марказит и др.), и с помощью образованной при этом сульфатной кислоты перевод металлов, в частности алюминия, из нерастворимого состояния (алюмосиликатов) в растворимое (растворимые соли сульфатов).

Из литературных источников известно, что на практике биохимической добычи металлов наиболее широко используются бактерии *Th. ferrooxidans*.

Исходя из этого, первоочередным заданием для нас стало получение бактерии *Th. ferrooxidans*.

Как известно [95-98], основная среда развития *Th. ferrooxidans* – кислые воды угольных месторождений и сульфидных руд.

Микробиологические исследования шахтных вод Донбасса, которые проводились донецкими учеными [95], показали наличие в них палочковидных бактерий *Th. ferrooxidans* с размерами 0,4...0,5 x 0,8...1,0 мкм. В слабощелочных шахтных водах нередко наблюдались микроорганизмы и сферической формы.

Нами были отобраны пробы шахтной воды и породы на шахте „Луганская”.

Пробы воды отбирались на месте выработки угольного пласта *l1* на глубине 640 м и на водоотстойниках перед выкачиванием шахтной воды на поверхность.

Образцы породы отбирались непосредственно на месте добычи угля (угольный пласт *l1*) на глубине 640 м.

Для выделения микроорганизмов *Th. ferrooxidans* из проб шахтных вод и шахтной отвальной породы была использована жидкая среда 9К Сильвермана и

Ландгрена [95,97]. При выделении культуры использовались общепринятые методики получения временной культуры и обогащенных культур [99-102].

В результате культивирования получена временная культура *Th. ferrooxidans*. Общие сведения о среде культивирования бактерий приведены в табл.2.8.

Таблица 2.8

Элементный состав среды 9К Сильвермана и Ландгрена [95,97]

Элемент	Содержание элемента, г/л
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3
KCl	0,1
K_2HPO_4	0,5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,01
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	44,2
H_2SO_4 (10 н р-н)	1 мл

Для получения временной культуры жидкая питательная среда была заражена пробами шахтной воды при объемах 9 мл питательной среды : 1 мл пробы воды. С каждой пробой с культуральным раствором ставилась контрольная пробирка без заражения пробами воды (холостая проба).

Культивировали микроорганизмы временной культуры в термостате при температуре 35⁰С. Рост микроорганизмов проявлялся уже на 2-3 сутки в появлении пленки на поверхности пробирки и осадка гидроксида железа (III) на дне, в изменении цвета раствора с голубо-зеленого до желтого или бурого, в уменьшении рН. Далее путем нескольких последовательных пересеваний 1 мл опытной жидкости на новую среду получали обогащенную культуру бактерий *Th. ferrooxidans*. Чтобы культура была активной, пересевание проводили один раз на 7-10 дней.

По окончании эксперимента проведен тинкториальный опыт [103] (окрашивание по Грамму), который подтвердил грамнегативность выделенных из шахтных вод тионовых бактерий *Th. ferrooxidans*.

На рис. 2.7 представлены фото развитых временных культур *Th. ferrooxidans* и обогащенной культуры в жидкой питательной среде.

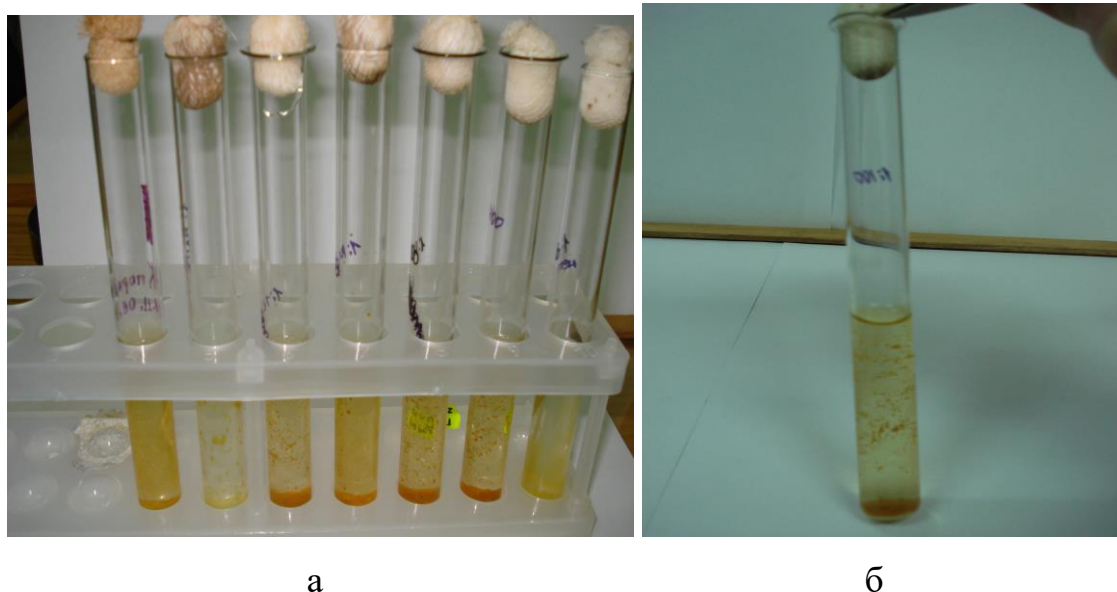


Рис. 2.7. Культуры *Th. ferrooxidans*: а – временные;
б – обогащенная культура

Опыт культивирования бактерий *Th. ferrooxidans* из проб отвальной породы проводился аналогично. Для этого за опытный материал взяли водную вытяжку из породы. Опыт проводился при соотношении: 9 мл жидкой питательной среды: 1 мл пробы водной вытяжки породы. С каждой пробой с культуральным раствором ставилась контрольная пробирка (холостая проба) без заражения пробами водной вытяжки.

Рост бактерий проявился на третьи сутки после посева и был выражен, так же, как и в предыдущих исследованиях, в уменьшении рН, образовании осадка гидроксида железа III и побурении раствора. Далее путем нескольких последовательных пересеваний 1 мл опытной жидкости на новую среду получали обогащенную культуру бактерий *Th. ferrooxidans*. Чтобы культура была активной, пересев делали один раз на десять дней.

Следующий этап исследований *Th. ferrooxidans* заключался в выделении постоянной чистой культуры на питательной агаризованной (твердой) среде 9К (Сильвермана и Ландгрена).

Посев на агаризованную среду проводился в чашках Петри с учетом контроля (чашки без посева). Посевной материал содержался в термостате при температуре 29-35 °С. Рост микроорганизмов был не очень выраженным, поскольку из литературных источников известно, что бактерии *Th. ferrooxidans* плохо растут на агаризованных питательных средах. В среднем развитие проявлялось на четвертые, а в случаях с водной вытяжкой на седьмые сутки и было выражено в появлении небольших округлых колоний бурого цвета (рис. 2.8). Тинкториальный опыт подтвердил грамнегативность выращенных бактерий *Th. ferrooxidans*.



Рис. 2.8. Развитие культуры *Th. ferrooxidans*

2.2.2. Получение алюминия биохимическим выщелачиванием из отвальной породы

Учитывая условия биохимических процессов биохимического выщелачивания металлов из отвальной породы, следующим этапом работы было проведение биохимического выщелачивания алюминия из опытных образцов отвальной породы [104].

Эксперимент проводился с использованием полученной культуры тионовых бактерий *Th. ferrooxidans*. Бактерии культивировали из шахтной воды шахты „Луганская”. Обогащенную культуру *Th. ferrooxidans* получили путем нескольких пересевов.

Соотношение твердой и жидкой фаз колебалось в эксперименте при условии Т:Ж = 1:2. В состав бактериальных растворов, кроме непосредственно бактерий, входили такие компоненты: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl, K_2HPO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и H_2SO_4 .

Биохимическое выщелачивание алюминия проводили в помещениях лабораторий кафедр химии и гидрометеорологии СНУ им. В. Даля при реальных условиях лабораторной среды. Орошение бактериальными растворами образцов породы было проведено в начале эксперимента однократно. Дополнительной аэрации не проводилось. Отвальная порода для проведения эксперимента была измельчена до фракции 1 мм для улучшения адсорбции бактерий на микропорах и микротрещинах и тем самым более быстрого перехода бактерий от лаг-фазы к фазе активной жизнедеятельности.

В начале проведения эксперимента было определена кислотность (pH) образцов опытной отвальной породы. Из литературных источников известно, что окисное железо – один из источников получения энергии бактериями *Th. ferrooxidans*, поддерживается в растворе при pH = 3 и меньше, а при pH = 4 и выше продукты окисления препятствуют последующему контакту клетки со средой и потому скорость окисления может замедляться. По окончании эксперимента, на восьмые сутки, было определено изменение показателя pH. Результаты приведены на рис. 2.9.

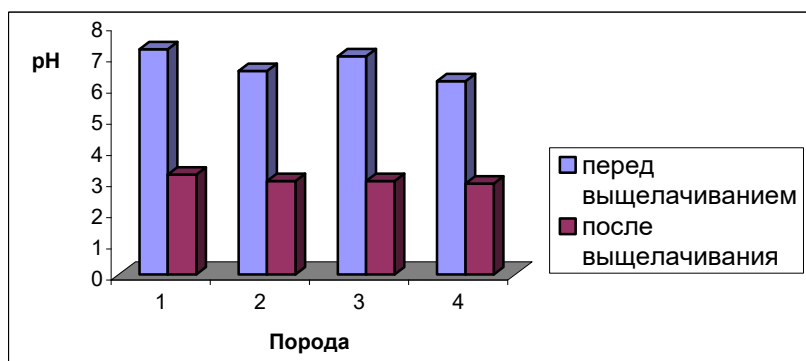


Рис. 2.9. Результаты изменения pH после бактериального выщелачивания:

1 – сильнометаморфизированная порода (г. Свердловск); 2 – сильнометаморфизированная порода (г. Антрацит); 3 – среднеметаморфизированная порода (г. Луганск); 4 – слабометаморфизированная порода (г. Лисичанск)

На восьмые сутки выщелачивания было проведено определение количества подвижного алюминия.

Результаты биохимического выщелачивания и степень извлечения алюминия приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

**Содержание подвижного алюминия после бактериального
выщелачивания**

Отвальная порода	Содержание Al^{3+} , г/100 г породы	Степень извлечения, %
Сильнометаморфизированная (м. Свердловск)	2,15	10,3
Сильнометаморфизированная (м. Антрацит)	1,10	7,9
Среднеметаморфизированная (м. Луганськ)	2,18	15
Слабометаморфизированная (м. Лисичанск)	1,58	8,6

Из приведенных экспериментальных данных можно сделать вывод, что на восьмые сутки биохимического выщелачивания активно протекает выщелачивание металлов. Полученные до 15 % подвижного алюминия от его общего количества можно объяснить тем, что опытная порода не была обожжена перед экспериментом, и образованная бактериями сульфатная кислота не смогла быстро растворить до конца алюмосиликаты.

Кислотное растворение алюмосиликатов отвальной породы наблюдалось в условиях горения хвостовой части террикона №2 шахты Кременная-Западная [105], а также после термической обработки в наших лабораторных опытах. В отвальной породе наблюдалось содержание подвижного алюминия более 8 г на 100 г породы. Результаты исследований по содержанию подвижного алюминия в отвальной породе после термического обжига представлены в табл. 2.10

Таблица 2.10

**Содержание подвижного алюминия после бактериального
выщелачивания из обожженной отвальной породы**

Отвальная порода	Содержание Al^{3+} , г/100 г породы	Степень извлечения, %
Сильнометаморфизированная (м. Свердловск)	5,86	30
Сильнометаморфизированная (м. Антрацит)	3,0	15,7
Среднеметаморфизированная (м. Луганськ)	8,91	63,8
Слабометаморфизированная (м. Лисичанськ)	5,0	27,7

Именно поэтому нами предложено при проведении биохимического кучного выщелачивания закладывать породные кучи в два слоя: первый слой породы (нижний) закладывать из обожженной породы, результатом обжига которой является разрушение алюмосиликатных решеток минералов и перевода каолинов и других алюминиевых минералов в кислоторастворимые минералы (например, метакаолин); а второй слой (верхний) закладывать из свежесыпанной (свежедобытой) отвальной породы, в составе которой есть все необходимые для развития бактерий химические соединения.

Экологичность и экономичность процесса кучного биохимического выщелачивания обеспечивается тем, что основной реагент – сульфатная кислота – образуется естественным путем, и процесс не нуждается в дополнительных технологических единицах для производства сульфатной кислоты. Переработка отвальной породы может проводиться на территории закрытых шахт. Транспортные расходы ограничиваются угледобывающим регионом, что также значительно удешевит процесс.

Экологичность от внедрения процесса получения товарной продукции заключается в уменьшении попадания тяжелых металлов и опасных химических соединений в окружающую среду в результате утилизации источника загрязнения, снижении загрязнения прилегающих территорий пылевыми и газовыми выбросами, возможности высвобождения больших площадей земель, отведенных под складирование отвалов.

2.3. Сравнение показателей экологических аспектов получения алюминия способом биохимического выщелачивания с известными технологиями

Основным по объему отходом, образованным в процессе производства алюминия по технологии Байера, является так называемый «красный шлам». Это густая суспензия из нерастворимых в воде силикатов, алюмосиликатов и окислов металлов. Смесь имеет красную окраску благодаря высокому содержанию железа. На каждую тонну полученного окисла алюминия

приходится приблизительно до 800 кг шлама. Шлам складывается на тщательным образом изолированных территориях – шламохранилищах. Их обустраивают таким образом, чтобы токсичные вещества (щелочной среды), которые содержатся в шламе, не проникали в грунтовые воды [106].

Шламохранилища, которые эксплуатируются на территориях Николаевского глиноземного завода и Запорожского алюминиевого комбината, находятся в аварийном состоянии, и Украина уже имела прецедент прорывания дамб шламохранилищ и загрязнения токсичным «красным шламом» прилегающих населенных пунктов и сельскохозяйственных угодий.

Шламы алюминиевого производства не утилизируются из-за причины отсутствия экономически и экологически выгодной технологии.

Другие твердые отходы производства алюминия также представляют собой источники загрязнения окружающей среды. К основным из них относят [107]:

- потери сырья при загрузочных и транспортных работах;
- пылевое загрязнение и загрязнение отходящими газами;
- угольная пена, которая снимается в больших количествах с поверхностей электролитов;
- отходы (хвосты) переработки угольной пены и отходы производства регенерационных криолитов и др.

Основными токсичными соединениями и компонентами (по большей части компоненты электролитов), которые образуются в процессе производства алюминия, являются: криолиты, смолистые вещества, бензаперен, фториды алюминия, натрия, кальция, лития, анодная масса (электродный материал), фтористый водород, окислы и диоксиды углерода, диоксид серы, тетрафторид кремния, тетрафторид углерода [107, 108].

В табл. 2.11 приведены сравнительные показатели образования отходов по промышленной технологии получения алюминия способом Байера и предложенным способом кучного биохимического выщелачивания.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что по предложенному способу кучного выщелачивания металлов из отвальной породы образуется большее количество твердых отходов, но класс опасности и токсичность их находятся на низком уровне, потому что в процессе выщелачивания извлекаются из породной массы химические соединения тяжелых металлов, а сами отходы в последующем могут быть успешно использованы в различных сферах промышленности региона или для экранирования отвалов.

Таблица 2.11

Сравнительные показатели образования отходов

Показатель	Способ Байера	Способ кучного выщелачивания
Объем твердых отходов на 1 т продукции	до 800 кг	от 4 до 7 т
Класс токсичности твердых отходов	II, III	IV
Токсичные соединения на всех стадиях производства	SO ₂ , CO ₂ , CO, NO ₂ , SiFe ₄ , CF ₄ , HF, LiF, CaF ₂ , NaF, AlF ₃ , 3NaF·AlF ₃ , бенз(а)перен, смолистые вещества	SO ₂ , CO ₂ , CO, NO ₂ , H ₂ S, H ₂ SO ₄ , Fe(SO ₄) ₃ , Al(SO ₄) ₃ , NaF, ксантогенат калия
Расходы на экологические программы %	4	3

По способу, который предлагается, не нужны долговременные финансовые расходы государства и шахт на содержание отвалов, выплаты ущербов и, в перспективе возобновление нарушенных земель. При осуществлении способа возможно высвобождение больших площадей земель, которые при возобновлении за несколько лет смогут быть использованы для хозяйственных потребностей региона. Влияние участков предлагаемого кучного выщелачивания на поверхностные водоемы и грунтовые воды исключается при условии правильного сооружения экранирующей поверхности и противодиффузионных экранов участка выщелачивания.

Все эти факторы обуславливают приемлемую экологическую «чистоту» процесса переработки отвалов биохимическим выщелачиванием металлов и тем самым улучшение экологической безопасности региона.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать такие выводы.

1. Отвальная порода угольных шахт может быть отнесена к техногенному промышленному сырью – бедным алюминиевым рудам (содержание Al_2O_3 достигает 20 %) и использована для получения алюминия. Получение алюминия из отвальной породы можно проводить двумя способами: химическим выщелачиванием и биохимическим кучным выщелачиванием.

2. Разработан и обоснован способ кислотного выщелачивания алюминия промышленной сульфатной кислотой различных концентраций из предварительно обожженной отвальной породы разной степени метаморфизма. Экспериментальными исследованиями подобраны оптимальные концентрации кислотного раствора в зависимости от физического состояния отвальной породы. Предложены и сравнены результаты обжига породы при двух параметрах температур с целью удешевления способа путем экономии электроэнергии.

3. Экспериментально обнаружены такие особенности кислотного выщелачивания алюминия: перегоревшую породу стоит выщелачивать более концентрированными растворами сульфатной кислоты – 40 %, 80 %; породу на стадии горения – 2,5 %, 5%, 10 % растворами; свежееотсыпанную – 5 %, 10 %, 20 % растворами. Средний выход алюминия колеблется от 20 % до 50 % и зависит от физико-химического состояния породы.

4. Предложен способ биохимического кислотного выщелачивания алюминия из отвальной породы разной степени метаморфизма путем использования жизнедеятельности бактерий *Th. ferrooxidans*. Биохимическое выщелачивание алюминия может характеризоваться как более дешевое и экологически более чистое получение металла, потому что сульфатная кислота образуется в поровых растворах породы как следствие жизнедеятельности бактерий *Th. ferrooxidans*.

5. Проведенная сравнительная оценка экологических аспектов получения алюминия с известными технологиями показала, что по предложенному способу биохимического выщелачивания металлов из отвальной породы

образуется большее количество твердых отходов, но класс опасности и токсичность их находятся на низком уровне (IV), потому что в процессе выщелачивания извлекаются из породной массы химические соединения тяжелых металлов, а сами отходы в последующем могут быть успешно использованы в разных сферах промышленности региона или для экранирования отвалов.

3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИИ ИЗ ОТВАЛОВ И РАЗРАБОТКА СХЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ МАЛООТХОДНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНОЙ ПОРОДЫ

Поднятая из недр и складываемая на поверхности отвальной порода является нетипичным элементом для природного ландшафта. Она характеризуется повышенным содержанием тяжелых металлов, значительно превышающим кларк и фоновые показатели для конкретной местности, а также показатели ПДК. Физико-химические превращения в составе отвальной породы, которые по большей части связаны с окислением сульфидных минералов, приводят к интенсивному загрязнению почв тяжелыми металлами и радионуклидами, изменению физико-механических свойств почвы и кислотно-щелочного баланса.

Складываемая отвальная порода является источником газопылевого загрязнения атмосферного воздуха прилегающих территорий. Содержание породной пыли в воздухе даже на расстоянии, большем от отведенной ССЗ, превышает нормы ПДК. Особенно остро эта проблема проявляется при горении отвалов, в результате которого в атмосферный воздух выделяется сернистый ангидрид, окислы углерода и другие вредные для окружающей среды вещества.

Нами проведен химический анализ отвальной породы на содержание отдельных элементов с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии. Анализ показал, что в составе всех образцов отвальной породы наблюдается повышенное содержание цветных, редкоземельных и рассеянных

металлов. Результаты проведенного спектрального анализа отвальной породы типичных для Донбасса шахт приведены в табл. 3.1.

Приведенные в табл.3.1 данные сравнивались с кларками химических элементов в земной коре и с минимальными промышленными концентрациями металлов.

Определено, что для всех четырех опытных отвалов в образцах породы наблюдается значительное превышение кларковых показателей и минимальных промышленных концентраций по галлию и германию (табл. 3.2).

Таблица 3.1

Результаты спектрального анализа отвальной породы

Место отбора пробы	Элемент	Кларк, %	Содержание, мг/кг	Элемент	Кларк, %	Содержание, мг/кг
1) Отвал шахты им. С.Фрунзе (г. Антрацит)	P	0,12	700	Ba	0,047	-
	Pb	$2 \cdot 10^{-3}$	15	Be	0,001	2
	Cu	0,01	30	Nb	-	20
	Ti	0,58	3000	Mo	$n \cdot 10^{-4}$	2
	V	0,016	70	Sn	$n \cdot 10^{-4}$	5
	Mn	0,08	500	Li	0,004	30
	Ga	$n \cdot 10^{-9}$	10	Zr	0,023	150
	W	$5 \cdot 10^{-3}$	3	Ag	$n \cdot 10^{-6}$	0,03
	Ni	0,018	50	La	-	10
	Cr	0,033	70	Zn	0,004	100
	Ge	$n \cdot 10^{-9}$	2	Sc	$n \cdot 10^{-5}$	10
	Co	0,01	10	Y	-	10
	Bi	$n \cdot 10^{-6}$	2	Ce	-	-
2) Отвал шахты „Луганская” (г. Луганск)	P	0,12	-	Ba	0,047	70
	Pb	$2 \cdot 10^{-3}$	5	Be	0,001	-
	Cu	0,01	10	Nb	-	-
	Ti	0,58	300	Mo	$n \cdot 10^{-4}$	2
	V	0,016	20	Sn	$n \cdot 10^{-4}$	1
	Mn	0,08	500	Li	0,004	-
	Ga	$n \cdot 10^{-9}$	2	Zr	0,023	30
	W	$5 \cdot 10^{-3}$	-	Ag	$n \cdot 10^{-6}$	-
	Ni	0,018	7	La	-	10
	Cr	0,033	20	Zn	0,004	-
	Ge	$n \cdot 10^{-9}$	-	Sc	$n \cdot 10^{-5}$	-
	Co	0,01	-	Y	-	10
	Bi	$n \cdot 10^{-6}$	1	Ce	-	-

Содержание германия и галлия в опытных образцах отвальной породы

Место отбора отвальной породы	Содержание, мг/кг породы	
	<i>Ge</i>	<i>Ga</i>
1. Шахта им. М.Я Свердлова (г. Свердловск)	0,002	0,01
2. Шахта им. С. Фрунзе (г. Антрацит)	2	10
3. Шахта „Луганская” (г. Луганск)	-	2
4. Шахта „Матросская” (г. Лисичанск)	0,015	0,0015

Следовательно, можно сделать вывод, что эти элементы можно потенциально считать элементами, имеющими промышленную ценность как сырье для металлургии, и дополнительно изымать их как сопутствующие компоненты при кучном бактериальном выщелачивании, а также при флотационном обогащении породы.

3.1. Использование отвальной породы с целью получения германия**3.1.1. Общие сведения о германии**

Германий владеет сидерофильными, литофильными и халькофильными свойствами [109]. Германий относят к группе рассеянных редких элементов. Среднее содержание его в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-4}$ или $1,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \%$ [110].

В силикатах германий находится в рассеянном состоянии [111]. Значительно более высокое, по сравнению с силикатами, содержание германия в ряде сульфидных минералов и сульфатах [111,112].

Наиболее распространенные минералы германия – германит $(\text{Cu}(\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Zn}) \cdot (\text{As}, \text{S})_4)$ и реньерит – $(\text{Cu}, \text{Fe})_3 \cdot (\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn}, \text{Sn}) \cdot (\text{S}, \text{As})_4$. Значительный интерес представляет германий в железных рудах: при обогащении железных руд содержание германия в концентрате по сравнению с рудой повышается в 1,5-2 раза [113,114]. Есть работы о присутствии германия в бокситах, содержащих органическое вещество [111].

Установлено постоянное присутствие германия в каустобиолитах – буром и каменном угле. Повышенное содержание германия в углистых породах в основном связано с органическим веществом угля гумусового происхождения [115,116]. Пределы содержания германия в углистом веществе весьма большие. Так, повышенное его содержание отмечено в периферических частях ряда месторождений и на площадях контакта угля (углистых пород) с вмещающими породами (в верхних и нижних частях пласта). Эксперименты показали, что в углистых аргиллитах (аллевролите) основная часть германия (85-90 %) содержится в виде комплексного гумата, и только 2-9 % – в виде германийорганических соединений [116,117].

Среди различных типов углей Донбасса германий наиболее распространен в каменном угле и в небольших количествах встречается в антраците. Здесь наблюдается обратная зависимость содержания германия от степени метаморфизма угля [95,118]. При прочих равных условиях наиболее германиеносным является уголь низких стадий метаморфизма [115].

Распределение германия в пределах угленосных бассейнов и отдельных угольных пластов неравномерно. Достаточно часто наблюдается повышенная концентрация германия в припочвенных и прикровельных частях угольного пласта и на флангах месторождений [112,115]. В пределах угленосных свит германий наблюдается не только в угле, но и в других образованиях, которые содержат углистое вещество, например, в углистых сланцах и углистых известняках [109,119].

В пластах Донецкого бассейна германий накапливается в периферических северо-западных и юго-западных частях бассейна [120]. Отдельным пластам присуще разное изменение степени германия по площадям. Так, для пласта *l8* характерно повышенное содержание этого элемента на территории Лисичанского, Марьевского и северной части Алмазного района. Для пласта *k8* повышенная германиеносность наблюдается в Лисичанском районе. В пределах районов с повышенной германиеносностью выделяются отдельные участки с относительно повышенным содержанием германия, и размеры их обычно не

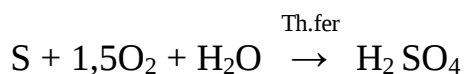
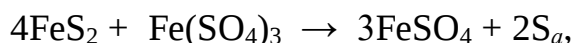
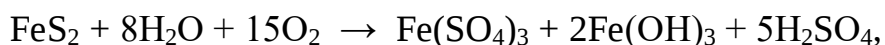
превышают нескольких шахтных полей. Характерна связь повышенного содержания германия к почве и, реже, к кровле пласта. При этом распределение германия по разрезу пласта не зависит от пород, вмещающих угольный пласт [120].

В промышленности германий получают по технологии, в которой четко разделяются два этапа: 1) этап получения богатого германиевого концентрата; 2) этап переработки его на металлический германий, то есть получение высокочистого германия [121].

3.1.2. Получение германия из угля и продуктов переработки угля

По способу, предложенному в работе [122], германий можно получать из отвальной породы с помощью химического и бактериального окисления его и переводом в растворимые сульфаты, поскольку германий может входить как в состав каолинитов отвальных пород, так и сульфидных минералов.

Способ осуществляется так. Поскольку отвальная порода принадлежит к бедным рудам и содержит небольшие количества пиритного железа, пирит, который содержится в ней, подвергается процессу окисления, в результате чего образуется серная кислота, которая в свою очередь создает благоприятные условия для развития тионовых бактерий (Th.Ferrooxidans):



Бактерии в результате своей жизнедеятельности усиливают процесс окисления пирита до 500 тыс. раз. Предварительно авторами предлагается проводить окислительный обжиг отвальной породы, который будет

способствовать более полному разрушению труднорастворимых соединений (алюмосиликатов) [122].

По данным бизнес-предложения донецких ученых МакНИИ [123], добыча германия или его соединений осуществляется путем выщелачивания необходимого продукта из исходного сырья водой, а в некоторых случаях раствором соляной или сульфатной кислот. Причем только повышение кислотности раствора не является однозначным условием увеличения эффективности процесса. Повышение же степени перехода в раствор как германия, так и сопутствующего ему галлия обычно происходит при значительном нагревании объекта обработки. Однако существуют новые, нетрадиционные методы электрогидравлического действия, которые повышают эффективность извлечения этих минералов. Например, электровзрыв, который сопровождается существенным повышением в зоне разряда давления (до 15000 атм) и температуры (до 20000 °С). Обработанная таким способом в проточном режиме в специальной разрядной камере пульпа с помощью шламовых насосов поступает на центрифугу типа ПВШ-80 (производительность до 100 т/ч). Отделенный водный или кислотный раствор германия проходит стандартную обработку танином. В случае же целесообразности перед выделением германия (в зависимости от насыщенности раствора) раствор может опять повторно использоваться для обработки начального сырья, и так несколько раз [123].

3.1.3. Получение германия при биохимическом выщелачивании алюминия и флотации отвальной породы

Для получения германия из отвальной породы как сопутствующего ценного компонента нами предложено получать этот металл при биохимическом выщелачивании алюминия [124] и как дополнительное получение – при проведении флотации (сульфидного обогащения) отвальной породы.

Проверка полученных данных после биохимического выщелачивания показала увеличение германия в сотни раз (по шахте „Матросская”), по сравнению с производными показателями, и в тысячу раз по образцам породы шахты им. М.Я. Свердлова и шахты „Луганская”. Лишь по образцам шахты им. С. Фрунзе количество германия после биохимического выщелачивания не увеличилось. Увеличение содержания германия после биохимического выщелачивания объясняется тем, что образованная в результате жизнедеятельности бактерий *Th. ferrooxidans* сульфатная кислота выщелачивает изоморфно замещенный в минералах германий.

Результаты спектрального анализа отвальной породы на содержание германия после биохимического выщелачивания представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Содержание германия после бактериального выщелачивания

Отвальная порода	Содержание Ge, мг/кг
1. Сильнометаморфизированная (г. Свердловск)	3
2. Сильнометаморфизированная (г. Антрацит)	1,5
3. Среднеметаморфизированная (г. Луганск)	2
4. Слабометаморфизированная (г. Лисичанск)	1,5

В предложенной нами схеме кучного биохимического выщелачивания флотация проводится для дополнительного обогащения отвальной породы сульфидами, которая обеспечит улучшение физико-химических условий среды для жизнедеятельности бактерий *Th.ferrooxidans*.

В минералогическом составе осадочных горных пород угольных месторождений Донбасса и в золе каменного угля преобладают окислы кремния, железа и алюминия. К тому же часты случаи, когда содержание железа превышает содержание алюминия. Присутствие железа в золе угля и углисто-глинистой породе обусловлено присутствием в них его сульфидных соединений – пирита, марказита, пирротина, сидерита. А значительная концентрация в опытных образцах золы породы гематита (Fe_2O_3) обусловлена

присутствием в производных пробах большого количества сульфидного железа [95].

По данным исследований [125], донецкий уголь содержит в своем составе повышенное содержание серы: в нем содержится до 59 % сульфидной серы, 37,7 % – органической и 3,3 % – сульфатной. Такое количество сульфидной серы в составе отвальной породы, по большей части в виде пирита, нуждается в более детальном подходе к флотации как способу выделения германия и галлия. Важным фактором здесь является степень раскрытия сростков (связей) пирита с углем в процессе флотации.

Известно, что при флотации тонкий помол угля приводит к раскрытию его сростков с пиритом [125].

В нашем случае мы смогли перенести эти данные на наши исследования при проведении флотации отвальной породы, поскольку основным рудным минералом в процессе флотации выступал пирит.

В процессе подготовки флотационного эксперимента мы обратили внимание на то, что, по данным исследований [126], угольный пирит и марказит, по сравнению с рудным пиритом, поглощают больше ксантогената в процессе флотации. Особенно значительное количество ксантогената поглощает марказит донецкого угля. Однако по флотационности эти минералы образуют обратную зависимость: лучше флотируется ксантогенатом пирит, хуже – марказит угля.

Исходя из того, что германий теснее всего соединяется с сульфидными минералами (пирит, марказит), следующим этапом нашей работы стало выделение сульфидов из отвальной породы угольных шахт. С целью отделения сульфидов из породы мы применили метод флотации. Флотация проводилась по коллективной схеме с определенным реагентным составом при оптимальном измельчении породы перед флотацией (до фракции 0,074 мм) [127]. Как сульфогидрильный собиратель использовали пропиловый ксантогенат калия. Для улучшения эмульгирования аполярных реагентов, аэрации пульпы и создания стойкой пены нами использовалось сосновое масло, которое имеет в

качестве аполярной группы гидроксил. Сульфиды отделяли от породы флотацией в среде, близкой к нейтральной.

Одними из химических показателей, которые определялись до и после флотации, были сульфиды и германий. Результаты опытов представлены на рис.3.1.

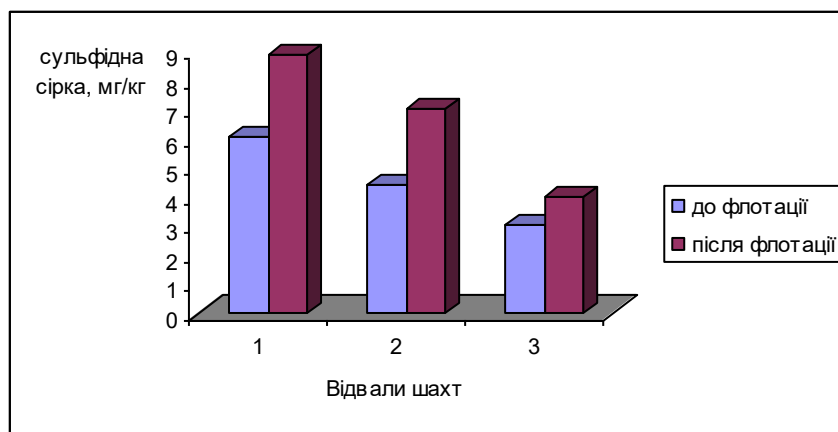


Рис. 3.1. Содержание сульфидов после флотации:

1 – шахта „Луганская”; 2 – шахта им. С.Фрунзе; 3 – шахта „Матросская”

Анализ показал увеличение сульфидов в среднем на 40% по отношению к исходным показателям.

Повторное изучение химического состава части породы, которая оказалась в концентрате, на наличие германия проведено с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии и представлено в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Содержание германия в отвальной породе после флотации

Отвальная порода	Содержание, мг/кг породы	
	Ge	Ga
1) Шахта „Луганская” (г. Луганск)	2	3
2) Шахта им. С. Фрунзе (г. Антрацит)	2	15
3) Шахта „Матросская” (г. Лисичанск)	0,015	0,015

Спектральный анализ показал увеличение германия в флотационном концентрате по шахте „Луганская”. Это можно объяснить тем, что в процессе проведения флотации изоморфно замещенный германий в составе сульфидных соединений породы был выделен в сульфидный концентрат.

Непосредственно сам процесс флотационного получения германия не является конечным, а выступает как сопутствующий технологический процесс. Обжиг породы перед кучным (бактериальным) выщелачиванием позволит разрушить кристаллические решетки силикатных и других минералов, в состав которых входит германий.

3.2. Использование отвальной породы с целью получения галлия

3.2.1. Общие сведения о галлии

Галлий – типичный рассеянный элемент, для которого основной формой нахождения в природе является рассеивание в решетках многочисленных минералов, которые содержат Al^{3+} , Zn^{2+} и Fe^{3+} [128,129]. Ему присущи и литофильные, и халькофильные, и сидерофильные свойства. Геохимически сообщается преимущественно со своими соседями из периодической системы (Al, Zn, Fe). Среднее содержание его в земной коре составляет 15 г/т, или $1,5 \cdot 10^{-3} \%$ [129].

Самостоятельные минералы галлий не образует, за исключением галлита (CuGaS_2), который содержит Ga в пределах от 29 до 36 % [109,128]. Основное же количество галлия в природе рассеяно в большом числе минералов в результате сходства химических и кристаллохимических свойств и близости размеров атомов и ионов галлия, алюминия, цинка и железа.

Основные минералы, которые содержат галлий (в %): сфалерит (ZnS) – 0,02-0,1, биотит и бемит (AlOON) – до 0,01, нефелин ($\text{Na[AlSiO}_4]$) – до 0,1, бокситы (AlOON , HAlO_2) – 0,002-0,01 и др. [114].

В алюмосиликатах широко проявляется связь галлия с алюминием, которая объясняется способностью галлия давать аналогичные соединения (GaO_4) и сходством строения этих структурных единиц (например, нефелин и полевые шпаты). Нужно отметить, что в природе изоморфизм между Ga и Al распространен очень широко, и основная масса галлия в породах (50-70 %)

находится именно за счет изоморфного замещения алюминия в координации тетраэдра [109].

Исследователями [119] установлена парагенетическая связь Ga с Al и Fe и парагенезис с Zn, Cu и Fe в сульфидных месторождениях. В сульфидных соединениях галлием замещается в основном двухвалентное железо (Fe^{2+}) [109]. Известно, что галлий характеризуется слабым сродством с серой, и его содержание в сульфидах меньше, чем в силикатах и окислах [130]. Вместе с германием галлий содержится в каменном угле и углистом веществе – от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ % [131]. Индикатором поведения галлия в геологических процессах служит его тесная связь с алюминием. В осадочном процессе галлий проявляет себя как малоактивный мигрант и в большинстве отложений постоянно следует за алюминием. В угленосных формациях под действием органического вещества парагенетическая связь галлия с алюминием может быть нарушена, что вызывает изменение характера его концентрации [119]. Авторами [119] доказано, что сохраняется корреляция между содержанием галлия и алюминия для глинистого вещества угля. Высокозолевые глинистые породы ($A_d > 60$ %) большинства месторождений имеют преимущественно высокое и постоянное содержание галлия, чем угли. Однако эта зависимость имеет локальный характер [119].

В промышленности основная масса галлия получается при производстве глинозема из бокситов. Переработку алюминиевых руд для получения алюминия и галлия осуществляют тремя способами: гидрохимическим (по способу К.И. Байера), способом спекания (по Луи леШатье) и сочетанием способов Байера и спекания [119,132].

3.2.2. Получение галлия из угля и продуктов его переработки

Вопрос получения галлия из отвальной породы угольных шахт рассматривался во многих научных трудах [105,123,133]. По способу, предложенному в работе [134], галлий получают из отвальной породы

угольных шахт. Способ осуществляется так. Пирит, который содержится в отвальной породе угольных шахт, поддается в промышленных условиях химическому и бактериальному окислению. Крепкая связь окислов алюминия и кремнезема алюмосиликатов, которые входят в состав отвальной породы, нарушается в результате предварительного обжига при определенной температуре. Обожженный Al_2O_3 сначала превращается в растворимую соль (сульфат алюминия), а затем в результате уменьшения кислотности глинозем выпадает в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. После гидроокиси алюминия в осадок выпадает и гидроокись галлия $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

3.2.3. Получение галлия при биохимическом выщелачивании алюминия и флотации отвальной породы

Проверка полученных данных после биохимического выщелачивания на извлечение галлия показала увеличение в сотни раз содержания галлия по шахте „Матросская”, по сравнению с исходными показателями, и в тысячу раз по образцам породы шахты им. М.Я. Свердлова и шахты „Луганская”. Увеличение содержания галлия после биохимического выщелачивания объясняется тем, что образованная в результате жизнедеятельности бактерий *Th. ferrooxidans* сульфатная кислота выщелачивает изоморфно замещенный в минералах галлий. В сульфидных соединениях галлием замещается, в основном, двухвалентное железо (Fe^{2+}), а в алюмосиликатных соединениях – Al^{3+} . Действие на эти минералы сульфатной кислоты привело к высвобождению большого количества галлия. Результаты спектрального анализа отвальной породы после биохимического выщелачивания представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Содержание галлия после бактериального выщелачивания

Отвальная порода	Содержание Ga мг/кг
1. Сильнометаморфизированная (г. Свердловск)	10
2. Сильнометаморфизированная (г. Антрацит)	10
3. Среднеметаморфизированная (г. Луганск)	15
4. Слабометаморфизированная (г. Лисичанск)	7

Для получения галлия из отвальной породы как сопутствующего ценного компонента при выщелачивании алюминия нами предложены два способа: выщелачивание галлия при кучном биохимическом выщелачивании и при проведении флотации отвальной породы.

Попутно с флотацией германия нами определялся в флотационном сульфидном концентрате и галлий. Флотацию проводили по коллективной схеме при соответствующем реагентном составе: пропиловый ксантогенат калия использовали в качестве собирателя, сосновое масло – для аэрации пульпы и создания стойкой пены. Сульфиды отделяли от породы в среде, близкой к нейтральной ($\text{pH} = 5,9$). После проведения эксперимента определяли сульфиды и галлий в флотационном концентрате. Результаты флотационного эксперимента представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Содержание сульфидов и галлия в флотационном концентрате

Отвальная порода	Содержание сульфидов, мг/кг породы		Содержание галлия, мг/кг породы	
	до флотации	после флотации	до флотации	после флотации
1. Среднеметаморфизированная (шахта „Луганская”)	6,05	8,87	2	3
2. Сильнометаморфизированная (шахта им. С.Фрунзе)	4,42	7,03	10	15
3. Слабометаморфизированная (шахта „Матросская”)	3,0	4,0	0,015	0,015

Согласно данным табл.3.6, содержание галлия в флотационном концентрате сильнометаморфизированной породы шахты им. С. Фрунзе приближается к минимальной промышленной концентрации.

3.3. Флотация отвальной породы как способ снижения негативного действия отвалов на окружающую среду

Предложенный нами процесс флотационного обогащения породы сульфидами позволит не только получить полезный продукт, но также и снизить нагрузку на окружающую среду в результате изменения условий физико-химических превращений в отвальной породе [135].

Флотационное получение сульфидов делает невозможным процесс химического или биохимического окисления пирита, и как следствие – выделение сульфатной кислоты, которая растворяет большинство минералов и приводит к миграции тяжелых металлов на прилегающие территории.

В результате проведения флотации в флотационный концентрат переходят сульфидные соединения как полезных для промышленности металлов (германий, галлий), так и токсичных элементов. В табл. 3.7. на примере отвала шахты им. С.Фрунзе приведены сравнительные данные по содержанию тяжелых металлов в отвальной породе до флотации и в флотационном концентрате.

Таблица 3.7

Содержание тяжелых металлов в отвальной породе до флотации и в флотационном концентрате

Показатели мг/кг	Элемент						
	Cu	V	Mn	Ni	Cr	Zn	Pb
До флотации	30	70	500	50	70	100	15
В концентрате	50	100	700	50	70	150	15
ПДК _п (валовая форма)	50	150	1500	80	100	100	32
ПДК _п (подвижная форма)	3	60	500	4	6	23	2

Из приведенных данных можно сделать вывод, что при флотационном

раскрытии сульфидных минералов в концентрат переходят в повышенном содержании сульфидные соединения тяжелых металлов. При отсутствии сульфидов в «пустой» породе прекращаются физико-химические превращения пирита, и тем самым уменьшается загрязнение прилегающих к отвалам территорий тяжелыми металлами.

Отходы флотации – «пустая» порода – нами предложено использовать для экранирования поверхностей отвалов как способ рекультивации.

По известным способам защитного озеленения терриконов угольных шахт при их рекультивации рекомендуется проведение ряда технических и биологического этапов: переформировка поверхности отвала из конической в плоскую, выколачивание откосов, формирование террас, частичная мелиорация и высадка защитного растительного покрова [39, 85]. По этому способу создается экран на поверхности отвала, который препятствует физико-химическим превращениям в складываемой породе. Но осуществление этого способа нуждается в значительных капитальных расходах и технических мощностях.

Кроме того, если породные отвалы вмещают свыше 20 % токсичных пород, на них нельзя непосредственно наносить слой почвы [136]. При покрытии гумусовым слоем сульфидсодержащих пород почва приобретает ряд негативных свойств: повышенную активную кислотность, увеличение содержания подвижных форм тяжелых металлов, особенно железа и алюминия, обменного водорода и пониженное содержание обменных катионов. Растворы серной кислоты, которые поступают с капиллярной влагой, вызывают разрушение минеральной части почвы и приводят к появлению дополнительного количества подвижных форм алюминия и кремнекислоты. И такие изменения чаще всего необратимые [136].

По нашему способу отходами флотационного получения галлия и германия предлагается экранировать поверхности проблемных отвалов или отвалов, переработка которых прекратилась. Пустая порода не содержит сульфидных соединений тяжелых металлов и может выступать как инертный защитный

покров. Такой породный «экран» сможет препятствовать попаданию внешних факторов, которые приводят к окислению сульфидов в складированной породе. Предложенный способ приведет к уменьшению загрязнения окружающей среды и законсервированию породы под последующую переработку.

Исходя из вышеизложенного можно сделать такие выводы.

1. Германий и галлий потенциально можно считать элементами, которые имеют промышленную ценность как сырье для металлургии, и их целесообразно добывать как сопутствующие компоненты при получении целевого продукта, а сам процесс получения металлов на всех стадиях кучного биохимического выщелачивания принять за комплексную переработку. Результаты биохимического выщелачивания показали увеличение содержания германия в сотни раз по образцам породы шахты „Матросская” (1,5 мг/кг), по сравнению с исходными показателями, и в тысячу раз по образцам породы шахты им. М.Я. Свердлова (3 мг/кг) и шахты „Луганская” (2 мг/кг). Содержание галлия после биохимического выщелачивания показало увеличение в сотни раз по образцам породы шахты „Матросская” (7 мг/кг) и в тысячу раз по образцам шахты им. М.Я. Свердлова (10 мг/кг) и шахты „Луганская” (15 мг/кг).

2. В результате проведенных экспериментов по флотации отвальной породы содержание исследуемых металлов в концентрате приближено к минимальной промышленной концентрации (Ga: 3-15 мг/кг; Ge: 2 мг/кг).

3. Полученный сульфидный концентрат будет при необходимости добавляться в породу в соответствующих пропорциях в случае, когда сульфидной серы будет недостаточно для активной жизнедеятельности бактерий при проведении кучного биохимического выщелачивания основного продукта – алюминия.

4. Предложено отходы флотационного получения галлия и германия использовать для экранирования поверхности отвалов. Такой породный экран сможет препятствовать попаданию внешних факторов окисления сульфидов в складированные породы. При отсутствии сульфидных минералов в «пустой»

породе прекращаются физико-химические превращения пирита, и тем самым уменьшается загрязнение прилегающих к отвалам территорий тяжелыми металлами.

3.4. Обоснование экологически приемлемой схемы комплексной малоотходной переработки отвальной породы

3.4.1. Получение алюминия, галлия и германия по схеме биохимического кучного выщелачивания из отвальной породы

Разработка экологически приемлемой схемы комплексной переработки отвальной породы является необходимым условием улучшения экологической безопасности шахтерских регионов. И целесообразно как с экологической, так и с экономической точки зрения использовать при переработке таких отходов естественные физико-химические процессы, которые протекают в складированной породе.

На основании полученных данных нами разработана принципиальная схема бактериального выщелачивания алюминия, галлия и германия способом биохимического кучного выщелачивания из отвальной породы угольных шахт.

Биотехнология выщелачивания металлов – это использование главным образом тионовых бактерий для извлечения металлов из руд, рудных концентратов и горных пород. Основу этого процесса составляет окисление сульфидных минералов, которые содержатся в горных породах. Тионовыми бактериями окисляются сульфиды железа, меди, цинка и др. При этом металлы из нерастворимой сульфидной формы переходят в сульфаты, которые хорошо растворяются в воде. Из сульфатных растворов металлы извлекаются методами экстракции, осаждения, сорбции и т.п. [137].

Основной технологической операцией этого способа является орошение отвалов добытой руды растворами, в состав которых входят серная кислота, ионы двух- и трехвалентного железа и жизнеспособные клетки тионовых бактерий *Th.ferrooxidans*. Иногда для усиления процессов выщелачивания к

отвалу подводится система аэрации воздухом. В таких условиях бактериальный раствор фильтруется через толщу руды и в результате микробиологических и химических процессов обогащается выщелачиваемыми из руды металлами. Полученный раствор собирают с помощью системы коллекторов. Из раствора извлекают металлы подходящими физико-химическими методами [137].

Процесс получения алюминия, галлия и германия по нашей схеме состоит из таких операций: выбор промышленной площадки и подготовка его к кучному выщелачиванию; подготовка гидроизоляционной основы; рудоподготовка; установка трубопроводов, зумпфов, отстойников и коллекторов; подвоз и складирование породы; орошение рудного отвала готовыми бактериальными растворами; непосредственно процесс бактериального выщелачивания металлов; дренаж растворов через отвальную кучу; накопление растворов металлов в отстойниках и коллекторах; доставка через систему трубопроводов образованного раствора с металлами в технологический комплекс по переработке полученных растворов и получение химического концентрата добытого металла. Предложенная нами схема биохимического кучного выщелачивания отвальной породы представлена на рис. 3.2.

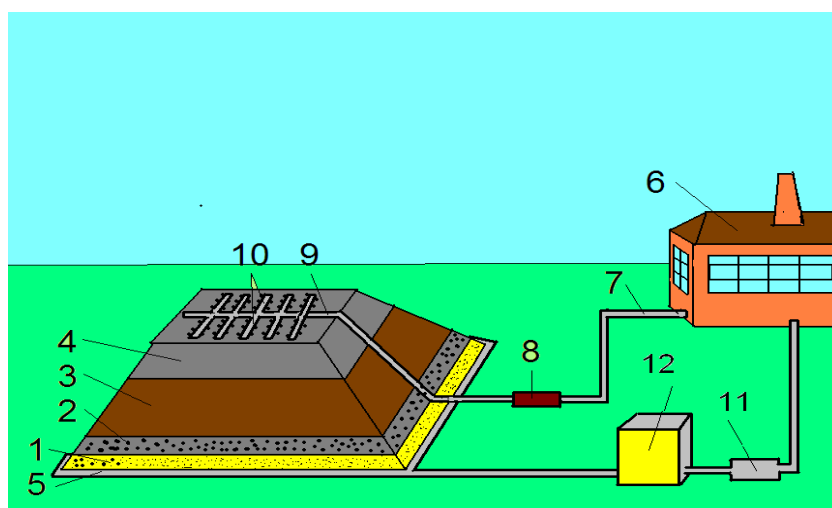


Рис. 3.2. Схема биохимического кучного выщелачивания металлов:

1 – дренажный слой из песка; 2 – материал из крупной фракции породы; 3 – слой обожженной отвальной породы; 4 – слой из свежедобытой отвальной породы; 5 – производственный желоб; 6 – технологический комплекс; 7 – основной подающий трубопровод; 8 – насос; 9 – отвальный подающий трубопровод; 10 – оросительные трубопроводы; 11 – насос; 12 – отстойник производственных растворов выщелачиваемых металлов

Схема имеет циклический инфильтрационный тип выщелачивания (это известный и хорошо разработанный способ, который используется в промышленности для кучного выщелачивания меди) [137]. Отличиями нашей схемы является то, что в качестве руды используется отвальная порода, которая закладывается в два слоя: нижний (3) из обожженной породы, а верхний (4) из свежедобытой.

Место под промышленную площадку для кучного биохимического выщелачивания нами предложено арендовать на территории закрытых шахт, что позволит существенно снизить расходы на строительство технологических комплексов, топливо и др. Закрытые шахты имеют железнодорожное и автомобильное сообщение, что также является существенным экономически выгодным фактором создания комплекса биохимического выщелачивания.

Подготовка площадки под кучное биохимическое выщелачивание будет проводиться в зависимости от промышленного освоения территории шахты и состоять из двух этапов: снятие плодородного слоя почвы и планирования и подготовки площадки под отсыпку отвала.

Снятие плодородного слоя почвы проводится дизельным экскаватором с загрузкой в автомобили-самосвалы и транспортировкой почвы к месту его хранения.

Второй этап – подготовка площадки под размещение куч отвальной породы. По известным в мире технологиям установки таких площадей площадка закладывается с соответствующим уклоном в сторону отстойника продукционных растворов. Поверхность земли укрывается высокомоощным гидроизолирующим покрытием из бетона или асфальта. Сверху гидроизолирующего покрытия засыпается песчаный дренажный слой (1), в который закладывают дренажные инфильтрационные перфорированные трубы, изготовленные из кислотостойкой и термостойкой стали. Трубы укладываются с уклоном к отстойнику (13) продукционных растворов (полученных растворов металлов). По диаметру образованной площади вырывается экскаватором желоб (5) для дополнительного сбора продукционных растворов и подводится к

отстойнику продукционных растворов.

Желоб выстилается кислотостойким стальным желобом. Отстойник для продукционных растворов создается у подножия к отвалу сбоку уклона площадки. В технологическом комплексе (6) в бактериологической лаборатории производятся бактериальные растворы необходимой концентрации и состава. Основным компонентом питательной среды растворов будет служить серная кислота. Подвоз необходимого количества кислоты будет происходить железнодорожным транспортом с соблюдением экологических требований и санитарных норм обращения с кислотами. Выработанные растворы будут собираться в отстойник для реагентов, и по основной трубе (7) раствор будет подаваться к установленному перед отвалом насосу (8) и закачиваться на поверхность отвала. На поверхности от основной трубы (9) отходят оросительные трубопроводы (10) меньшего диаметра с форсунками-разбрызгивателями выщелачиваемых растворов. Все трубы изготавливаются из кислотостойкой стали (марки 04х17н13м2 (сплав ALSI316L или ALSI316). Подающие трубопроводы и главный отвальный трубопровод утепляются теплоизолирующим материалом для обеспечения бесперебойной работы системы в холодное время года. При соблюдении технологии инфильтрационного кучного выщелачивания подачу реагента проводят циклично, попеременно меняя циклы орошения и отстаивания.

Сам отвал формируют непосредственно после окончания установки технологических схем, систем строительства трубопроводов и подготовки площадки. При формировании отвала должно быть сведено к минимуму уплотнение отвальной породы для обеспечения естественной аэрации отвала.

Для достижения этого эффекта в нашем случае при формировании отвала будут чередоваться отсыпки крупного материала породы с более мелким. Из мировой практики известно, что наименьшими расходами характеризуется метод формирования отвалов с использованием самосвалов для отсыпки нижнего слоя отвала, а затем установление фронтальных погрузчиков для последующего наращивания штабелей рудного отвала, например, в нашем

случае можно использовать самосвалы-драглайны или отвалообразователи (стаккеры), которые можно арендовать на шахтоуправлениях, что значительно снизит расходы на закупку подобных машин и оборудования.

Высота отвала будет устанавливаться в зависимости от физико-механических свойств породы. Важно обеспечить такую высоту отсыпки, которая смогла бы обеспечить хорошее проникновение воздуха и исключить переуплотнение породы. Максимальная проектная высота отвала не должна превышать 80 м. В случае если порода будет слишком плотной, предусмотрено закладывание перфорированных аэрационных труб в толщу отвала.

Подготовка отвальной породы перед закладкой в отвал и процесс измельчения требует чередования материала разного размера для лучшей аэрации руды и обеспечения максимального контакта бактериального раствора с поверхностью материала. Известные технологии получения золота и меди кучным выщелачиванием включают несколько стадий измельчения [138]. Опираясь на опыт ведения таких операций, предложен процесс измельчения, который будет состоять из двух стадий: на первой стадии порода будет поставляться фронтальными погрузчиками в бункер щековой дробилки типа PE 750x1060 (размер входной фракции – 650 мм, на выходе размер регулируется от 75 до 200 мм). Мощность дробилки PE 750x1060 достигает 150-300 т в час. Часть измельченной здесь породы будет изыматься и подаваться системой конвейеров на отвал, а вторая часть подаваться на второй уровень измельчения – в конусную дробилку типа HP-160 (размер исходной фракции – 13-15 мм; мощность достигает 120-140 т в час), после чего системой конвейеров перемещается на отвал. Дробилки работают в открытом цикле и смонтированы на гусеничном ходу, что даст возможность технике самостоятельно перемещаться по площадке. Современные конструкции и тенденции разработки передвижных дробилок гарантируют работу оборудования при температурах от -20 к $+40$ °C. На звеньях пересыпания породы и подачи к дробилкам необходимо устанавливать системы открытого форсуночного распыления воды для пылеподавления на технологической линии.

Поочередным закладыванием разной по размерам фракций породы достигается естественная аэрация отвала. Крупность породы и ее пористость играют значительную роль при кучном выщелачивании руд в промышленности. В частности, наличие мелких фракций определяет водопроницаемость штабеля. Но при содержании в руде по большей части размера малого класса может привести к закупориванию пор минерала. Поэтому важно учитывать чередование гранулометрического состава породы.

Орошение отвальной породы бактериальными растворами будет проводиться оросительными трубопроводами с форсунками-разбрызгивателями. Непосредственно бактериальные растворы будут подаваться из реагентного отстойника технологического комплекса при помощи насоса. Реагент (раствор), согласно соблюдению технологии циклического кучного выщелачивания, будет подаваться циклично. Средняя длительность цикла орошения отвала колеблется от 25-30 суток до 80-100 суток и будет зависеть от высоты и объема штабеля, от времени года и других факторов.

Непосредственно сам процесс биохимического выщелачивания металлов, его скорость и результат будет зависеть от многих факторов, основными из которых можно назвать такие: производное количество клеток бактерий в растворе, аэрация отвальной породы, ее гранулометрический состав, высота породной кучи, количество сульфидных минералов в составе отвальной породы и времени года.

Дренаж продукционных растворов выщелоченных металлов сквозь отвальную породу зависит от качества процесса подготовки породы, достижения стойкости штабеля породы и его проницаемости для бактериальных растворов.

Процесс накопления полученных продукционных растворов металлов улучшается благодаря наклону отвальной площадки к отстойнику и дополнительному сбору продукционных растворов в желоба, которые заложены по периметру рудного отвала.

По мере накопления в продукционных отстойниках растворы металлов подаются через систему кислотостойких трубопроводов к технологическому комплексу, где известными химическими методами будет получен химический концентрат соответствующего металла. Полученный химический концентрат будет доводится до соответствующей чистоты металла на специализированных промышленных объектах. Например, получить высокочистый германий и галлий можно только придерживаясь требований полупроводниковой технологии, потому этот процесс чаще ведут на специализированных предприятиях, на которых обычно принято проводить и последующие операции по очистке [139]. Получение чистого металлического алюминия проводится также на специализированных промышленных объектах.

3.4.2. Схема комплексной переработки отвальной породы

Предложенная схема бактериального кучного выщелачивания алюминия, галлия и германия приведена на рис. 3.3. Схема осуществляется таким образом.

Добытая отвальная порода подается на двухступенчатое измельчение. Далее часть породы подается на обжиг. При обычных условиях алюмосиликаты почти нерастворимы в кислотах, однако при повышенных температурах достигается их разрушение (каолина и других низкосортных алюминиевых руд, преобладающих в составе отвальной породы Донецкого бассейна). Процесс обжига будет проводиться при температуре 600-800 °С, что приведет к переводу каолина в метакаолин. Метакаолин представляет собой химическую фазу, которая образуется при термической обработке каолина. Химический состав образованного каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В результате термообработки в определенном диапазоне температур образуется аморфный силикат алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), который уже легче и быстрее будет разлагаться выделенной бактериями кислотой.

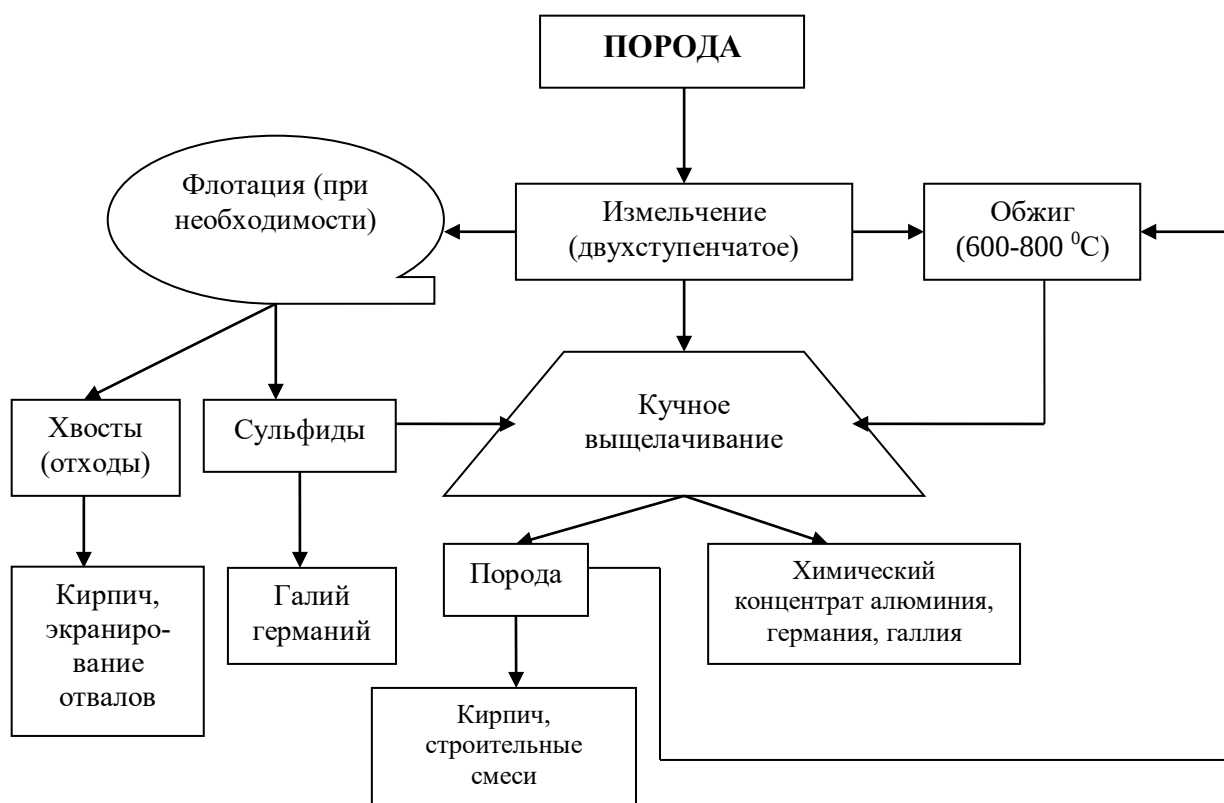


Рис. 3.3. Схема комплексной безопасной переработки отвальной породы

Подготовленная обожженная и измельченная порода закладывается в отвал. Сверху насыпается слой необожженной (свежеотсыпанной) отвальной породы, которая будет орошаться бактериальными растворами и служить средой развития *Th.ferrooxidans*. В неперегоревшей породе для активной жизнедеятельности бактерий и полного выщелачивания металлов важным фактором является количество сульфидной серы в составе породы. Поэтому перед отсыпкой должен проводиться химический анализ породы на общее содержание серы в угле.

Уголь Донецкого угольного бассейна характеризуется повышенным содержанием серы, большая часть которой представлена сульфидной (S_{sd}), что объясняется преобладающим содержанием сульфидов железа в составе отвальной породы (пирита, марказита и др.).

Проведенный нами анализ на содержание общей серы в опытных образцах отвальной породы разной степени метаморфизма приведен в табл. 3.8.

Содержание общей серы в отвальной породе

Метаморфизация породы	Содержание общей серы %
Сильная	0,57
Средняя	1,48
Слабая	3,8

При небольшом количестве общей серы, что характерно для сильнометаморфизированной породы (антрацитам), снижается эффективность кислотного выщелачивания металлов. Поэтому нами предложено добавлять к отвальной породе сульфиды, полученные при предыдущей флотации породы. Нами также предложено проводить флотацию породы в специальном комплексе, после чего полученное необходимое количество сульфидного концентрата будет подаваться на отвал. Из остальных сульфидов нами предложено получать галлий и германий известными в химии методами (например, с использованием танинового комплекса). Хвосты (отходы флотации и отходы переработки галлиевых и германиевых концентратов) предложено перерабатывать на кирпич или другие строительные смеси в зависимости от химических и других показателей. В случае возникновения сложностей по строительству специализированного технологического флотационного комплекса по нашей схеме можно использовать сульфиды, полученные как флотационный шлам (хвосты флотации углей) на обогатительных угольных фабриках, что в свою очередь может удешевить способ получения алюминия, галлия и германия. Таким образом, по нашей схеме необходимое для жизнедеятельности бактерий *Th.ferrooxidans* количество сульфидов может быть увеличено за счет сульфидов, полученных при флотации отвальной породы или угля.

Бактерии *Th.ferrooxidans*, внесенные при орошении на породный отвал, могут сразу не проявлять активную жизнедеятельность и находится на стадии лаг-фазы, так как в это время проходят процессы приспособления микроорганизмов к новой среде и оптимизации ее для последующего их развития. Основные причины задержки развития и времени продолжения

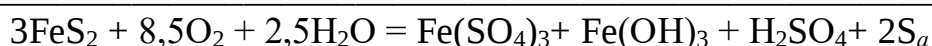
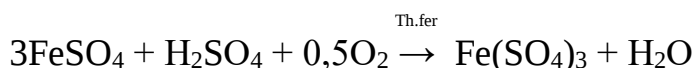
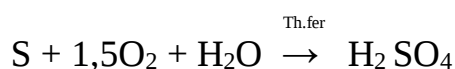
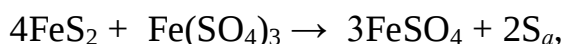
периода лаг-фазы зависят от значения рН и резкого изменения среды, к которой были приспособлены микроорганизмы. Также необходимым требованием является возраст микроорганизмов, то есть орошение должно проводиться свежеполученными бактериальными растворами с молодыми клетками, так как старые клетки не могут сразу приступить к делению в новой среде, поскольку должны накопить достаточное количество энергии [85, 95].

При недостаточной аэрации породного отвала окисление серы будет проходить только в верхних слоях рудной толщи. По литературным данным [85] известно, что когда на поверхности образуется слой полувыветрелой породы, в которой соединения серы уже будут окислены, верхний слой будет изолировать от атмосферного кислорода расположенные ниже слои породы. Поэтому в разработанной системе отсыпки породы запланировано закладывание в тело кучи дополнительной аэрации при помощи перфорированных труб.

Только при достаточном количестве сульфидной серы, аэрации породы и количества в ней углекислоты обеспечивается более быстрый процесс окисления бактериями сульфидного железа и элементной серы и тем самым выделение сульфатной кислоты. Выделенная сульфатная кислота вызывает разложение образованного при обжиге породы метаканолина и других минералов, в состав которых входит алюминий, галлий и германий.

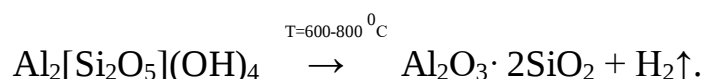
Схема окисления бактериями породы и получения сульфата алюминия может быть представлена несколькими реакциями.

Началом всего процесса биохимического выщелачивания алюминия является окисление бактериями сульфидов и серы [95]:

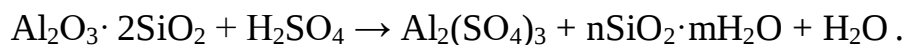


При таких условиях окисление пирита приобретает автокаталитический характер. Такие превращения являются экзотермическими и проходят с выделением теплоты.

Нижний слой породной кучи, составленный из обожженной породы, содержит уже аморфный силикат алюминия (метакаолин), полученный при обжигании породы (600-800 °C):



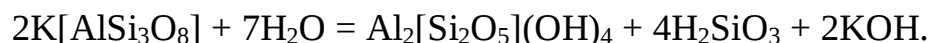
Образованный метакаолин и другие низкосортные алюминиевые минералы и соединения разлагаются выделенной бактериями сульфатной кислотой:



Полученные растворы с металлами выделяются в виде химического концентрата соответствующего металла.

Подача реагента (бактериального раствора с культурой *Th.ferrooxidans*) будет проводиться циклично и зависеть от химического состава породы (количества общей или сульфидной серы), времени года и окисления бактериями породы.

Нами предложено по окончании процесса выщелачивания металлов верхний слой свежедобытой отвальной породы подавать на обжиг для закладки следующей породной кучи. Это обосновывается тем, что образованная сульфатная кислота ускоряет при повышенных температурах гидролиз полевых шпатов верхнего слоя кучи, отсыпанного свежедобытой породой:



Гидролиз полевых шпатов в породе сопровождается образованием каолина $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. А обожженный при определенном диапазоне температур каолин превращается в метакаолин, пригодный уже для последующего кучного бактериального выщелачивания.

Это сможет обеспечить малоотходность процесса и экологическую „чистоту” всего комплекса получения металлов.

Нами предложено перерабатывать нижний выщелоченный слой кучи отвала (пустую породу) на кирпич и другие строительные материалы, на закладку автомобильных дорог или отсыпку железнодорожных полотен.

На первом году реализации способа кучного выщелачивания металлов запланировано перерабатывать 4 млн т породы. В среднем обжигу будет подлежать 1,5 млн т породы. Проектная мощность на первом году переработки породы будет составлять по алюминию (при среднем содержании в породе от 10 % до 20 %) до 15-20 кг/т, по галлию 5-10 г/т и по германию соответственно 1,5-3 г/т. Общий ожидаемый объем полезной подукции (металлов) составит на первом году реализации проекта приблизительно 1 млн т. Объем твердых отходов на первом году выщелачивания составит приблизительно около 3 т.

Количество «пустой» породы – твердых отходов выщелачивания при переработке отвалов региона в среднем будет составлять от 3 до 7 т на 1 т товарной продукции. Это будет зависеть от исходного содержания металлов в породе, ее гранулометрического состава и физико-химического состояния. При условии наладки процесса кучного выщелачивания и подачи на обжиг верхнего слоя отвальной кучи для закладки нового отвала в последующем объем твердых отходов на 1 т продукции можно довести до 3-4 т.

3.4.3. Схема эколого-технических природоохранных мероприятий при реализации способа кучного выщелачивания

Разносторонняя деятельность процесса выщелачивания и подготовка к нему может влиять на окружающую среду. Нами разработаны природоохранные мероприятия при реализации проекта кучного выщелачивания отвальной породы с целью обеспечения требований природоохранного законодательства.

На стадии подготовки породы к кучному выщелачиванию особое внимание уделялось охране атмосферного воздуха от пылевого загрязнения при подвозе, измельчении породы и от загазованности в результате ее обжига.

При проведении транспортных работ, погрузочно-разгрузочных операций и при формировании породного отвала под кучное выщелачивание основным пылезагрязнителем выступает транспорт (автомобильный, конвейерный). Нами предложено проводить массовое орошение источников пылеобразования. Для орошения предложено использовать оборотные воды. Загрязнение пылью от автотранспорта происходит при сдувании мелких частиц породы при перевозке, а также при взаимодействии колес автомобилей с дорожным покрытием и зависит от типа дорожного покрытия. Орошение дорог и породы при грузовых работах позволит снизить выделение пыли до 70-80 %. На стадии двухступенчатого измельчения породы выделение пыли происходит при использовании конвейерного транспорта и на стадиях механического двухступенчатого измельчения. Для уменьшения выделения пыли нами предложено установить на местах пересыпки породы оросительное оборудование (водяные форсунки). Орошение водой позволит снизить выделение пыли на 50-60 %. При измельчении породы дробилки оснащаются дополнительными внешними кожухами, устанавливаются фильтры или насосы подачи воды. Количество пыли при измельчении будет зависеть от типа дробилки и физико-химического состояния породы. Защитные средства и дополнительное оборудование пылеподавления на дробилках позволят снизить пыление до 80 %.

Технологическую линию нами предложено оснастить согласно известным правилам и нормам эксплуатации дробильно-сортировального оборудования. Линия оснащена ограждением подвижных частей оборудования, дробилки – защитными кожухами, линия имеет защитное заземление, оснащена автоматическими системами контроля. Для снижения уровня шума и вибрации от аспирационного оборудования нами предусмотрены виброизолирующие опоры, а присоединение воздухопроводов и других узлов проводится за счет

гибких вставок. Рудотермическую печь предложено оснастить мокрым скруббером (эффективность очистки 85-90 %). Система орошения пыли и газовых выбросов в мокром скруббере ведет к подщелачиванию диоксида серы и других газов. В итоге газовые выбросы, в том числе диоксид серы, значительно сократятся. При закладывании рудотермической печи необходимо учитывать современные тенденции построения газоходной и загрузочной систем.

Процесс подготовки биохимических растворов связан с использованием серной кислоты. При перевозке и подвозе кислоты железнодорожным сообщением необходимо учитывать отечественные нормы и требования перевозки экологически опасных грузов, просчитывать экологические риски, а также придерживаться всех технических норм и правил обращения с кислотами.

С целью рационального использования водных ресурсов предложено применить обратную систему водообеспечения с максимальным использованием оборотных вод и повторного использования воды для технических потребностей всего технологического комплекса. Эффективность использования оборотных схем можно довести до 80-90 %. Технологические процессы сульфидного обогащения породы нами предложено вести с использованием оборотных вод схемы кучного выщелачивания, а частота и количество использования будет зависеть от химического состава воды. Тем самым можно достигнуть минимального попадания промышленных стоков в водные объекты региона.

Отходы выщелачивания мы предлагаем использовать как грунтовой материал при построении дамб шламоотстойников, дамб прудов-осветлителей, при отсыпке строительных площадок как на территории комплекса выщелачивания, так и на территориях шахт, а также при строительстве автодорог.

На рис. 3.4 приведена упрощенная схема природоохранных мероприятий и системы оборотного водоснабжения при осуществлении процесса кучного бактериального выщелачивания металлов из отвальной породы.

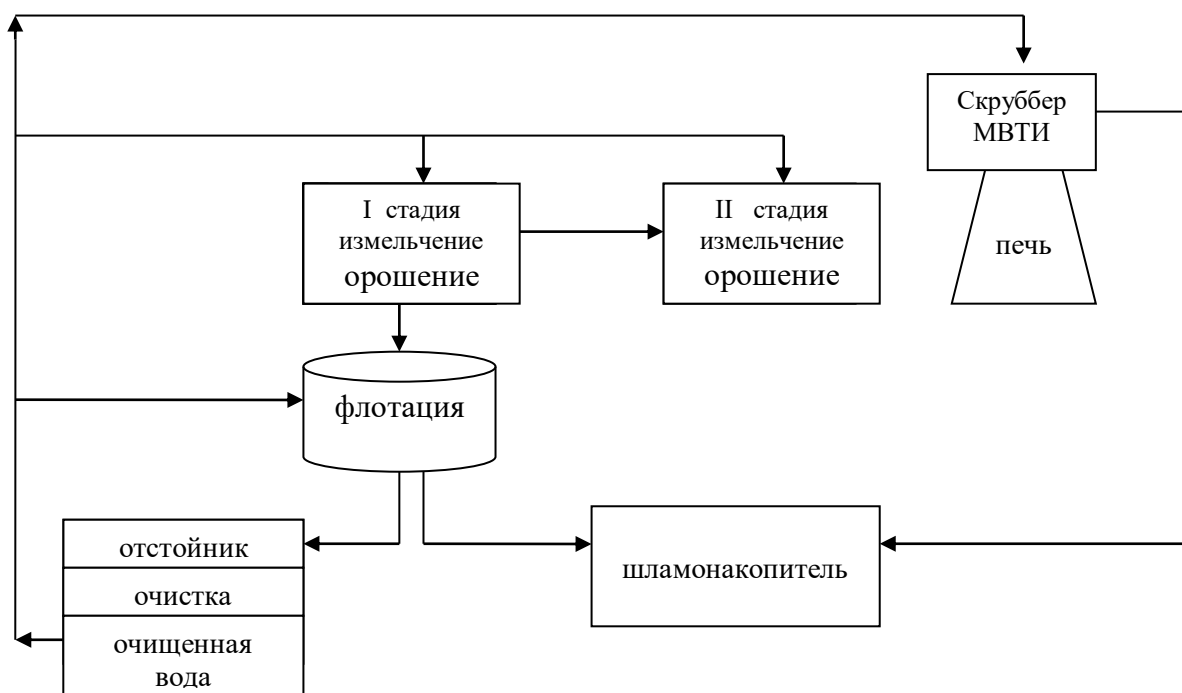


Рис. 3.4. Упрощенная схема природоохранных мероприятий и система оборотного водоснабжения

Экологический эффект, полученный при переработке отходов, состоит из многих факторов, чаще всего специфических для того или иного вида отхода. Однако известно, что использование отходов в 2-3 раза дешевле, чем естественное сырье, а капитальные удельные капиталовложения снижаются на 30-50 % [140].

3.5. Снижение токсичности отвальной породы при переработке способом кучного выщелачивания

По результатам проведенных исследований влияния складированных пород на окружающую среду нами определен класс токсичности отвальной породы.

Определение токсичности породы проводилось через индекс токсичности и суммарный индекс токсичности [141]. Индекс токсичности рассчитывался по формуле [141]:

$$K_i = \frac{ПДК_i}{(S + C_b)_i}$$

где $ПДК_i$ – ПДК токсиканта, содержащегося в отходе;

S – коэффициент, отображающий растворимость токсиканта в воде;

C_b – содержание токсиканта в общей массе отхода (т/т).

Результаты расчета индекса токсичности и степени опасности по показателю ПДК подвижной формы тяжелых металлов на примере породного отвала шахты им. М.Я Свердлова приведены в табл. 3.9.

По данным табл. 3.9 можно сделать вывод, что в процессе физико-химического окисления сульфидов в складированной отвальной породе образуется сульфатная кислота, которая растворяет минералы и переводит металлы в подвижную форму, загрязняя прилегающие к отвалам территории тяжелыми металлами.

Таблица 3.9

**Результаты расчета индекса токсичности и степени опасности
отвальной породы**

Элемент	ПДК _п (подв. форма)	Содержание в породе, мг/кг	Индекс токсичности	Класс токсичности	Степень опасности
Cr	6	100	3,6	II	высокая
As	0,2	20	5,4	II	высокая
Cu	3	30	14,6	II	высокая
Ni	4	50	10526,3	IV	низкая
Zn	23	50	13,9	II	высокая
Co	5	10	12,7	II	высокая
V	80	100	72727,3	IV	низкая
Mn	50	700	79,4	IV	низкая
Pb	2	20	20000	IV	низкая

Индекс токсичности основных токсикантов обуславливает высокую степень загрязнения прилегающих к отвалам почв.

Суммарный индекс токсичности определяется для 1-3 ведущих элементов, которые имеют минимальные значения токсичности при условии $K_1 < K_2 < K_3$

[141]:

$$K = \frac{1}{n^2} \sum_1^n K_i,$$

где $n \leq 3$.

Суммарный индекс токсичности для породы отвала шахты им. М.Я. Свердлова составляет 4,5, что соответствует II классу токсичности и характеризует степень опасности как высокую.

Таким образом, складированная отвальная порода на стадии химического и биохимического превращения сульфидных минералов является высокоопасным токсикантом и загрязнителем окружающей природной среды.

Предложенная нами принципиальная схема комплексной переработки отвальной породы позволяет снизить негативное влияние токсикантов на окружающую среду. При переработке отвальной породы вместе с получением товарного продукта (алюминия, галлия и германия) из породы изымаются на разных технологических стадиях одновременно и вредные для окружающей среды элементы и вещества.

На стадии осуществления процесса кучного бактериального выщелачивания значительно уменьшается влияние тяжелых металлов на окружающую среду в результате перевода их сульфатных соединений в продукционные растворы.

Сульфат алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) характеризуется высоким коэффициентом растворимости – 36,2, что обуславливает его высокую миграционную способность и угнетающее действие на растительность. Порог токсичности алюминия составляет 15-18 мг/100 г почвы. По нашим расчетам, индекс токсичности сульфата алюминия для шахт «Луганская» и им. М.Я. Свердлова составил 0,5, что соответствует II классу токсичности и характеризует степень опасности как чрезвычайно высокую.

При осуществлении процесса кучного бактериального выщелачивания сульфатная кислота растворяет алюмосиликаты и другие минералы и переводит алюминий в подвижную форму – товарный продукт. По окончании процесса

выщелачивания металлов верхний слой свежедобытой отвальной породы предложено подавать на обжиг для закладки следующей породной кучи. Отходы выщелачивания в зависимости от их физико-химического состояния предложено перерабатывать на кирпич, использовать в качестве засыпки под автомобильные дороги или железнодорожные полотна.

На стадии проведения флотационного обогащения породы сульфидами отходы флотации нами предложено использовать для экранирования поверхности отвалов. При отсутствии сульфидных минералов в «пустой» породе прекращаются физико-химические превращения пирита и тем самым уменьшается загрязнение прилегающих к отвалам территорий тяжелыми металлами. Экологичность и экономичность процесса обеспечивается тем, что такой породный экран будет препятствовать попаданию внешних факторов окисления сульфидов на поверхность отвалов. Это уменьшит загрязнение природных компонентов и позволит снизить расходы на рекультивацию отвалов.

3.6. Экономическая эффективность комплексной добычи металлов из отвальной породы

Переработка полученных в основном технологическом процессе полупродуктов или отходов осуществляется с целью извлечения сопутствующих компонентов, которые в них содержатся, а также для дополнения основного компонента. Такие полупродукты (как правило, несколько сопутствующих компонентов) являются комплексным источником сырья [114].

Именно к таким комплексным источникам мы отнесли отходы добычи угля – породные отвалы угольных шахт.

Начальные операции по переработке полупродуктов и отходов являются, как правило, необходимыми для получения нескольких полезных компонентов, и только на последних операциях выделяют или отдельные готовые продукты, или полуфабрикаты для получения какого-то нужного продукта. Позитивным

здесь является то, что производство рассеянных элементов тесно связано с основным технологическим процессом или является одним из его подпроцессов, в результате чего значительно сокращаются накладные расходы [114].

Экономическая эффективность комплексного использования сырья состоит из экономической эффективности получения из него отдельных продуктов. Причем экономический эффект получения продукта из одного и того же сырья неодинаков из-за разной их концентрации в сырье, необходимой для их производства, и в разнице цен на сырье и продукты [114].

Показатель экономической эффективности комплексного использования сырья характеризует общую эффективность единовременных расходов при условии решения вопроса комплексного использования сырья в конкретном случае. Если дополнительно изымать другие компоненты или прекратить промышленное использование одного либо нескольких компонентов, то изменится и показатель экономической эффективности комплексного использования [114].

Для определения экономического эффекта получения того или иного продукта из комплексного сырья необходимо использовать такую формулу [114]:

$$\mathcal{E}_{\kappa ci} = \frac{a_i \cdot \mathcal{C}_i - P_{ei}}{K_i}, \text{ грн},$$

где a_i – весовое количество каждого полезного продукта, который добывается (единицы веса);

$\mathcal{C}_i$ – оптовая цена каждого полезного продукта, который добывается (грн);

P_{ei} – общая сумма годовых эксплуатационных расходов на переработку комплексного сырья (грн);

K_i – капитальные расходы на производство каждого сопутствующего компонента, то есть общие капиталовложения в производственные фонды (основные и оборотные), необходимые для комплексного использования сырья (грн).

Нами проведен расчет экономической эффективности получения алюминия, галлия и германия на примере отвала шахты им. М. Я. Свердлова.

Для алюминия $a_{Al} = 84827946$ кг, для германия и галлия соответственно $a_{Ge} = 12118278$ кг, $a_{Ga} = 40394260$ кг.

Оптовые цены C_i (июнь 2010 года) для алюминия составляли 445 \$/т, для германия - 450 \$/кг, для галлия – 550 \$/кг.

Общая сумма годовых эксплуатационных расходов на переработку комплексного сырья на каждый компонент составляет 2,3 млн грн, а общие капиталовложения в производственные фонды составляют 5 млн грн.

При этих условиях расчет экономического эффекта на каждый полученный компонент составляет:

$$\mathcal{E}_{kc(Al)} = 59,94 \text{ млн грн};$$

$$\mathcal{E}_{kc(Ge)} = 8,26 \text{ млн грн};$$

$$\mathcal{E}_{kc(Ga)} = 39,8 \text{ млн грн}.$$

Таким образом, расчет экономической эффективности получения алюминия, галлия и германия на примере отвала шахты им. М.Я. Свердлова показал, что эффективность получения этих продуктов из комплексного сырья составляет 108 млн грн.

На основании предложенной нами схемы кучного биохимического выщелачивания металлов можно сделать следующие выводы:

1. Естественную биохимическую деятельность бактерий *Th. ferrooxidans*, которая активно протекает в складированных отходах угольной промышленности, можно использовать для биохимического выщелачивания алюминия, германия и галлия.
2. Предложенный нами процесс биохимического выщелачивания металлов, его скорость и результат будут зависеть от многих факторов, основными из которых являются: количество клеток бактерий в выщелачиваемом растворе, аэрация отвальной породы и ее гранулометрический состав,

высота отвала, количество сульфидных минералов в составе отвальной породы, а также время года.

3. Проанализированы технологическая линия и источники образования выбросов, образования отходов, схема оборотного водообеспечения; предложены способы экологической деятельности в соответствии с требованиями природоохранного законодательства.
4. Основные экономические показатели реализации процесса безопасной переработки породных отвалов угледобычи биохимическим выщелачиванием алюминия, галлия и германия, с целью уменьшения экологического влияния таких объектов на окружающую среду показали, что эффективность получения этих продуктов из комплексного сырья составляет 108 млн. грн. Предложенный проект имеет относительную стойкость по экономическим показателям внедрения.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ВИСМУТА ИЗ ОТВАЛЬНОЙ ПОРОДЫ УГОЛЬНЫХ ШАХТ

Содержание висмута в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$ по массе. Он в свободном состоянии представляет собой блестящий красновато-белый хрупкий металл плотностью 9,8 и плавится при 271°C . Основные его минералы - бисмутинит Bi_2S_3 , тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, самородный висмут, в зонах окисления встречаются бисмит Bi_2O_3 и бисмутит $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_4$ [142]. Основным источником получения висмута являются меднопиритные и полиметаллические руды (85-90% мирового производства), в которых он находится в рассеянном виде в количестве 0,001 ... 0,1% по массе. При флотации руд этого типа висмут в основном переходит в медные и свинцовые концентраты, при обогащении руд других типов (медно-висмутовых, молибден-висмутовых и мышьяково-висмутовых) металл отделяется в самостоятельные концентраты, из которых затем его удаляют в металлургическом переделе [126].

Области практического использования висмута постоянно расширяются по мере изученности свойств его соединений. Висмуторганические производные используются в медицине как обеззараживающие и подсушивающие средства (дерматол, ксероформ и др.) для лечения ожогов, дерматитов и поверхностных пиодермий; нитрат висмута применяется внутрь при воспалительных заболеваниях кишечника, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки.

При росписи по фарфору для придания золотистого цвета добавляется пентагидрат нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [142]. В технике находит применение висмут, имеющий две особенности, первая из них – легкоплавкость, которую он придает сплавам; вторая – он практически не взаимодействует с тепловыми нейтронами, что позволяет использовать его одного или в сплаве со свинцом как теплоноситель в ядерных реакторах [143]. Висмут входит в состав полупроводникового материала для термоэлектрических генераторов. Ортосиликат последнего обладает пьезоэлектрическими свойствами и линейным электрооптическим эффектом. Металл используется в линиях ультразвуковой задержки сигналов в модуляторах света, применяется в приборах для измерения напряженности магнитного поля.

Получение висмута в наших исследованиях осуществлялось с помощью флотации сульфидов (пирита) отвальной породы. Метод основан на использовании различий физико-химических свойств частиц компонентов. Флотация происходит при перемешивании мелко измельченной смеси твердых веществ с водой (флотационная пульпа), а также маслом и специальными реагентами. Гидрофобные частицы сульфидов металлов, прилипая к пузырькам воздуха, увлекаются пеной и собираются на поверхности воды, образуя минерализованную пену (концентрат), а доли силикатной породы (гидрофильные), которые смачиваются водой и имеют большую плотность, тонут [126].

Реагенты-собиратели (ксантогената) адсорбируются в основном на

поверхности угольных частиц, увеличивая их гидрофобность и способствуя прилипанию к пузырькам. Реагенты-пенообразователи (сосновое, иммерсионное масло) адсорбируются в основном на поверхности пузырьков, снижая поверхностное натяжение жидкости и тем самым увеличивая прочность пузырьков воздуха, что способствует росту устойчивости пены [144].

Эффективность удаления сульфидов флотацией зависит от многих факторов проведения данного процесса:

- гранулометрического состава твердых частиц;
- состава реагентов;
- механического состава пульпы;
- аэрации флотационной пульпы;
- равномерности питания флотационной пульпы;
- продолжительности флотации;
- температуры пульпы;
- конструкции флотационной машины;
- принятой схемы флотации.

Перед проведением флотации было определено валовое содержание сульфидной серы в образцах неперегоревшей и перегоревшей пород по методике [145]. Результаты определения представлены на рис. 4.1.

Определение содержания сульфидной серы в отвальной породе.

Принцип метода заключается в растворении пробы в соляной кислоте, при этом все сульфидные включения разлагаются с образованием сероводорода, который поглощается раствором соли цинка. Образованный осадок оттитровывается раствором серноватистокислого натрия и рассчитывается содержание серы в анализируемом образце по формуле [145]:

$$\%S = \frac{T_S \cdot [V - (C \cdot V_1)] \cdot 100}{d},$$

где T_S – титр раствора йода, выраженный в сере;

V – количество израсходованного на титрование раствора йода, мл;

V_1 – количество раствора серноватистокислого натрия, израсходованного на титрование избытка йода, мл;

C – фактор соотношения между раствором йода и раствором серноватистокислого натрия;

d – навеска образца, г.



Рис. 4.1. Исходное содержание сульфидной серы в перегоревшей и неперегоревшей породах

Исходя из данных, представленных на рис. 4.1, можно сделать вывод о более высоком содержании сульфидной серы в неперегоревшей породе, чем в перегоревшей, что связано с процессом окисления пирита (перехода в подвижную форму), образованием серной кислоты и сульфатов, а также выщелачиванием сернистых соединений металлов в процессе хранения отходов в отвалах.

На рис. 4.2 представлена схема последовательности процесса коллективной флотации отвальной породы [143], которая была использована для удаления сульфидов в пену (концентрат).

Так как при флотации пирит углей поглощает большее количество ксантогената, чем рудный пирит [126], была рассмотрена зависимость содержания сульфидной серы в пене (концентрате), пульпе и хвостах флотации от концентрации реагента – пропилксантогената калия (рис. 4.3).

На основании данных, представленных на рис. 4.3, можно сделать вывод, что содержание сульфидной серы в концентрате неперегоревшей породы

практически не изменяется, а во флотационных хвостах и пене перегоревшей породы содержание серы уменьшается.

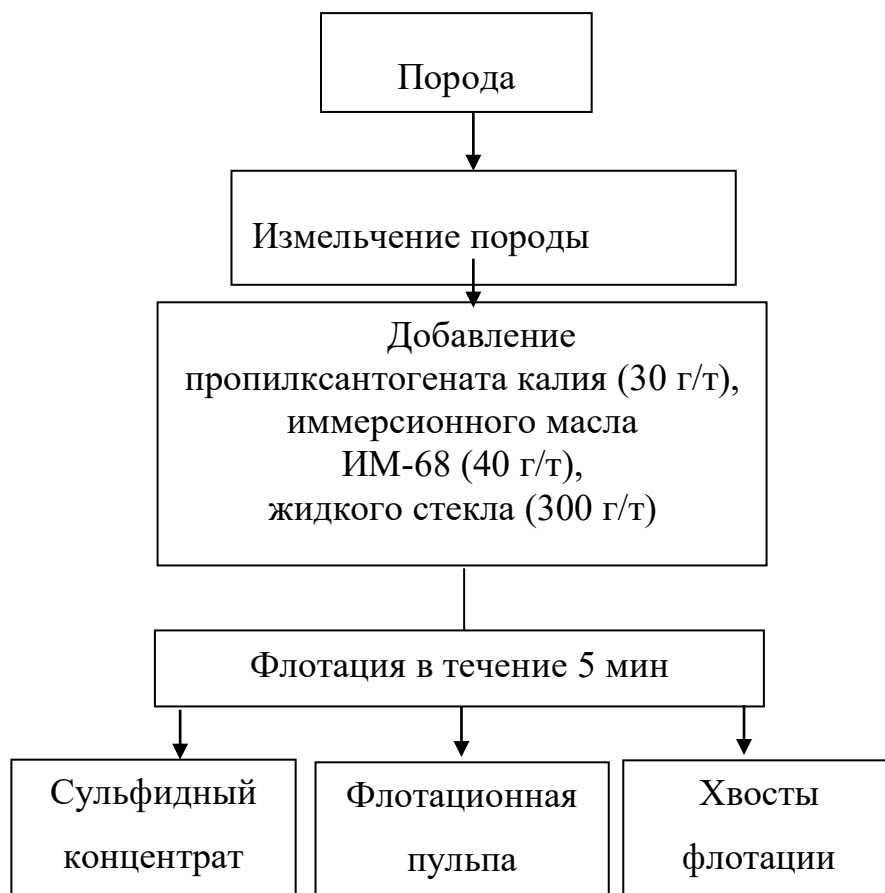


Рис. 4.2. Схема последовательности процесса коллективной флотации отвальной породы

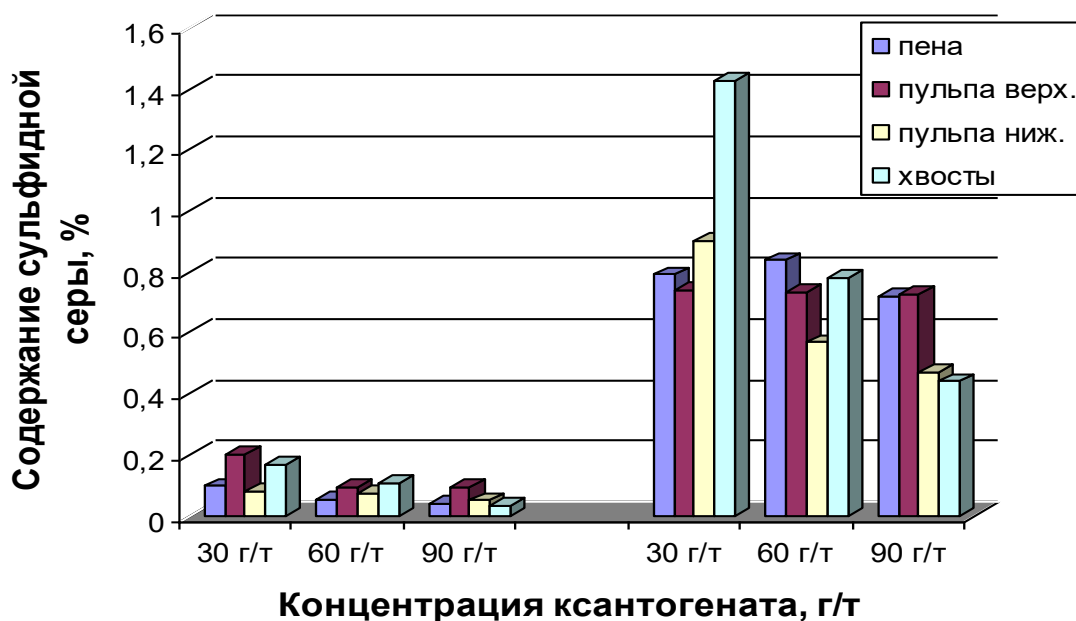


Рис. 4.3. Гистограмма распределения сульфидной серы после флотации в перегоревшей и неперегоревшей породах

Для проведения пенной флотации (рис. 4.4) была использована емкость объемом 10 л, в нее для подачи пузырьков воздуха была вмонтирована трубка (с отверстиями), которая соединена с источником энергии мощностью 400 Вт.



Рис. 4.4. Процесс флотации измельченной отвальной породы

При флотации угольный пирит поглощает большее количество ксантогената, чем рудный пирит [126]. Поэтому была исследована зависимость изменения распределения сульфидной серы в пене (концентрате), пульпе и хвостах флотации перегоревшей и неперегоревшей пород при увеличении концентрации реагента - пропилксантогената калия от 30 до 90 г / т (рис. 4.5).

На основании данных, представленных на рис. 4.5, можно сделать вывод, что при увеличении концентрации пропилксантогената калия в процессе флотации неперегоревшей породы содержание сульфидной серы в пене (концентрате) практически не меняется, а во флотационных хвостах - уменьшается, - флотации перегоревшей породы содержание сульфидной серы в пене (концентрате) и флотационных хвостах уменьшается.

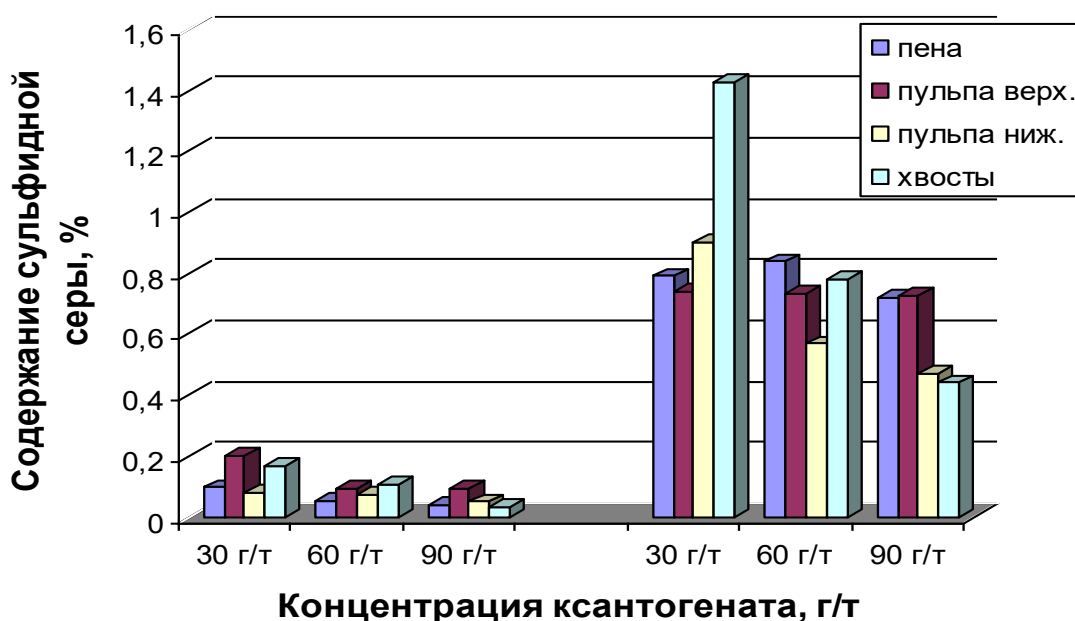


Рис. 4.5. Гистограмма распределения сульфидной серы после флотации перегоревшей и неперегоревшей пород

Выделенные флотацией сульфиды можно использовать для получения висмута. Валовое содержание висмута в образцах неперегоревшей и перегоревшей пород определено по методике [146]. Результаты приведены на рис. 4.6.

Определение висмута осуществлялось с помощью фотометрического метода. Он основан на образовании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения висмута с избытком йодида калия в кислой среде [146]. Содержание висмута определяется по градуировочному графику (рис. 4.7) и рассчитывается по приведенной ниже формуле :

$$C = \frac{c \cdot V_1 \cdot 100}{H \cdot V_2 \cdot 1000}, \%$$

где c – количество висмута, найденного по градуировочному графику, мг;

V_1 – объем анализируемого раствора в мерной колбе, мл;

H – навеска образца, г;

V_2 – объем аликвотной части анализируемого раствора, взятой для фотометрирования, мл.



Рис. 4.6. Гистограмма исходного содержания висмута в перегоревшей и неперегоревшей породах

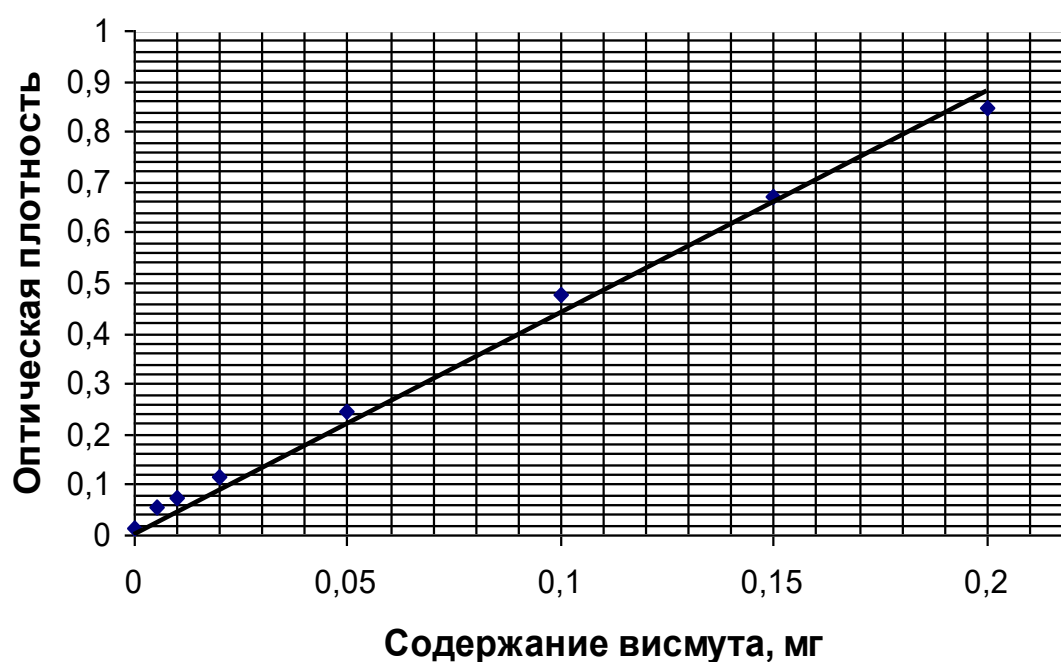


Рис. 4.7. Градуировочный график для определения содержания висмута

Исходя из данных, представленных на рис.4.6, можно сделать вывод о более высоком содержании висмута в неперегоревшей породе, чем в перегоревшей, что обусловлено процессом выщелачивания соединений металлов при хранении отходов.

Использование сфлотируемых сульфидов для удаления и получения редких металлов, на примере висмута, позволяет эффективно применять концентрат как сырье в металлургии.

На рис. 4.2 представлена схема последовательности процесса флотации отвальной породы [143], которая была использована для удаления сульфидов висмута в пену (концентрат). Схема отличается тем, что проводится селективная флотация, при этом арсенопирит, халькопирит, пирит и пирротин депрессируют цианидом в начале процесса (оптимальный расход 40 г / т руды).

На рис. 4.8. представлены результаты исследования изменения распределения висмута в пене (концентрате), пульпе и хвостах флотации перегоревшей и неперегоревшей пород при увеличении концентрации пропилксантогената калия от 30 до 90 г / т.

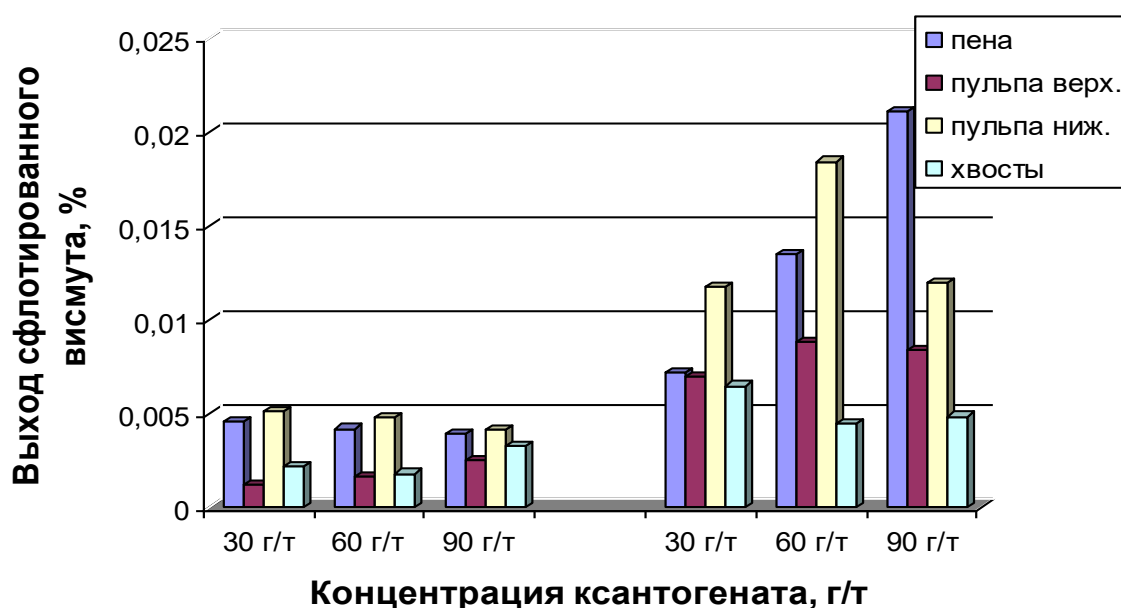


Рис.4.8. Гистограмма распределения висмута после флотации перегоревшей и неперегоревшей пород

На основании данных, представленных на рис. 4.8, можно сделать вывод, что лучший выход сфлотируемого висмута в пене (концентрате) наблюдается при флотации неперегоревшей породы с концентрацией

пропилксантогената калия 90 г/т, что в три раза больше, чем в рассмотренных методиках [144].

Для определения оптимальных параметров удаления в концентрат сульфидов висмута рассматривались также и другие факторы воздействия:

- а) соотношение твердой и жидкой частей флотационной пульпы;
- б) изменение диаметра частиц флотируемой породы;
- в) влияние температуры флотационной пульпы на флотируемость висмута;
- г) добавление извести во флотационную пульпу.

Полученные результаты флотации перегоревшей и неперегоревшей пород представлены концентрациями висмута в пробах пены и пульпы (рис. 4.9, 4.10).

На основании данных, представленных на рис. 4.9 и 4.10, можно сделать следующие выводы:

а) увеличение жидкой части (воды) во флотационной пульпе способствует незначительному увеличению концентрации сфлотированного висмута в пене (концентрате) (варианты А, В и D, E);

б) измельчение отвальной породы до размера частиц 0,25-0,5 мм повышает выход сфлотированного висмута; лучшие результаты по извлечению висмута в пену (концентрат) получены при флотации неперегоревшей породы диаметром частиц 0,25 - 0,5 мм (варианты В, С, D);

в) увеличение жидкой части флотационной пульпы (воды) способствует незначительному увеличению концентрации висмута в пене (концентрате) (варианты А, В и D, E);

г) лучшие результаты по извлечению висмута в концентрат (пену) получены при флотации неперегоревшей породы с диаметром частиц 0,25-0,5 мм (варианты В, С, D).

Полученные в экспериментах данные были обработаны с помощью статистических методов. Были рассчитаны их статистические показатели и достоверность (табл.4.1, 4.2).

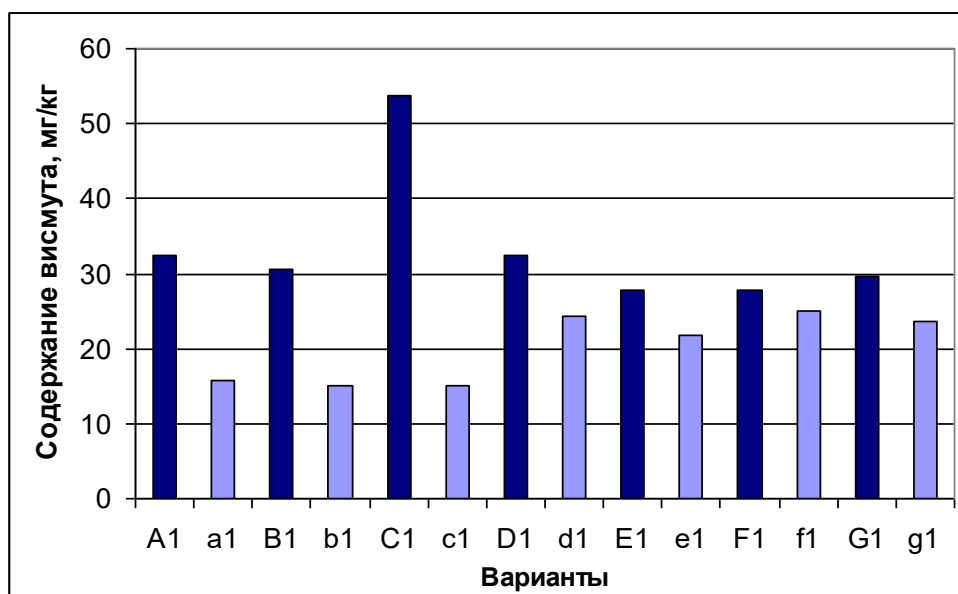


Рис. 4.9. Гистограмма распределения результатов проведения флотации перегоревшей отвальной породы в различных вариантах:

A₁, B₁ и D₁, E₁ – изменение соотношения твердой и жидкой частей флотационной пульпы (пена), содержащей, соответственно, частицы диаметром 0,5-1 мм и менее 0,25 мм;

a₁, b₁ и d₁, e₁ – изменение соотношения твердой и жидкой частей флотационной пульпы (пульпа), содержащей, соответственно, частицы диаметром 0,5-1 мм и менее 0,25 мм;

B₁, C₁, D₁ – изменение диаметра частиц флотируемой породы (пена); b₁, c₁, d₁ – изменение диаметра частиц флотируемой породы (пульпа); E₁, F₁ – изменение температуры флотационной пульпы (пена); e₁, f₁ – изменение температуры флотационной пульпы (пульпа);

E₁, G₁ – добавление извести во флотационную пульпу (пена); e₁, g₁ – добавление извести во флотационную пульпу (пульпа).

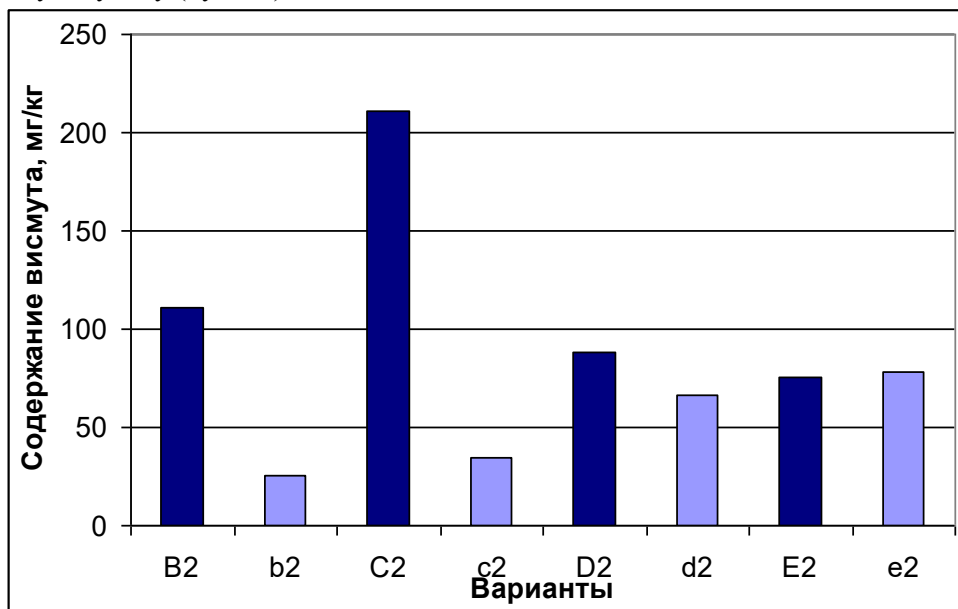


Рис. 4.10. Гистограмма распределения результатов проведения флотации отвальной неперегоревшей породы в различных вариантах:

B₂, C₂, D₂ – изменение диаметра частиц флотируемой породы (пена);

b₂, c₂, d₂ – изменение диаметра частиц флотируемой породы (пульпа);

D₂, E₂ – изменение соотношения твердой и жидкой частей флотационной пульпы (пена);

d₂, e₂ – изменение соотношения твердой и жидкой частей флотационной пульпы (пульпа).

Таблица 4.1

Статистические характеристики количественной изменчивости содержания висмута

Показатели	Варианты													
	A ₁	a ₁	B ₁	b ₁	C ₁	c ₁	D ₁	d ₁	E ₁	e ₁	F ₁	f ₁	G ₁	g ₁
	Соотношение породы и пульпы, диаметр частиц, мм													
	1:5 0,5 - 1		1:4 0,5 - 1		1:4 0,25 - 0,5		1:4 <0,25		1:3 <0,25		1:3, <0,25 t=30°C		1:3, <0,25 известь	
Перегоревшая порода														
Средняя арифметическая $\bar{X} = \frac{\sum X}{n}$, мг/кг	24,31	6,34	25,92	8,58	45,74	9,02	27,11	17,39	21,67	14,51	20,47	18,43	24,33	17,11
Дисперсия $S^2 = \frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}$	3,0538· 10 ⁻³	2,0433· 10 ⁻⁶	4,8447· 10 ⁻³	3,47· 10 ⁻³	3,2838· 10 ⁻²	3,3924· 10 ⁻³	1,4247· 10 ⁻³	2,099· 10 ⁻³	1,94· 10 ⁻³	3,6421· 10 ⁻⁴	1,5577· 10 ⁻⁴	1,1363· 10 ⁻³	4,333· 10 ⁻⁴	1,5412· 10 ⁻²
Среднеквадратическое отклонение $S = \sqrt{S^2}$	5,526	0,1429 5	6,9604	5,89	18,121	5,824	3,775	4,58	4,4	1,9084	1,2481	3,371	2,082	12,414 4
Коэффициент вариации $V = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$	22,732	2,255	26,853	68,66	39,618	64,57	13,92	26,35	20,32	13,15	6,1	18,29	8,556	72,56
Абсолютная ошибка $S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$	3,19	0,0825	4,019	3,4	10,462	3,363	2,18	2,65	2,543	1,1018	0,7206	1,946	1,202	7,167
Относительная ошибка $S_{\bar{X}} \% = \frac{S_{\bar{X}}}{\bar{X}} \cdot 100\%$	13,124	1,302	15,5	39,64	22,87	37,28	8,0384	15,21	11,73	7,594	3,52	10,56	4,94	41,9
Доверительный интервал $\bar{X} \pm t \cdot S_{\bar{X}}$	24,31± 13,72	6,34± 0,3549	25,92± 17,28	8,58± 14,6	45,74± 44,98	9,02± 14,46	27,11± 9,37	17,39± 11,4	21,67± 10,9	14,51± 4,74	20,47± 3,099	18,43± 8,37	24,33± 5,17	17,11± 30,82

Продолжение табл. 4.1

Показатели	Варианты							
	B ₂	b ₂	C ₂	c ₂	D ₂	d ₂	E ₂	e ₂
	1:4 0,5 - 1		1:4 0,25 - 0,5		1:4 <0,25		1:3 <0,25	
	Неперегоревшая порода							
Средняя арифметическая $\bar{X} = \frac{\sum X}{n}$, мг/т	107,62	18,67	205,5	25,49	83	62,4	71,3	73,34
Дисперсия $S^2 = \frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}$	0,055905	1,4156·10 ⁻²	0,43785	0,55787·10 ⁻²	0,058585	0,03389	0,051457	0,0856
Среднеквадратическое отклонение $S = \sqrt{S^2}$	0,2364·10 ⁻²	1,191·10 ⁻³	0,6617·10 ⁻²	0,7469·10 ⁻³	0,242·10 ⁻²	1,841·10 ⁻³	0,2268·10 ⁻²	0,2926·10 ⁻²
Коэффициент вариации $V = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$	21,97	63,8	32,2	29,3	29,183	29,5	31,82	39,89
Абсолютная ошибка $S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$	13,65	6,876	38,2	4,312	13,97	10,628	13,1	16,89
Относительная ошибка $S_{\bar{X}} \% = \frac{S_{\bar{X}}}{\bar{X}} \cdot 100\%$	12,68	36,83	18,6	16,92	16,85	17,03	18,37	23,03
Доверительный интервал $\bar{X} \pm t \cdot S_{\bar{X}}$	107,62±59	18,67±29,6	205,5±164,26	25,49±18,54	83±60	62,4±45,7	71,3±56,33	73,34±72,63

Примечание: A₁, B₁, B₂, C₁, C₂, D₁, D₂, E₁, E₂, F₁, G₁ – содержание висмута в пене (концентрате);

a₁, b₁, b₂, c₁, c₂, d₁, d₂, e₁, e₂, f₁, g₁ – содержание висмута в пульпе (верхней части).

Таблица 4.2

Определение соответствия результатов эксперимента нормальному закону распределения

Показатели содержания висмута	Асимметрия А (при $\sigma_a=1,4142$)	Экссесс Е (при $\sigma_e=2,8284$)	Соответствие по А нормальному закону распределения		Соответствие по Е нормальному закону распределения	
			соответствует $A < 3 \sigma_a$	не соответствует $A \geq 3 \sigma_a$	соответствует $E < 3 \sigma_e$	не соответствует $E \geq 3 \sigma_e$
Перегоревшая порода						
A ₁	-0,1108	-2,3333	соответствует		соответствует	
a ₁	0,2205	-2,3333	соответствует		соответствует	
B ₁	0,3285	-2,3333	соответствует		соответствует	
b ₁	-0,2448	-2,3333	соответствует		соответствует	
C ₁	0,04077	-2,3333	соответствует		соответствует	
c ₁	0,02786	-2,3464	соответствует		соответствует	
D ₁	-0,31853	-2,3333	соответствует		соответствует	
d ₁	0,30245	-2,3333	соответствует		соответствует	
E ₁	-0,3171	-2,3333	соответствует		соответствует	
e ₁	-0,24123	-2,3333	соответствует		соответствует	
F ₁	0,3821	-2,3333	соответствует		соответствует	
f ₁	0,1264	-2,3333	соответствует		соответствует	
G ₁	0,2874	-2,3333	соответствует		соответствует	
g ₁	0,1427	-2,3333	соответствует		соответствует	
Неперегоревшая порода						
B ₁	0,1805	-2,3333	соответствует		соответствует	
b ₂	0,385	-2,3305	соответствует		соответствует	
C ₂	0,221	-2,3334	соответствует		соответствует	
c ₂	0,3307	-2,3334	соответствует		соответствует	
D ₂	0,0056	-2,3333	соответствует		соответствует	
d ₂	-0,3591	-2,3333	соответствует		соответствует	
E ₂	0,2022	-2,3333	соответствует		соответствует	
e ₂	0,1848	-2,3333	соответствует		соответствует	

5. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ОТВАЛОВ

Известным с древности является извлечение железа из болотной руды, которая образовалась из гематита Fe_2O_3 восстановлением железа органическим веществом болот, с переводом его в растворимую форму $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Образованные соли мигрировали к поверхности почвы, и железо окислялось кислородом воздуха с одновременным гидролизом образовавшихся солей: $6\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{H}^+$, затем болотную руду восстанавливали древесным углем: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{C} = 3\text{Fe} + 2\text{CO}_2$ и полученный кусок крицы проковывали для удаления шлака.

На основании определенного содержания гематита в отвальной породе, в неперегоревшей – до 5,2 %, сделано предположение возможности извлечения из нее по известным методикам железа, подвижного при созданных восстановительных и анаэробных условиях.

Для изменения ОВП отвальной породы в лабораторных условиях создавались гидроморфные и анаэробные условия. Известно, что процесс глееобразования в почвах проходит в анаэробных условиях при участии гетеротрофной анаэробной микрофлоры и при наличии органического вещества в условиях постоянного переувлажнения (гидроморфные условия) и сопровождается восстановлением окисных соединений металлов и несбалансированным выносом железа. Последнее подвижно только в восстановительных условиях, при этом экспериментально доказано, что из минеральной массы извлекается его в 300-400 раз больше, чем при действии минеральной кислоты [147].

В отдельные стеклянные сосуды помещали почву, неперегоревшую и перегоревшую измельченную породу, затем добавляли органический субстрат (раствор глюкозы концентрацией 20 г/л). Для чистоты эксперимента все трехкратно повторяли (табл. 5.1).

Планирование эксперимента

Обозначение варианта		Пояснение к вариантам
a0B1		неперегоревшая порода без добавления органического вещества (контроль)
a1B1	повтор-ности	неперегоревшая порода с добавлением органического вещества
a2B1		– // –
a3B1		– // –
a0B2		перегоревшая порода без добавления органического вещества (контроль)
a1B2	повтор-ности	перегоревшая порода с добавлением органического вещества
a2B2		– // –
a3B2		– // –
a0B3		почва без добавления органического вещества (контроль)
a1B3	повтор-ности	почва с добавлением органического вещества
a2B3		– // –
a3B3		– // –

Для создания восстановительных условий и изменения окислительно-восстановительного потенциала стеклянные сосуды с увлажненным субстратом изолировали от газообмена с окружающей средой.

Ежедневно (в течение 40 дней) в водной и кислотной вытяжках отвальной породы фотометрическим методом определялось содержание закисного и окисного железа, а также окислительно-восстановительный потенциал.

Описание фотометрического метода В.А. Казариновой-Окниной в модификации З.Ф. Коптевой представлено ниже. Метод основан на образовании растворимого комплекса альфа-альфадипиридилома (C₁₀H₈N₂) и двухвалентного железа. Интенсивность окраски комплекса пропорциональна концентрации исследуемого элемента в растворе. Определение суммы закисного и окисного железа проводилось после перевода последнего в закисную форму [148]. Концентрация железа определялась по градуировочному графику (рис. 5.1) и приведенным ниже формулам.

На рис. 5.2 представлены графики изменения ОВП в сосудах с неперегоревшей, перегоревшей породой и почвой.

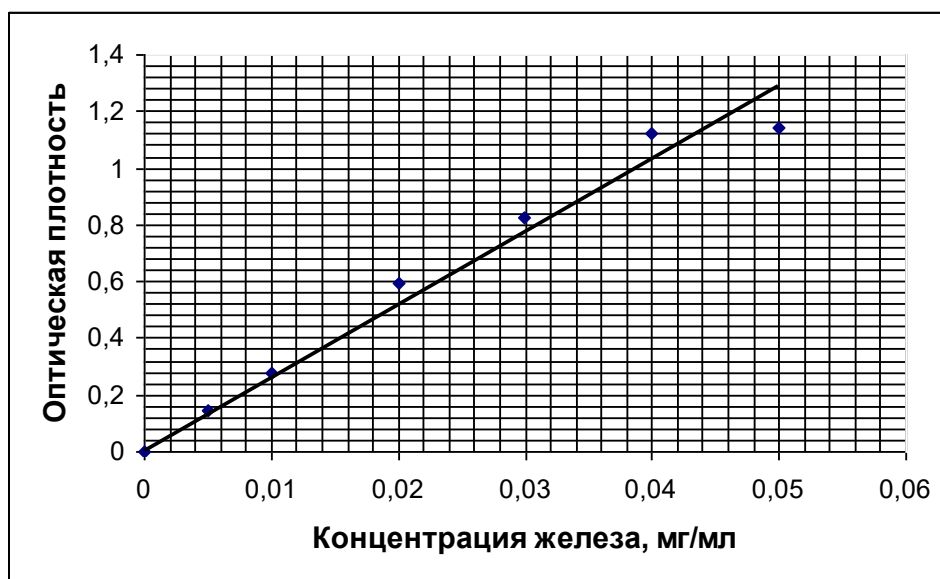


Рис. 5.1. Градуировочный график для определения содержания железа

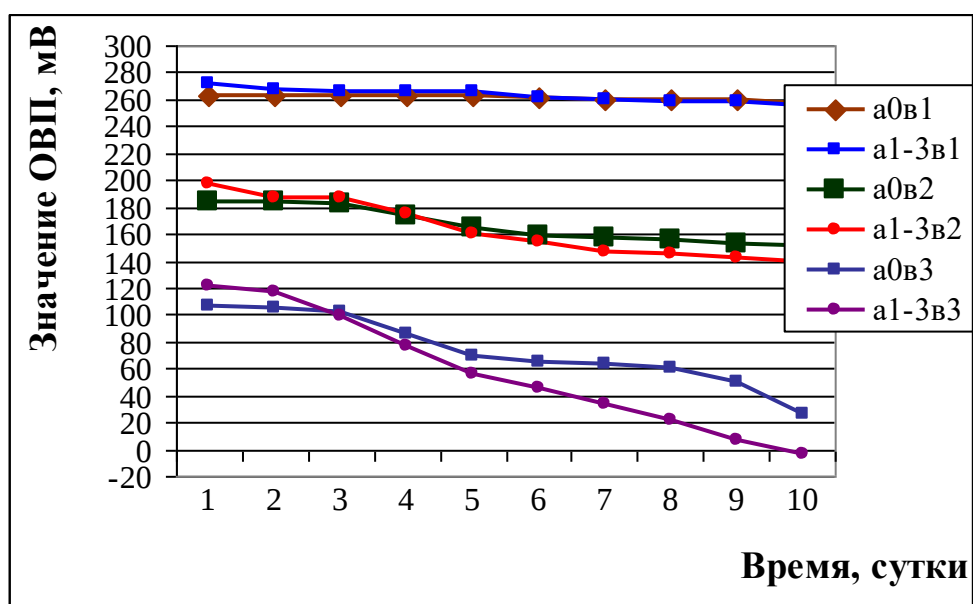


Рис. 5.2. График изменения ОП в вариантах опыта

Ниже представлены формулы для определения концентрации железа.

$$FeO = \frac{a_1 \cdot 100 \cdot K_{H_2O}}{C_1}, \text{ мг/кг породы,}$$

где a_1 – концентрация FeO, найденного по градуировочному графику, мг/мл;

C_1 – навеска породы, соответствующая 1 мл испытуемого раствора, г;

100 – коэффициент пересчета на 100 г породы;

K_{H_2O} – коэффициент пересчета на сухую породу.

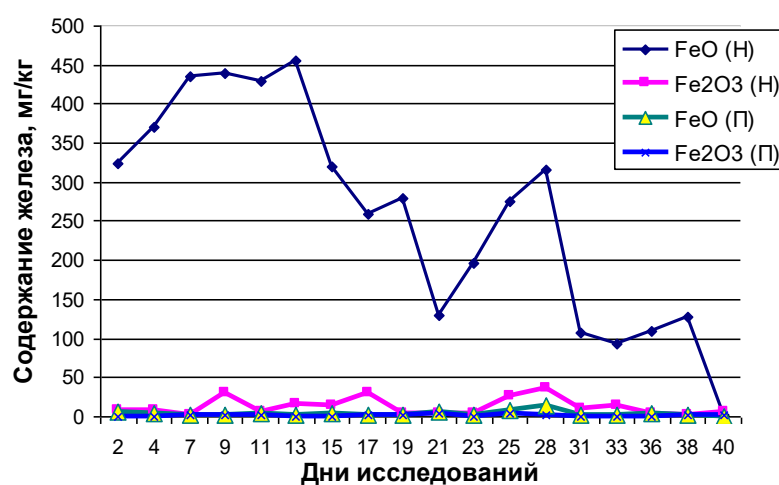
$$Fe_2O_3 + FeO = \frac{a_2 \cdot 100 \cdot K_{H_2O}}{C_2}, \text{ мг/кг породы,}$$

где a_2 – концентрация FeO, найденного по градуировочному графику, мг/мл;

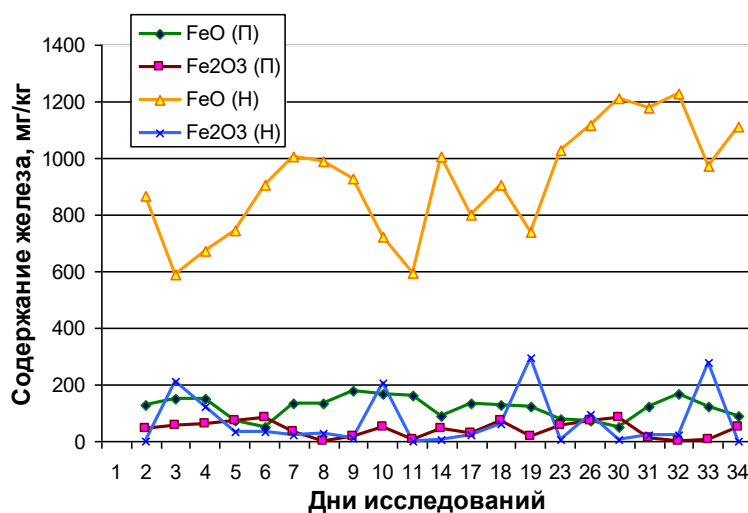
C_2 – навеска породы, соответствующая 1 мл испытуемого раствора, г.

Уменьшение ОВП (рис. 5.2) свидетельствует о медленном развитии восстановительных условий во всех субстратах.

На рис. 5.3 представлена динамика изменения концентрации закисного и окисного железа в различных вариантах опыта.



а



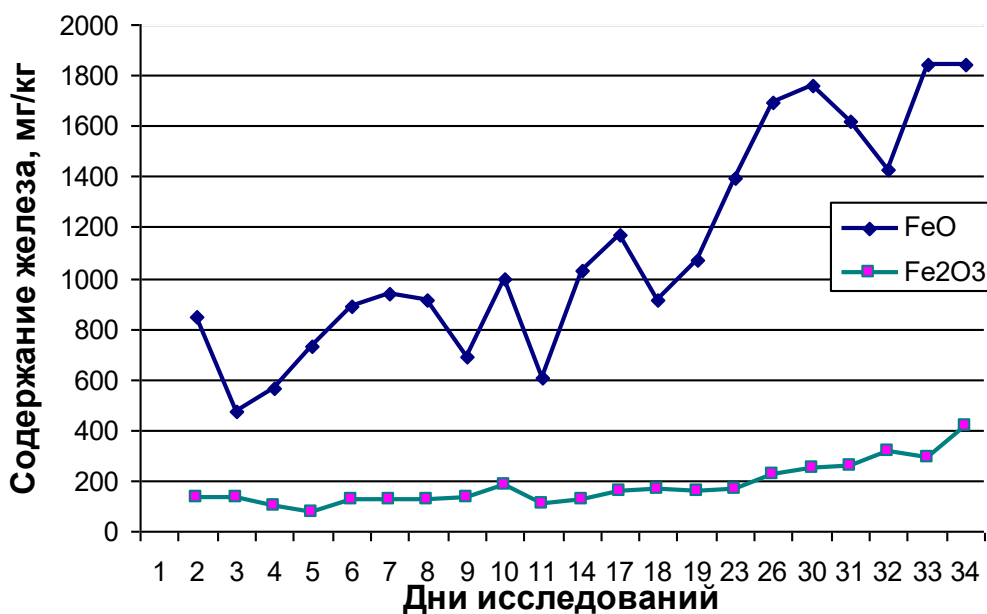
б

Рис. 5.3. Динамика изменения концентрации закисного и окисного железа в исследуемых емкостях: а – водная вытяжка; б – кислотная вытяжка

Графики, представленные на рис.5.4 и 5.5, характеризуют эту динамику отдельно для неперегоревшей и перегоревшей пород соответственно.

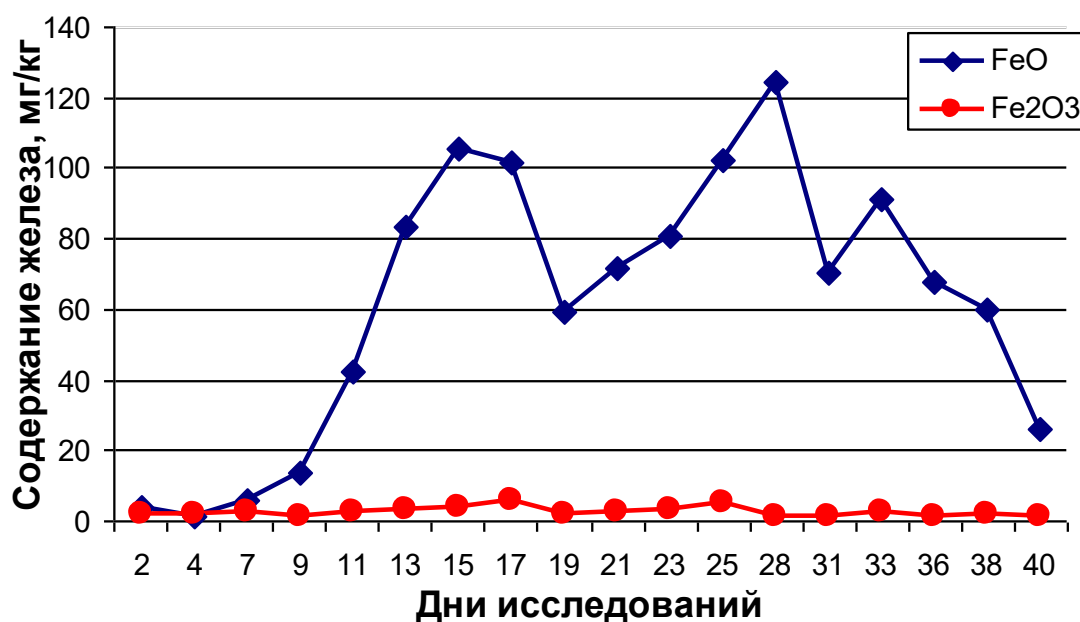


а

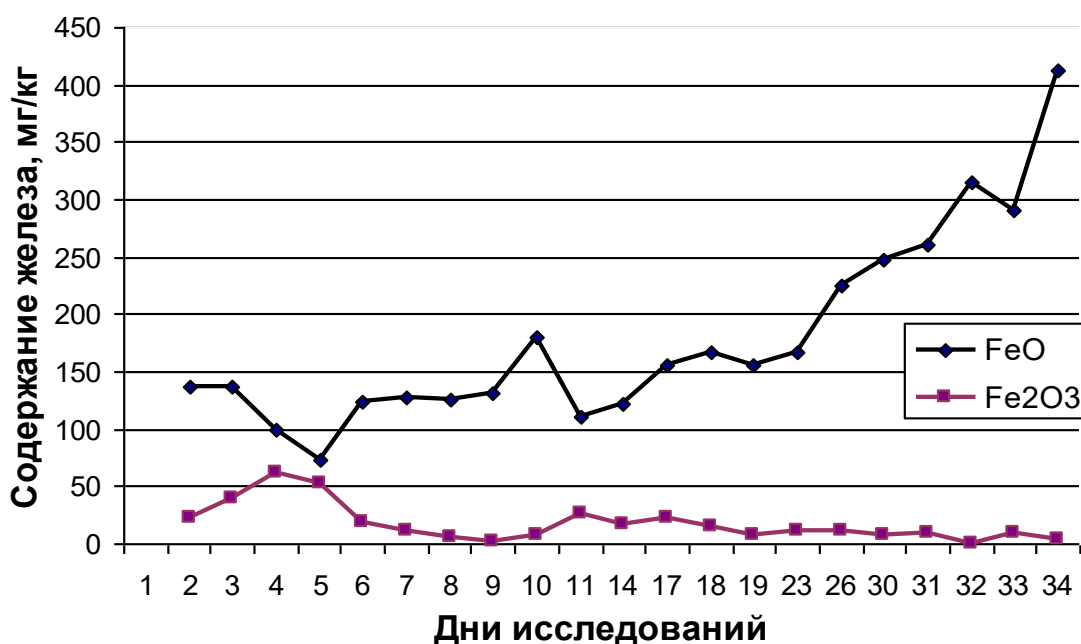


б

Рис. 5.4 Динамика изменения концентрации железа в сосудах с неперегоревшей породой: а – водная вытяжка; б – кислотная вытяжка



а



б

Рис. 5.5. Динамика изменения концентрации железа в сосудах с перегоревшей породой: а – водная вытяжка; б – кислотная вытяжка

Данные, представленные на рис. 5.4, подтверждают тот факт, что в контрольных сосудах с неперегоревшей породой без добавления органического вещества содержание закисного железа на 7-е сутки увеличилось до 450 и 1000 мг/кг и на 14 сутки начало уменьшаться, а концентрация окисного в обоих

вариантах низкая (соответственно ниже 50 и 200 мг/кг). Содержание подвижного закисного железа в неперегоревшей породе начало увеличиваться на 6-7-е сутки и на 11 день в водной вытяжке и достигло 1500 мг/кг, но на 36-е сутки оно начало снижаться, а в кислотной – постоянно увеличивалось и на 33-е сутки достигло 1800 мг/кг. Концентрация закисного железа в перегоревшей породе начала увеличиваться на 9-10-е сутки и на 15 день в водной вытяжке она достигла 105 мг/кг, но на 34-е сутки она начала снижаться, а в кислотной – постоянно увеличивалась и на 34-е сутки достигла 420 мг/кг. Окисное железо в водной вытяжке практически отсутствовало, а в кислотной – незначительно увеличивалось в неперегоревшей породе и достигло 400 мг/кг, а в перегоревшей – уменьшалось. Таким образом, закисное железо в неперегоревшей и перегоревшей породах имеет наибольшую подвижность с 11 по 36 день исследований.

Полученные данные проверены на однородность и достоверность (табл.5.6, 5.7). Данные табл. 5.6, 5.7 подтверждают достоверность результатов эксперимента, то есть их соответствие нормальному закону распределения, за исключением варианта a_1b_2 . Данные этого варианта были аппроксимированы другим, близким к нормальному, законом распределения.

Нами проведен корреляционно-регрессионный анализ. Для представления тесноты корреляционной связи между величинами Y и X , где Y (1 – содержание закисного железа; 2 – содержание окисного железа; 3 – сумма закисного и окисного железа), X (1 – ОВП в сосудах с перегоревшей породой; 2 – ОВП в сосудах с неперегоревшей породой) рассчитаны коэффициенты корреляции и линейные уравнения регрессии, результаты представлены в табл. 5.8 и 5.9.

На основании рассчитанного коэффициента корреляции (табл. 5.8, 5.9) можно сделать вывод о том, что в основном между исследуемыми показателями (Y и X) наблюдается низкая теснота связи, исключение составляет зависимость между Y_2 и X_2 ($R = 0,61$).

Проверка статистической значимости коэффициентов корреляции линейной регрессии свидетельствует о случайности полученных

коэффициентов и о их статистической незначимости.

Проверка статистической значимости коэффициентов a и b линейных уравнений регрессии подтвердила необходимость использования для выражения зависимости между Y и X нелинейных уравнений регрессии. Расчет этих уравнений выполнен с помощью компьютерной программы «FACTOR». Общий вид нелинейных уравнений регрессии и корреляционные отношения представлены в колонке 6 табл. 5.8. и 5.9.

Таблица 5.6

**Проверка гипотезы о принадлежности «сомнительных»
вариант к выборочной совокупности**

Варианты	Критерий $\tau_{X_1} = \frac{X_2 - X_1}{X_{n-1} - X_1}$ (при $\tau_{теор} = 0,327$)	Критерий $\tau_{X_n} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_2}$ (при $\tau_{теор} = 0,327$)
Закисное железо		
a_0B_1	0,0109	0,0262
a_1B_1	0,0178	0,1418
a_2B_1	0,1255	0,0839
a_3B_1	0,0103	0,0298
a_0B_2	0,0138	0,0873
a_1B_2	0,0575	0,1177
a_2B_2	0,1728	0,1566
a_3B_2	0,0703	0,041
Сумма закисного та окисного железа		
a_0B_1	0,2924	0,0748
a_1B_1	0,0861	0,2516
a_2B_1	0,021	0,0374
a_3B_1	0,1613	0,0499
a_0B_2	0,0057	0,0746
a_1B_2	0,0226	0,03165
a_2B_2	0,0107	0,0221
a_3B_2	0,32	0,0683

Таблица 5.7

**Определение соответствия результатов эксперимента
нормальному закону распределения**

Варианты	А (асимметрия при $\sigma_a=0,5345$)	Е (екссесс при $\sigma_e=1,06904$)
Закисное железо		
a ₀ B ₁	-0,59036	-0,14425
a ₁ B ₁	0,3154	-1,24602
a ₂ B ₁	0,4568	-1,0996
a ₃ B ₁	0,2608	-1,4512
a ₀ B ₂	-0,33097	-1,1039
a ₁ B ₂	2,4369	6,1771
a ₂ B ₂	0,6966	-1,0171
a ₃ B ₂	0,0544	-1,2153
Сумма закисного та окисного железа		
a ₀ B ₁	-0,2401	-0,7567
a ₁ B ₁	0,485	-1,1123
a ₂ B ₁	0,6126	-0,9831
a ₃ B ₁	0,5123	-1,2815
a ₀ B ₂	0,6042	-1,2014
a ₁ B ₂	2,5056	6,6027
a ₂ B ₂	0,6362	-1,2186
a ₃ B ₂	-0,077	-0,7377

Таблица 5.8

**Результаты корреляционно-регрессионного анализа
(перегоревшая порода)**

Зависи- мость	Кэф- фици- ент корре- ляции, R	Проверка статисти- ческой значи- мости R (H ₀ = t _ф , < t _{теор})	Уравнение линейной регрессии	Провер- ка гипотезы H ₀ t _ф < t _{теор}	Регрессионная зависимость с максимальным корреляционным отношением, определенным с помощью программы «FACTOR»
Y ₁ и X ₁	-0,13	+	Y(x)=-4,65x-456,2	a + в +	Y(x)=54,86+6,64·10 ¹⁰ x ^{-3,5} (R=0,59)
Y ₂ и X ₁	0,25	+	Y(x)=8,77x-2143,5	a + в +	Y(x)=70,75+6,55·10 ⁷ x ⁻⁴ (R=1)
Y ₃ и X ₁	0,19	+	Y(x)=3,73x-78,93	a + в +	Y(x)=14680-12250x ^{0,02} (R=0,23)
Y ₁ и X ₂	-0,26	+	Y(x)=0,33x+70,3	a + в +	Y(x)=653,6-7,34·10 ⁸ x ^{-2,5} (R=0,69)
Y ₂ и X ₂	0,61	+	Y(x)=0,58x-69,92	a + в +	Y(x)=1944-188,9logx (R=0,29)
Y ₃ и X ₂	0,22	+	Y(x)=0,22x+110,5	a + в +	Y(x)=6780x ^{-0,51} ·e ^{0,0003x} (R=0,68)

Таблица 5.9

**Результаты корреляционно-регрессионного анализа
(неперегоревшая порода)**

Зависимость	Коэффициент корреляции, R	Проверка статистической значимости R ($H_0 = t_{\phi} < t_{теор}$)	Уравнение линейной регрессии	Проверка гипотезы H_0 $t_{\phi} < t_{теор}$	Регрессионная зависимость с максимальным корреляционным отношением, которое определено с помощью компьютерной программы «FACTOR»
Y ₁ и X ₁ (непер.)	-0,54	-	Y(x)=-0,09x+211,8	a + в -	Y(x)=38,25+2,64·10 ¹³ x ⁻⁴ (R=0,9)
Y ₂ и X ₁ (непер.)	0,92	-	Y(x)=0,79x+326,6	a - в +	Y(x)=-218,4+1,12x+1,41·10 ⁸ /x ² (R=0,99)
Y ₁ и X ₂ (непер.)	-0,30	+	Y(x)=-0,11x+22	a + в -	Y(x)=415,5-0,2x-72930000/x ² (R=0,33)
Y ₁ и X ₁ (пер.)	-0,54	-	Y(x)=-0,10x+35,94	a - в -	Y(x)=1,80+0,001x+304700/x ² (R=0,76)
Y ₂ и X ₁ (пер.)	0,94	-	Y(x)=0,84x+43,99	a - в +	Y(x)=10,5+0,96x+227300/x ² (R=0,99)
Y ₁ и X ₂ (пер.)	-0,41	+	Y(x)=-0,09x+34,5	a + в -	Y(x)=46,37-0,20x+0,00022x ² (R=0,44)

Ниже представлены математические модели данных эксперимента (табл. 5.10).

Таблица 5.10

**Зависимости концентраций окисного и суммы
закисного и окисного железа от Fe (II)**

<i>Неперегоревшая порода</i>	<i>Перегоревшая порода</i>
$Fe(III)=38,25+2,638 \cdot 10^{13} Fe(II)^{-4}$	$Fe(III)=1,802+0,001119Fe(II)+304700/Fe(II)^2$
$Fe_{\Sigma}=-218,4+1,118Fe(II)+1,412 \cdot 10^8/Fe(II)^2$	$Fe_{\Sigma}=10,49+0,9583Fe(II)+227300/Fe(II)^2$
$Fe(III)=415,5-0,2Fe_{\Sigma}-72930000/Fe^2$	$Fe(III)=46,37-0,1982Fe_{\Sigma}+0,00022Fe^2$

На основании вышеизложенного можно сделать следующий вывод. Добавление к измельченной отвальной породе в анаэробных условиях органического субстрата в виде раствора глюкозы с концентрацией 20 г/л приводит к процессу гидроморфизма, выражающемуся в уменьшении окисного и увеличению закисного железа. Это свидетельствует о возможности получения железа из отвальной породы угольных шахт путем восстановления его в анаэробных условиях.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УРАНА ИЗ ОТВАЛЬНОЙ ПОРОДЫ УГОЛЬНЫХ ШАХТ

6.1. Механизм накопления урана в пиритовых пластах осадочных пород

Общеизвестным является факт, что угли и вмещающие их породы содержат высокие концентрации урана [149]. И наиболее богаты им те, которые содержат сульфидную серу в виде пирита. Именно к таким относятся угли и сланцы Донбасса. В табл. 6.1 представлены данные по концентрации в углях общей серы. На долю органической серы приходится от 0,3 до 1,2%, сульфатной – от 0,1 до 0,2%. Резкие колебания в концентрации общей происходят за счет сульфидной, то есть за счет пирита [150].

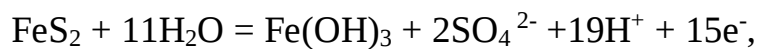
Таблица 6.1

Содержание серы в углях Донбасса

Угленосный район	Содержание серы в углях по маркам ($S_{\text{об}}$), %							
	Д	Г	Ж	К	Ос	Т	ПА	А
Лисичанский	3,8	-	-	-	-	-	-	-
Алмазно-Марьевский	-	4	3,3	2,9	3	3	-	-
Луганский	-	3,7	2,8	1,6	2,1	-	-	-
Краснодонский	-	3,4	3	2,5	2,4	2,4	2,4	3,4
Боково-Хрустальский	-	-	-	-	-	-	-	2
Должанско-Ровенецкий	-	-	-	-	-	-	-	1,8

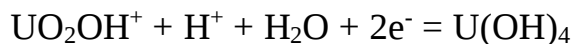
Учеными установлено, что накопление урана, находящегося в настоящее время в отвальной породе, происходило в восстановительных условиях глубинных осадочных пород (геохимические концентрации типа В₃). Уран осаждался здесь из инфильтрующихся вод с помощью пирита [149]. Вступая во взаимодействие с компонентами инфильтрующихся вод, пирит сначала восстанавливал растворенный свободный кислород, а затем, растворяясь (хотя и в ничтожно малой степени), служил источником ионов HS^- и S^{2-} . При этих процессах происходило значительное понижение окислительно-восстановительного потенциала растворов от +600 – +250 мВ до -100 - 200 мВ.

Окисление сульфидов сопровождалось гидролизом и повышением кислотности растворов, которая оказывала свое действие на окислительно-восстановительные равновесия согласно уравнению:



$$Eh = +0,412 + 0,008 \lg[\text{SO}_4^{2-}] - 0,076\text{pH} \quad [149].$$

На рис. 6.1 показан график зависимости pH-Eh для пирита, рассчитанный по этому уравнению [149]. Там же нанесено семейство графиков равновесия между ураном в растворе и твердой фазой $\text{U}(\text{OH})_4$ при условии отсутствия комплексообразования для различных концентраций урана согласно уравнению:



$$Eh = 0,334 + 0,03 \lg[\text{UO}_2\text{OH}^+] - 0,03\text{pH}.$$

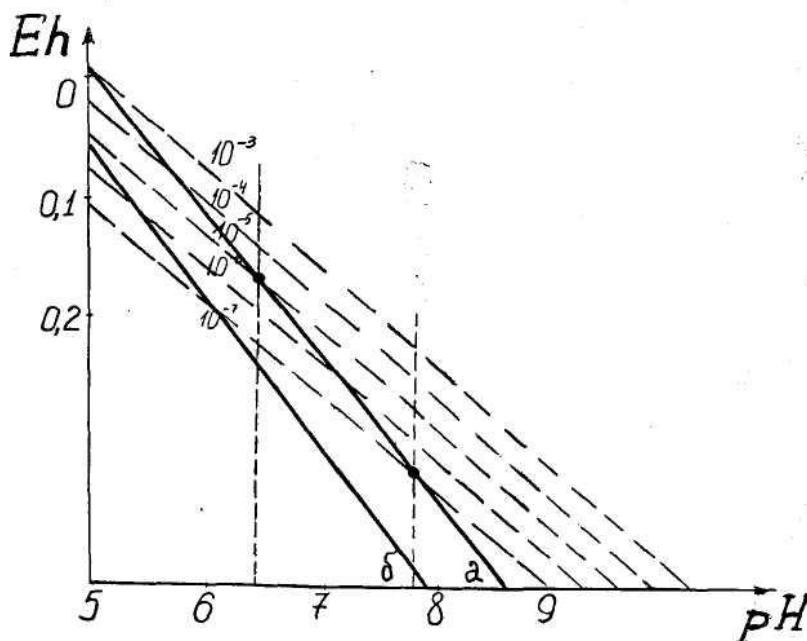


Рис. 6.1. Семейство графиков равновесия $\text{UO}_2\text{OH}^+ - \text{U}(\text{OH})_4$ в координатах pH - Eh для различных концентраций урана: а - график потенциалов пирита; б - график потенциалов H_2S ($\text{H}_2\text{S}/\Sigma\text{S}_4^{2-} = 10^{-2}$).

Пересечение графиков этого семейства с кривой пирита показывает условия восстановления урана этим минералом. При концентрации урана 10^{-3} г/л и выше восстановление урана происходило во всем интервале pH больше 5. При концентрации урана 10^{-5} г/л восстановление его пиритом происходило только при pH выше 6,25, а при 10^{-7} г/л – выше 7,5 [149].

Иначе говоря, отрезки кривых, лежащие ниже кривой пирита, характеризуют присутствие шестивалентного урана в равновесии с пиритом; отрезки, лежащие выше линии пирита, характеризуют область неустойчивости шестивалентного урана, причем в процессе восстановления концентрация его в растворе будет понижаться до пересечения с линией пирита.

Таким образом, воды, имеющие повышенную концентрацию урана, при попадании в пиритоносный пласт осадочных пород осаждали часть мигрирующего урана. При этом концентрация урана в растворе понижалась до величины, определяемой кислотностью раствора: при $\text{pH} = 7-7,5$ концентрация урана падала до $10^{-6} - 10^{-7}$ г/л [149].

Отсюда ясно, что важную роль в процессе накопления урана в карбоне играла сульфидная сера, то есть пирит.

6.2. Химическое преобразование урана в отвалах угольных шахт и формирование на прилегающей территории геохимических аномалий с его участием

Что же происходит с ураном, накопленным глубинными сульфидсодержащими осадочными породами на поверхности земли, в отвалах?

Механизм химического преобразования накопленного глубинными осадочными породами урана на поверхности земли, то есть в отвалах угольных шахт таков. При выветривании сульфидсодержащих пород, которое сопровождается повышением температуры, серная кислота, образующаяся при окислении пирита, переводит первичные урановые минералы в подвижную форму, то есть в раствор. При этом они переходят в раствор в виде сульфатов четырех и шестивалентного урана. $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ в присутствии сульфата окисного железа в кислой среде немедленно окисляется до шестивалентного: $\text{U}^{4+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{U}^{6+} + 2\text{Fe}^{2+}$ или, если эту же реакцию изобразить в виде солей: $\text{UO}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ [149].

На угольных шахтах и обогатительных фабриках порода складировается в отвалы разных типов: рельсовые терриконики, канатные отвалы, автомобильные и железнодорожные отвалы; отвалы, образуемые ленточными конвейерами, и гидроотвалы.

В настоящее время 74,3% шахтных отвалов Донбасса представлены рельсовыми террикониками с отсыпкой породы в форме конуса высотой до 50 - 100 и более метров, и каждый из них занимает площадь от 2 до 10 га.

А.И. Перельман [151] выделил четыре основных вида миграции химических элементов: механическую; физико-химическую; биогенную; техногенную.

Механическая миграция (механогенез) подразумевает механическое перемещение химических элементов без изменения форм их нахождения. Физико-химическая миграция включает миграцию и сопровождающие ее химические реакции для таких форм нахождения химических элементов, как водные растворы, газовые смеси. Биогенная миграция объединяет всю миграцию химических элементов, связанную с жизнедеятельностью организмов (растительных и животных). Техногенная миграция химических элементов вызвана деятельностью людей.

Техногенная миграция химических элементов с террикоников может быть классифицирована так же, как механическая, физико-химическая и биогенная.

К механической миграции химических элементов можно отнести в силу специфических геоморфологических особенностей конических шахтных отвалов (крутые склоны, способствующие смыву породы); к физико-химической – потому что, порода, смываемая в результате водной эрозии, подвергается растворению, обменным реакциям, гидролизу, десорбции; к биогенной – потому, что химические элементы, мигрирующие с террикоников на прилегающую территорию, поглощаются растениями, произрастающими на этой территории.

Полученные нами данные механической миграции (по смыву породы) с отвалов представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Показатели механической миграции породы со склонов различной экспозиции изучаемых отвалов в результате водной эрозии

Экспозиция склона	Площадь склона, га	Смыв с единицы площади, м ³ /м ²	Смыв со склона, м ³
Терриконик шахты "Северная" ГХК «Краснодонуголь»			
Северная	0,90	0,021	189
Западная	1,09	0,01	109
Восточная	0,65	0,097	631
Терриконик шахты "2-2 БИС" ГХК «Антрацитуголь»			
Северная	0,94	0,004	38
Южная	0,94	0,07	66
Западная	0,94	0,034	320
Восточная	0,003	0,003	57
Терриконик шахты "Черноморка" ГХК «Лисичанскуголь»			
Северная	0,43	0,09	389
Южная	0,43	0,27	1168
Западная	0,55	0,048	266
Восточная	0,77	0,18	1395

Как показывает табл.6.2, многолетний вынос породы с терриконов в результате водной эрозии достигает катастрофических размеров - до 0,27 м³/м² или 2700 м³/га.

Смываемая порода подвергается процессам растворения, гидролиза, адсорбции и др.

На стыке сернокислых миграционных потоков с естественными почвами, представленными черноземами обыкновенными с нейтральной или

слабощелочной реакцией среды, образуются щелочные барьеры. В результате повышения pH на щелочном барьере осаждаются многие элементы (рис. 6.2).

Известным научным фактом является то, что уран (элемент с порядковым номером 92), а также все химические элементы периодической системы Менделеева, начиная с полония (порядковый номер 84) и более тяжелые, способны к миграции в кислой и сильнокислой среде и прекращают миграцию в нейтральной и щелочной среде.

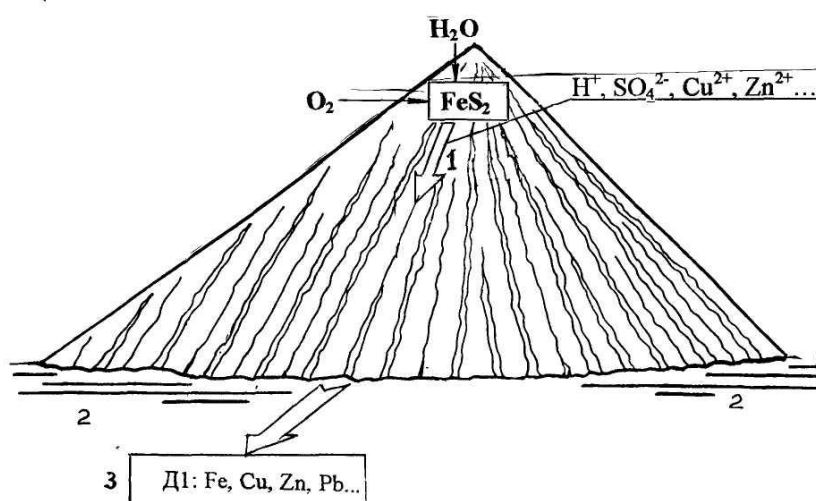


Рис. 6.2. Аномалия типа Д1 у подножия терриконика:

- 1 - сернокислый раствор; 2 - черноземы;
3 - щелочной барьер (Д).

Известно, что на щелочных барьерах, в качестве которых в нашем случае выступают степные почвы, осаждаются: Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, Tr, Cr, P, As, U [152]. Как мы видим, в этом списке находятся уран и его потомок – радий.

6.3. Исследование радиоактивности отвалов угольных шахт

В предыдущем подразделе описано физическое перемещение радиоактивных элементов с миграционными водными потоками с поверхности эродирующих отвалов угольных шахт. Здесь уран и радий рассматриваются как химические элементы. Когда же речь идет о радиоактивности этих элементов, то рассматривают испускающие ими лучи, то есть ионизирующее действие излучения.

Из исследований Марии Склодовской-Кюри известно, что минералы, не содержащие уран или торий, не активны, содержащие – радиоактивны. Отвальная порода угольных шахт Донбасса содержит уран, соответственно она радиоактивна. Его содержание меняется в зависимости от литологического состава пород и колеблется в пределах от 2 до $2,6 \cdot 10^{-4}\%$ [149]. Казалось бы, не так уж много урана в терриконах. Но достаточно вспомнить, что излучения радия, потомка урана, в 2000000 раз сильнее, чем излучение урана, и что уран в отвальной породе не один, а все радиоактивные элементы образуют семейства (радий – потомок урана, полоний – потомок радия и т.д.).

Значительная часть естественной радиоактивности пород в отвалах связана с радиоизотопами (радионуклидами) тяжелых элементов с порядковыми номерами более 82, которые образуют три радиоактивных семейства – урана, актиния и тория. Эти семейства включают соответственно 17, 14 и 12 радиоактивных изотопов, распадающихся в основном с испусканием альфа-частиц (ядер гелия); некоторые из членов семейств относятся к бета- и гамма-излучателям [39].

Частицы радия каждую секунду выталкивают из самих себя атомы гелия и выбрасывают их в пространство с огромной силой. Остаток радия представляет собой атом эманации радия.

Общеизвестно, что механизм ядерных превращений такой [153]. Каждый радиоактивный элемент теряет половину своей массы в точно определенное, одно и то же время, которое называли периодом полураспада. Чтобы

уменьшиться наполовину, урану нужно несколько млрд лет, радю – 1600, эманации радия – четыре дня, а потомкам эманации – лишь несколько секунд.

Скорость распада радиоактивных веществ постоянна и равна

$$A = dN/dt = -\lambda N,$$

где A – активность (скорость распада, число распадов в единицу времени); t – время; N – число ядер; λ – радиоактивная постоянная, равная доле ядер, распадающихся в единицу времени.

Эта зависимость называется основным законом радиоактивного распада и может быть представлена также в виде

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t},$$

где N_t – количество ядер в произвольный момент времени t , N_0 – исходное количество ядер.

Время, за которое количество ядер радиоактивного вещества уменьшается вдвое, называется периодом полураспада ($T_{1/2}$). Радиоактивная постоянная связана с периодом полураспада соотношением

$$\lambda T_{1/2} = \ln 2 [153].$$

При распаде ^{226}Ra , ThX (^{224}Ra) и AcX (^{223}Ra) – в почвенный воздух поступают инертные и радиоактивные газы-эманации: радон (^{222}Rn), торон (^{220}Rn) и актинон (^{219}Rn). Из них ^{222}Rn имеет период полураспада 3,825 дня, торон и актинон – короткоживущие радиоэлементы. У торона период полураспада 54,5 с, у актинона – 3,92 с [154].

Ученые установили, что при радиоактивном распаде ^{222}Rn продукты его распада приобретают электрический заряд и, соответственно, способность присоединяться к аэрозольным частицам и с ними перемещаться и осаждаться. Это приводит к сдвигу равновесия между радоном и продуктами его распада.

Англичане Резерфорд и Соди установили, что радиоактивные элементы, даже когда они кажутся неизменными, находятся в состоянии самопроизвольного распада: чем быстрее процесс их превращения, тем больше

их активность.

Радиация земного происхождения определяется содержанием природных радионуклидов в том или ином участке земной коры. Среди радионуклидов природного происхождения наибольшее значение имеет калий-40 и радионуклиды, возникающие при распаде природного радиоактивного урана-238 и тория-232 [155].

На планете существует три изотопа калия: стабильные калий-39 (93,08%) и калий-41 (6,91%), и радиоактивный калий-40 (0,01%) с периодом полураспада около 1,3 млрд лет. Приведенные соотношения изотопов сохраняются везде, где присутствует калий, а он присутствует везде. Типичное содержание радиоактивного калия-40 в почвах планеты составляет от 20 до 1000 Бк в каждом килограмме почвы.

Радиоактивный уран-238 имеет период полураспада 4,47 миллиарда лет и является родоначальником целой серии радиоактивных элементов с различными периодами полураспада (рис. 6.3). В конце цепи радиоактивных превращений образуется стабильный свинец.

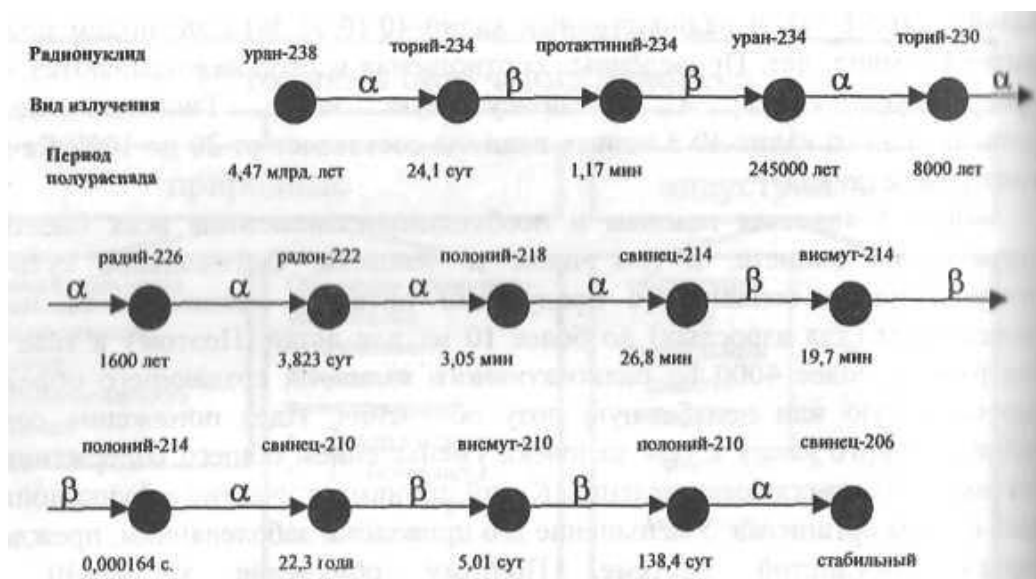


Рис. 6.3 Схема радиоактивного распада урана-238 [155]

В цепи урана-238 есть радиоактивный газ радон-222 с периодом полураспада 3,8 суток, а цепи распада тория-232 – радон 220 с периодом

полураспада 54,5 секунды. Именно этот радиоактивный природный газ является основным источником облучения населения планеты [155].

Большая часть населения планеты подвергается облучению в основном за счет источников излучения природного происхождения. Это относится и к нашей стране. Суммарная доза облучения населения Украины составляет 6 мЗв в год. Из этого количества неуправляемая доза (внутреннее бета-облучение, космическое облучение и природный гамма-фон) составляет 0,6 мЗв, управляемая – 5,4 мЗв в год. Наибольший вклад в управляемую часть дозы вносит радон-222 -64% и радон-220 – «торон» (продукт распада тория-232) – 19% [155].

Как же обстоят дела с содержанием радона в атмосферном воздухе, почвах и водных объектах Донбасса?

По результатам исследований, проведенных в Луганской области, выбросы вентиляционной системы одной угольной шахты составляют в среднем 1,431ТБк радона-222 в год и 67-164ГБк его дочерних продуктов распада. В Донбассе эксплуатируется 95 шахт, и их среднегодовые выбросы радона-222 могут быть оценены в 136ТБк, а максимальные – в 232ТБк. Для сравнения: суммарный выброс радона-222 урановыми шахтами Украины в 1998 году составил 49,8ТБк (Смолинской – 21,4, Ингульской – 28,4). Т.е., суммарная активность выбросов радона-222 в атмосферный воздух угольных шахт Донбасса превышает активность аналогичных выбросов двух украинских урановых шахт более чем в 2,7 раза [156].

Что касается радиоактивности почв, то в Луганской области объемная активность радона в почвенном воздухе достигает 167000Бк-м³, а на отдельных участках даже фоновые ее значения составляют 50000Бк-м³.

На территории Луганской области часто встречаются подземные воды с повышенным содержанием радона, удельная активность радона-222 в них может достигать 2528Бк-м³, но чаще всего она составляет 185-377Бк-м³ [156].

Таким образом Донбасс относится к радоноопасным территориям Украины и связано это с добычей угля и наличием шахт.

Нами проведены исследования радиоактивности терриконов двух угленосных районов: Луганского и Лисичанского.

По полученным данным экспозиционная доза гамма-излучения породы двух прилегающих друг к другу отвалов шахты пос. Сутоган Луганской области колеблется в пределах 17 - 33 мкР/ч, плотность потока бета-частиц в пределах 334 - 501 (с*м²)⁻¹, удельная активность $A \cdot 10^8$ от 7 до 10 Ки/кг. Более полно эти данные представлены в виде табл. 6.3.

Таблица 6.3

Данные замеров радиоактивности отвалов п. Сутоган

Место замера	Гамма-излучение, мкР/час	Поток бета-частиц, (с*м ²) ⁻¹	Удельная активность $A \cdot 10^8$, Ки/кг
Подножие отвалов	18	167	9,0
Плоская вершина (на поверхности)	30	334	7,0
Плоская вершина (на глубине 50 см)	30	334	10,0
Горящий участок на склоне	18	501	6,2

В табл. 6.3 представлены полученные нами данные по γ -излучению и плотности потока β -частиц отвалов угольных шахт Лисичанского угленосного района.

Согласно данным табл. 6.4 интенсивность гамма-излучения на отвалах колеблется во времени от 5 до 40 мкР/час. Наиболее характерным интервалом значений является 11-25 мкР/час. Поток бета-частиц на разных отвалах варьирует от 0 до 7 в зависимости от экспозиции склона. В среднем по отвалам он изменялся от 0,35 до 5,5.

Таблица 6.4

**Данные замеров радиоактивности на поверхности отвалов
ГХК "Лисичанскуголь"**

Объект	Интервал	Место замера			
		северный склон	южный склон	западный склон	восточный склон
Объект	гамма-излучение, мкР/час				
	6-10				3
	11-15	5	10	11	8
	16-20	22	19	16	1
	21-25	7	15	5	
	26-30	1	3	2	
	поток бета-частиц				
	1-5		10		
	6-10	1	14	32	6
	11-15	20	20	16	18
	16-20	9	19	36	11
	21-25	7	4		
Отвал №1 шахты Черноморка	гамма-излучение, мкР/час				
	6-10	4	14	33	9
	11-15	31	28	40	10
	16-20	32	55	41	14
	21-25	13	26	16	
	26-30		6	12	
	31-35			6	
	поток бета-частиц				
	6-10	14	19	20	9
	11-15	23	41	27	19
	16-20	13	21	9	16
	21-25	1	8	1	1
Плоский отвал шахты им. М.Л. Рухимовича	гамма-излучение, мкР/час				
	6-10		4*	3	10
	11-15	15	29*	17	43
	16-20	51	5*	25	34
	21-25	43		5	22
	26-30	18		1	2
	31-35	4			
	поток бета-частиц				
	6-10	14	9*	15	4
	11-15	8	15*	26	25
	16-20	22	10*	17	32
	21-25	18		8	21
	26-30	6			11

Примечание: *- данные замеров радиоактивности на плоской вершине.

6.4. Влияние окислительно-восстановительной обстановки на радиоактивность

По утверждениям известных физиков-классиков, на интенсивность радиоактивного излучения не влияет ни состояние химических соединений урана, ни температура, ни другие показатели. Однако в последнее время учеными доказано, что процесс перехода $U^{4+} \rightarrow U^{6+}$ в присутствии кислорода сопровождается радиоактивным распадом.

На примере терриконов это четко видно. Радиоактивность свежееотсыпанных в отвалы пород значительно ниже, чем пород, подвергшихся процессу окисления. Что же происходит с ураном, накопленным глубинными сульфидсодержащими осадочными породами на поверхности земли, в отвалах и может это как-то влиять на радиоактивность?

В ненарушенных горных породах в каждом радиоактивном семействе наблюдается состояние радиоактивного равновесия, при котором количество радиоактивности каждого члена данного семейства одинаково. Можно предположить, что в отвалах радиоактивное равновесие нарушается вследствие разной миграционной подвижности различных элементов, образующих радиоактивные семейства.

При выветривании сульфидсодержащих пород, которое сопровождается повышением температуры, серная кислота, образующаяся при окислении пирита, переводит первичные урановые минералы в подвижную форму, то есть в раствор. При этом они переходят в раствор в виде сульфатов четырех- и шестивалентного урана. $U(SO_4)_2$ в присутствии сульфата окисного железа в кислой среде немедленно окисляется до шестивалентного: $U^{4+} + 2Fe^{3+} \rightarrow U^{6+} + 2Fe^{2+}$ или, если эту же реакцию изобразить в виде солей: $UO_2SO_4 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$ [149].

И, по нашему мнению, фактически нарушается радиоактивное равновесие, то есть имеется связь между излучением и окислительно-восстановительной обстановкой.

Нами на примере радиоактивных изотопов угля выполнен анализ их миграционной подвижности и предложена классификация. В табл.6.5 даны изотопы элементов, которые входят в состав угля, их период полураспада, картль и коэффициент подвижности в водной среде.

Согласно табл. 6.5, разделение радиоактивных элементов по картлю позволило выделить 3 группы. Первая представлена элементами, которые способны мигрировать в водной среде в виде простых катионов. К III группе отнесены элементы, входящие в состав комплексных соединений и способные мигрировать только после разрушения этих соединений. Такие процессы в углях происходят в результате окисления пирита, сопровождающегося горением и высокой температурой. Вторая группа элементов характеризуется изменением диапазона валентности, картля и соответственным различием поведения в миграционных потоках.

Интенсивность миграции радиоактивных элементов в водных растворах не одинакова. Коэффициент водной миграции, который является количественной характеристикой этого процесса, позволил распределить элементы на две группы (I и II). К первой отнесены изотопы с интенсивностью миграции $0, n - n$, ко второй - с интенсивностью $0, n - 0, 0n$.

Средняя группа миграционной подвижности радиоактивных элементов, также приведенная в табл. 6.5, рассчитывалась по двум показателям: ионному потенциалу Картледжа и коэффициенту водной миграции.

Ниже представлена характеристика средней группы миграционной подвижности радиоактивных элементов:

1 - элементы, мигрирующие в любых условиях в виде простых водорастворимых катионов с интенсивностью миграции $0, n - n$;

1a - элементы, мигрирующие в любых условиях в виде простых водорастворимых катионов с интенсивностью миграции $0, n - 0, 0n$;

2 - элементы, миграционная способность которых зависит от их валентности, с интенсивностью миграции $0, n - n$;

2а - элементы, миграционная способность которых зависит от их валентности, с интенсивностью миграции 0,н - 0,0 н;

3 - элементы, образующие сложные комплексные ионы, плохорастворимые гидролизированные соединения с интенсивностью миграции 0,н - н;

3а - элементы, образующие сложные комплексные ионы, плохорастворимые гидролизированные соединения с интенсивностью миграции 0,н - 0,0н.

Таблица 6.5

Оценка миграционной подвижности радиоактивных элементов

Элементы	Радиоактивные изотопы	Период полураспада, лет	Картли	Группа по картлю	Коэффициент водной миграции	Группа по коэффициенту	Средняя группа
U	U-235 U-238	7*10 ⁸ 4,5*10 ⁹	3,85; 5,77	Ш	0,н-н	1	3
Hg	Hg-196	10 ¹⁴	1,79	1	0,н-н	1	1
Pb	Pb-205	4,5*10 ¹⁰	1,52	1	0,н-н	1	1
V	V-50	4*10 ¹⁴	2,8; 4,6; 6,6; 12,5	Ш	0,н-н	1	3
W	W-184	2,5*10 ¹⁷	5,88; 9,23	Ш	0,н-0,0н	П	3а
Cr	Cr-54	6*10 ¹⁵	2,41; 4,7; 17,1	П	0,н-0,0н	П	2а
Bi	Bi-208	3,7*10 ⁵	1,41; 2,5; 6,76	П	0,н-н	1	2
Nb	Nb-94	1,8*10 ⁴	5,8; 7,25	Ш	0,н-0,0н	П	3а
Mo	Mo-63	3*10 ³	5,88; 9,23	Ш	0,н-н	1	3
Sn	Sn-74	1,5*10 ¹⁷	1,96; 5,41	П	0,н-н	1	2
Zr	Zr-93	1,5*10 ⁶	4,6	Ш	0,н-0,0н	П	3а
La	La-137	6*10 ⁴	2,46	1	0,н-0,0н	П	1а
Zn	Zn-64	8*10 ¹⁵	2,41	1	0,н-н	1	1

Нами сделана попытка оценить миграционную подвижность радиоактивных элементов, входящих в состав отвальной породы. Однако эта

оценка весьма условна. Поднятый вопрос требует дальнейшего более глубокого и всестороннего изучения.

6.5. Получение урана из отвальной породы

Получение урана из отвальной породы необходимо начинать с определения геохимической фракции отвальных пород, с которыми связаны радионуклиды. Различают следующие основные геохимические фракции – обменная, карбонатная, восстанавливаемая, окисляемая, сульфидная и труднорастворимый остаток. Определение этих фракций можно провести, используя методы Тессьера и Смита, табл. 6.6 [153].

Таблица 6.6

Методы определения фракционирования радионуклидов [153].

Фракция	Реагент	Температура, °С	Время, ч
<i>Метод Смита</i>			
Обменная	0,4 М $MgCl_2$, pH 4,5	комнатная	1
Карбонаты	0,5 V NH_4Ac , (HAc)	комнатная	2
Восстанавливаемая	0,1 М NH_2OH HCl в 25% HAc, pH 2	70	6
Окисляемая	30% H_2O_2 в 0,02 М HNO_3	50	4
Сульфидная	4,0 М HNO_3	90	4
Остаток	Сплавление с KF/ пиросульфатом или вскрытие HF	900-1000	
<i>Метод Тессьера</i>			
Обменная	0,4 М $MgCl_2$, pH 4,5	комнатная	1
Оксиды	0,4 М NH_2OH HCl в 25% HAc, pH 2 (HNO_3)	комнатная	5
Окисляемая	30% H_2O_2 в 0,02 М HNO_3	комнатная	5
Остаток	Сплавление с KF/ пиросульфатом или вскрытие HF	900-1000	

Исходя из материала предыдущих подразделов можно сделать вывод о четкой связи между ураном и пиритом в отвальной породе, то есть о присутствии части радионуклидов в сульфидной и окисляемой геохимических фракциях. Это позволяет предположить, что получение урана из отвальной породы может базироваться на свойствах пирита. Какие же это свойства?

Первое свойство. Пирит, содержащийся в отвалах угольных шахт, хорошо флотируется. Именно на этом свойстве основаны наши предложения по получению из отвальной породы угольных шахт висмута, галлия, германия. Процесс флотации отвальной породы выполняется во флотационной пульпе (в смешанной водной минеральной суспензии), в которую вводятся пузырьки воздуха. Частицы сульфидов прилипают к воздушным пузырькам и всплывают на поверхность пульпы, образуя пенный слой, который непрерывно снимается. Так как в отвальной породе имеются и первичные урановые минералы, и сульфаты четырех и шестивалентного урана, то необходимо проанализировать поведение при флотации каждого из этих соединений исходя из их химических свойств. По нашему мнению, частички настурана (оксида урана) и сульфаты урана останутся в объеме пульпы. Это обусловлено различной полярностью (мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия каждой фазы). Сульфиды имеют маленькую, а оксиды и сульфаты большую полярность.

Это говорит о том, что имеется возможность объединения процессов получения висмута, галлия, германия из отвальной породы с помощью флотации с отделением радиоактивных элементов. Висмут, галлий и германий при флотации окажутся в концентрате, а частички настурана и сульфаты урана – в объеме пульпы.

Однако здесь необходимо учитывать некоторые особенности химических элементов:

а) так как висмут очень близок по химическим свойствам с полонием, потомком радия, то необходимо выяснить нет ли изоморфного замещения висмута полонием и при его наличии осуществить разделение $Ві$ и $Ро$ с помощью дитизоната меди, константа устойчивости которого (по Иванчеву),

занимает промежуточное положение между константами устойчивости комплексов висмута и полония [153];

б) известно, что галлий имеет близкие химические свойства с алюминием и очень часто наблюдается их взаимное изоморфное замещение в кристаллических решетках. Отсюда следует, если замещен галлий алюминием, то в концентрате окажется алюминий. Алюминий же относится к тем химическим элементам, которые могут получить искусственную радиоактивность, то есть если алюминий отвальной породы подвергся облучению, то он превратился в новый радиоактивный изотоп, который сам стал источником излучения.

Второе свойство. Соединения U^{6+} хорошо растворимы в воде. Именно это свойство используется в промышленности для биохимического выщелачивания урана из ураноносных пород.

В условиях отвалов угольных шахт естественным путем (вследствие окисления пирита) образуются соединения шестивалентного урана. Это является свидетельством возможности получения урана из отвальной породы методом биохимического выщелачивания.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать такие выводы.

1. Накопление урана, находящегося в настоящее время в терриконах, происходило в восстановительных условиях глубинных осадочных пород (геохимические концентрации типа B_3). Уран осаждался здесь из инфильтрующихся вод с помощью пирита.

2. Уран, содержащийся в отвальной породе вследствие окисления пирита переходит в шестивалентную форму. Геохимический переход урана из U^{4+} в U^{6+} приводит к нарушению векового радиоактивного равновесия в рядах и сопровождается повышением радиоактивности отвальной породы.

3. Часть радионуклидов отвальной породы связана с окисляемой и сульфидной геохимическими фракциями, определение которых можно провести методами Смита и Тессьера.

4. Для получения урана из сульфидсодержащей отвальной породы в силу хорошей флотуемости сульфидов можно использовать метод флотации.

5. В условиях отвалов угольных шахт естественным путем (вследствие окисления пирита) образуются хорошо растворимые в воде соединения U^{6+} . Это является свидетельством возможности получения урана из отвальной породы методом биохимического выщелачивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кононов И.Ф. Кризис и самоорганизация: Шахтерские города Донбасса в период реструктуризации угольной промышленности: социальное и экологическое изменение: Монография / И.Ф. Кононов, Н.Б. Кононова, В.А. Денщик. – Луганск: Альма-матер, 2001. – 144 с.
2. Кривогузова А.В. Комплексное влияние экологических и экономических факторов на развитие угольных регионов Украины. Причины и следствия / А.В. Кривогузова // Материалы научно-практической конференции [«Экономические, экологические и социальные проблемы угольных регионов СНГ»], (Краснодон, 18-19 мая, 2007). – С. 43-46.
3. Ивашин В.М. Этапы становления и развития шахтного фонда угольной промышленности Украины в XX и XXI вв. / В.М. Ивашин // Уголь Украины. – 2008. – № 10. – С. 23-27.
4. Амоша А.И. Особенности и ориентиры развития угледобычи в Украине. Некоторые параллели с российским опытом / А.И. Амоша, А.И. Кабанов, Л.Л. Стариченко // Уголь Украины. – 2005. – №10. – С. 3-10.
5. Амоша А.И. Об инвестиционном обеспечении угледобычи в Украине / А.И. Амоша, Л.Л. Стариченко // Уголь Украины. – 2008. – №7. – С. 3-6.
6. Миронов Л.Ф. Об экологических проблемах при закрытии шахт и путях их решений / Л.Ф. Миронов, А.В. Ткачук, М.В. Бабаев, Е.П. Котелевец // Уголь Украины. – 2000. – № 6. – С. 39-42.
7. Домская А.С. Анализ воздействия процессов углереструктуризации на изменение экологической ситуации малых городов Донбасса / А.С. Домская, Н.Г. Матвеева // Екологія. Збірник наукових праць Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – Луганськ: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2007. – № 1(4). – С. 49-55.
8. Ресурси геологічного середовища і екологічна безпека техноприродних геосистем: Монографія / за ред. Г.І. Рудька. – К.: ЗАТ „НІЧЛАВА”, 2006. – 480 с.
9. Сургай М.С. Вугільна промисловість та навколишнє природне середовище – основні аспекти взаємовідношень / М.С. Сургай, В.А. Куліш, Ю.С. Кузін // Уголь Украины. – 2008. – № 10. – С. 35-41.
10. Шпак Т.В. Проблема отходов угледобывающего комплекса / Т.В. Шпак, Б.Т. Харьковский, Ю.И. Шеховцов // Экология. Сборник научных трудов. – Луганск: изд-во ВНУ, 2002. – № 2. – С. 40-45.

11. Копылов В.А. Глобальные проблемы и экология угледобывающих регионов Украины / В.А. Копылов, Л.Е. Хлапенков, В.М. Ивагин, Ю.В. Ивагин и др. // Уголь Украины. – 2002. – № 12. – С. 34-39.
12. Бакланов В.И. Защитно-декоративное озеленение терриконигов Донбасса / В.И. Бакланов, А.А. Подкопаев // Уголь Украины. – 1985. – №5. – С. 34-36.
13. Річний звіт про стан навколишнього природного середовища в Луганській області у 2000 році. За матеріалами доповіді про стан навколишнього природного середовища в Луганській області у 2000 році / під редакцією Кошеля В.М. – Донецьк: УкрНТЕК, 2001. – 124 с.
14. Земля тривоги нашої. За матеріалами доповіді про стан навколишнього природного середовища в Донецькій області у 2005 році / під ред. С.В. Третьякова. – Донецьк, 2006. – 108 с.
15. Писковой М.А. Некоторые вопросы рационального природопользования и ресурсосбережения в угольной отрасли Донбасса / М.А. Писковой, С.А. Пелипенко, А.М. Назаренко, И.С. Руев // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів / Збір. доповідей I Міжнародної наукової конференції аспірантів та студентів. Т.1. – Донецьк: ДонНТУ, 2002. – С. 233-236.
16. Беседа Н.И. Состояние окружающей среды в Донбассе и предложения по ее охране / Н.И. Беседа, П.И. Яковенко, О.И. Бент // Уголь Украины. – 1996. – № 3. – С. 22-25.
17. Красавин А.П. Защита окружающей среды в угольной промышленности. – М.: Недра, 1991. – 219 с.
18. Проскурня Ю.А. Мінералогія відвалів вугільних шахт Донбасу (на прикладі Донецько-Макіївського промислового району): автореф. дис. канд. геолог. наук: спец. 04.00.20 / Ю.А. Проскурня // Крив. техн. університет. – Кривий Ріг, 2000. – 19 с.
19. Зборщик М. П. Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений / М.П. Зборщик, В.В. Осокин. – Донецк: ДонГТУ, 1996. – 178 с.
20. Зборщик М. П. Предотвращение самовозгорания горных пород / М.П. Зборщик, В.В. Осокин. – К.: Техника, 1990. – 176 с.
21. Martin J. Haigh. Erosion Control: Principles and Some Technical Options // Reclaimed Land, Erosion Control, Soils and Ecology. – Edition of World Association of Soil and Water Conservation. – A.A. Balkema / Rotterdam / Brookfield. – 2000. – P. 91-92.
22. Зубова Л.Г. Воздействие горнодобывающей промышленности на естественный ландшафт Донбасса / Л.Г. Зубова, В.А. Гречка, В.Ю. Матюшенко // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 4. – С. 63-66.
23. Рудаков Д.В. Моделирование миграции фитотоксичных компонентов в верхнем слое отвалов шахтных пород / Д.В. Рудаков, И.А. Садовенко, П.Н. Петриченко // Науковий вісник НГАУ, 2001. – № 5. – С. 134-135.
24. Зборщик М.П. Горение пород угольных месторождений и их тушение / М.П. Зборщик, В.В. Осокин – Донецк: Дон НГУ, 2000. – 180 с.

25. Лебедев Н.В. Взаимодействие физико-химических и тепловых процессов при окислении, самонагревании и самовозгорании углей и складированных отходов угледобычи / Н.В. Лебедев // Вісті Донецького гірничого інституту: Всеукраїнський науково-технічний журнал гірничого профілю – Донецьк: ДонНГУ, 2004. – №1. – С. 42-46.
26. Зборщик М.П. Биохимическая теория и малозатратные способы предупреждения и подавления самовозгорания углей и углисто-глинистых пород / М.П. Зборщик, В.В. Осокин, В.В. Стеблин // Збірник наукових праць – Кривий Ріг: Вісник КГУ, 2005. – № 8. – С. 22-25.
27. Панов Б.С. Неоминерализация горящих угольных отвалов Донбасса / Б.С. Панов, Ю.А. Проскурня, В.С. Мельников, Е.Е. Гречановская // Минералогический журнал. – 2000. – №4. – т.22. – С.37-46.
28. Майдуков Г.Л. Угольное производство как источник техногенного воздействия на земную атмосферу / Г.Л. Майдуков // Уголь Украины. – 2008. – №2. – С. 27-34.
29. Wiggering, H. Kerth, M. (Hrsg.). Bergehalden des Steinkohlebergbaus, Vieweg – Verlag, 1991.
30. Садовенко И.А. Моделирование процесса нейтрализации загрязнения грунтовых вод вблизи отвалов шахтных пород / И.А. Садовенко, Д.В. Рудаков, З.Н. Якубовская // Сборник научных трудов НГУ. – Днепропетровск, 2003. – №17. – т.2. – С. 487-491.
31. Панов Б.С. К геоэкологии Донецкого каменноугольного бассейна / Б.С. Панов, О.А. Шевченко, А.М. Дудик, С.Ю. Селяков // Известия ВУЗов, серия геология и разведка, 1998. – №5. – С.138-145.
32. Крайнов С.Р. Геохимические и экологические последствия изменения химического состава подземных вод под влиянием загрязняющих веществ / С.Р. Крайнов, Г.Ю. Фойгт, В.П. Закутин // Геохимия, 1991. – №2. – С.169-182.
33. Зубов А.Р. Воздействие отвалов угольных шахт Донбасса на агроценозы / А.Р. Зубов, Л.Г. Зубова, Е.А. Савельева // Сборник научных работ ЛНАУ. – Луганск: изд-во ЛНАУ, 2005. – Вып. №52(75). – С. 92-98.
34. Ковров А.С. Устранение кислотного стока с поверхностей породных отвалов / А.С. Ковров // Науковий вісник НГАУ, 2001. – № 5 – С. 138-140.
35. Смирный М.Ф. Воздействие промышленных отходов Донбасса на прилегающие территории / М.Ф. Смирный, Л.Г. Зубова, А.Р. Зубов, А.В. Омельченко // Экология. Сборник научных трудов – Луганск: изд-во ВЛУ, 2002. – № 2. – С. 45-48.
36. Харьковский Б.Т. Механизация рекультивации нарушенных земель / Б.Т. Харьковский, А.В. Омельченко // Экология. Сборник научных трудов – Луганск: изд-во ВЛУ, 2002. – № 2. – С. 124-126.
37. Ермаков В.Н. Насущные проблемы защиты природной среды при ликвидации шахт / В.Н. Ермаков, А.И. Спожакин // Сборник докладов научно-практической конференции [«Донбасс–2020. Охрана окружающей среды и экологическая безопасность»], Донецк, 2001. – Т.1. – С.25-27.
38. Евграшкина Г.П. Прогноз динамики солепереноса на шахтных отвалах Западного Донбасса / Г.П. Евграшкина // Матеріали науково-практичної

- конференції [«Екологічна безпека техногенно перевантажених регіонів та раціональне використання надр»]. – К.: Тов-во «Знання» України, 2001.– С. 64-66.
39. Зубова Л.Г. Оптимизация терриконовых ландшафтов: монография / Л.Г. Зубова, А.Р. Зубов, С.Г. Воробьев, С.И. Сиволап, А.В. Харламова, А.А. Зубов – Луганск:изд-во Вну им.В.Даля, 2010.- 208 с.
40. Зубова Л.Г. Закономерности выветривания отвальной породы терриконики Донбасса / Л.Г. Зубова, А.Н. Пахомов, А.В. Зинченко // Уголь Украины. – 2001. – №10. – С. 52-54.
41. Сердюк Я.Я. Изменения природной окружающей среды Западного Донбасса под влиянием горных работ / Я.Я. Сердюк, Н.В. Кушинов, С.А. Кравец // Науковий вісник НГАУ. – 2001. – № 5. – С. 134-135.
42. Куракова Л.И. Современные ландшафты и хозяйственная деятельность. – М.: Просвещение, 1983. – 156 с., ил.
43. Исаченко А.И. Ландшафты / А.И. Исаченко, А.А. Шлепников. – М.: Мысль, 1989. – 503 с.
44. Матвеева Н.Г. Возможность применения мирового опыта в переработке породы отвалов угледобывающей промышленности в угольных регионах Донбасса / Н.Г. Матвеева // Екологія. Збірник наукових праць Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – Луганськ: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2007. – № 1(4). – С. 71-75.
45. Горовая Н.А. Токсичность углей шахтных полей Северного Донбасса / Н.А. Горовая, А.Ф. Горовой // Уголь Украины. – 2001. – № 5. – С. 43-44.
46. Maurer, H. u Sill, F. Entsorgung feinkorniger Aufbereitungs-Kraftwerksruckstande durch Nachversetzen des Bruchhohlraumes/ Gluckauf 125, 1989 Nr.; S. 176-182.
47. Шпирт М.Я. Безотходная технология: Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых / Под ред. акад. Б.Н. Ласкорина. – М.: Недра, 1986. – 255 с.
48. Збірник інструкцій до правил безпеки у вугільних шахтах / М-во палива та енергетики України. – К.: Мінпаливенерго, 2003. – Т. 2. – 383 с. (Керівний нормативний документ).
49. Саранчук В.И. Борьба с горением породных отвалов – К.: Наукова думка, 1978. – 167 с.
50. Кроик А.А. Закономерности выщелачивания микроэлементов из твердых отходов в процессе выветривания / Сб. научн. трудов НГУ. – №23. – 2005. – С. 178-185.
51. Шапар А.Г. Формування екологічної мережі в гірничодобувних регіонах України / А.Г. Шапар, М.А. Ємець, О.О. Скрипник // Екологічний вісник. – 2003. – № 7-8. – С. 19-21.
52. Моторина Л.В. Промышленность и рекультивация земель / Л.В. Моторина, В.А. Овчинников – М: Мысль, 1975. – 240 с.
53. Друк В.Н. Біологічна рекультивація плоских відвалів і охорона водного басейну / В.Н. Друк, А.К. Чудовська, Е.А. Воробйов // Збірка доповідей VII Міжнародної наукової конференції аспірантів та студентів [«Охорона

- навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів»]. – Донецьк: ДонНГУ, 2008. – 15-17 квітня. – Т.1. – С. 231-232.
54. Агурова И.В. К вопросу изучения условий произрастания растений на отвалах угольных шахт Донбасса / И.В. Агурова, О.Н. Торохова // Мировые инновационные технологии восстановления нарушенных и загрязненных земель техногенных регионов: сборник материалов международной научно-практической конференции / Кемеровский ГСХИ. – Кемерово: ПГ КО «Кемеровский полиграфкомбинат», 2008. – С. 16-18.
55. Евграшкина Г.Е. Массоперенос на шахтных отвалах Западного Донбасса / Г.Е. Евграшкина // Науковий вісник НГАУ, 2001. – № 5. – С. 124-125.
56. Попа Ю.М. Екологічна ефективність захисно-декоративних лісових насаджень на відвалах вугільних шахт // Агроекологічний журнал. – Київ, 2006. – № 1. – С. 84-88.
57. Якубовская З.Н. Оптимизация процесса реабилитации участка кислотного загрязнения подземных вод путем закачивания нейтрализатора / З.Н. Якубовская // Вісник Дніпропетр. ун-ту [Механіка], 2002. – вип. 6. – т. 1. – С. 66-72.
58. Фененко В.І. Науково-практичні засади вибору технологій і механізації гірничотехнічної рекультивації земель з урахуванням сучасних вимог / В.І. Фененко // Матеріали міжнародної конференції „Форум гірників”, 2005. – 12-14 жовтня, – т. 4. – С. 167-176.
59. Черненко И.М. Пути реконструкции ландшафта и улучшение экологической среды в Донбассе / И.М. Черненко // Уголь Украины. – 1993. – № 11. – С. 31-33.
60. Булгаков Ю.Ф. Пути решения проблемы вредного воздействия породных отвалов на горнорабочих и окружающую среду / Ю.Ф. Булгаков, Я.В. Мельникова, А.Л. Ковера // Вісті Донецького гірничого інституту: Всеукраїнський науково-технічний журнал гірничого профілю. – Донецьк: ДонНГУ, 2003. – №2. – С. 31-34.
61. Пустовойтенко В.П. Проблеми впровадження автоматизованого мобільного комплексу для гасіння породних відвалів вугільних шахт і збагачувальних фабрик / В.П. Пустовойтенко, Ю.П. Жуков, С.О. Доценко // Екологічний вісник. – 2003. – № 3-4. – С. 18-19.
62. Кауфман Л.Л. Экологические аспекты подземной добычи угля (обзор зарубежной опыта) / Л.Л. Кауфман, Б.А. Лысиков // под общ. Ред. Л.Л. Кауфмана – Донецк: «Вебер», Донецкое отделение, 2008. – 285 с.
63. Шапарь А.Г. Новые технологические возможности внутреннего отвалообразования / А.Г. Шапарь, П.И. Копач, Л.В. Якубенко / Матеріали міжнародної конференції “Форум гірників”, 2005. – 12-14 жовтня. – т. 4. – С. 236-238.
64. Рациональное природопользование в горной промышленности / Под общ. Ред. проф. В.А. Харченко. – М.: изд-во МГГУ, 2000. – 442 с.
65. Дузь А.И. Охрана среды и использование отходов угольного производства / А.И. Дузь, Б.В. Пичугин, И.И. Дуденко. – Донецк: Донбасс, 1990. – 112 с.

66. Язев А.С. Утилизация отходов хозяйственной деятельности угольных предприятий / А.С. Язев // Уголь Украины. – №2. – 2007. – С. 34-35.
67. Панов Б.С. Новые виды минерального сырья Донбасса / Б.С. Панов, Ю.А. Проскурня // Наукові праці ДонНТУ: Серія «Гірничо-геологічна». Випуск 81 / Редкол.: Башков Є.О. (голова) та інш. – Донецьк, ДонНТУ, 2004. – С. 74-77.
68. Єфімов В.Г. Технологія утилізації твердих відходів вугледобичі / В.Г. Єфімов, М.К. Бондаренко, В.В. Кенарєв / Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів / Збір. доповідей I Міжнародної наук. конференції аспірантів та студентів. Т.1. – Донецьк: ДонНТУ, 2002. – С. 64-66.
69. Книгина Г.И. Строительные материалы из горелых пород. – М.: Стройиздат, 1984. – 44 с.
70. Schulz, D. Das Bergehaldekonzepht der Ruhrkohle AG, Gluckauf 125, Nr. ½, 1989, S. 84-88.
71. Бект О.И. Геолого-промышленная оценка техногенных образований в качестве строительного сырья / О.И. Бект, В.К. Яцун // Строительные материалы и конструкции. – 1991. – №10. – С. 24-25.
72. Спирин Ю.Л. Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды. Обзорная информация. Вып.2 «Использование зол. Шлаков ТЭС и отходов угледобычи и углепереработки в производстве строительных материалов / Ю.Л. Спирин, Ю.А. Алехин, С.В. Глушнев, Р. Ковач. – М.: ВНИИЭСМ, 1984. – 43 с.
73. Шардаков А.Н. Комплексное органоминеральное удобрение на основе углеотходов / А.Н. Шардаков, Н.Г. Горохова, С.А. Масалкина // Комплексные проблемы охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов в угольной промышленности. Сб. научн. трудов / под ред. А.П. Красавин. – Пермь: ВНИИОСуголь, 1986. – С. 133-142.
74. Колосова М.М. Органоминеральные удобрения на основе бурого угля / М.М. Колосова, Г.Г. Котова, В.И. Просянных // Агрохимический вестник. – 1999. – №4. – С. 13-14.
75. Шардаков А.Н. Агрофизические свойства углистых пород и их проявление при внесении в почву / А.Н. Шардаков, Н.Г. Горохова, Н.П. Мишланов, А.Н. Гончарова // Ускоренная рекультивация земель с использованием высокоэффективной биотехнологии. Сб. научн. трудов. – Пермь: ВНИИОСуголь, 1988. – С. 29-36.
76. Зверковский В.Н. Восстановление деструктивных почв Западного Донбасса / В.Н. Зверковский, Н.А. Поляченко, О.С. Фесенко // Тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції “Сучасний стан ґрунтового покриву України та шляхи забезпечення його сталого розвитку на початку 21-го століття”. – 2006. – С. 135-137.
77. Фатеев А.И. Фоновый уровень микроэлементов в грунтах Украины / А.И. Фатеев, Я.В. Пашенко, С.А. Балюк та ін. / Укр. академія аграрних наук – Харків: Націон. науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського», 2003. – 118 с.

78. Косачева Е.Н. Механизм воздействия тяжелых металлов на растительность / Е.Н. Косачева // Экология. Сборник научных трудов. – Луганск: ВНУ им. В.Даля, 2005. – №3 – С. 134-136.
79. Лукин С.В. Влияние уровня загрязнения почвы тяжелыми металлами на их накопление в зерновых культурах / С.В. Лукин // Зерновые культуры. – 1999. – №3. – С. 25-26.
80. Просяникова О.И. Тяжелые металлы в почве и урожае /О.И. Просяникова // Агрохимический вестник. – 1999. – №4. – с. 15-18.
81. Витищенко И.Ю. Проблемы загрязнения сельскохозяйственных угодий тяжелыми металлами / И.Ю. Витищенко, М.М. Тимофеев, В.А. Черепанов / Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону // Зб. наук. пр. / Гол. ред. С.П. Швіндлерман – Донецьк: Юго-Восток, 1999. – С. 31-36.
82. Коваленко П.А. Экология и ресурсосберегающие технологии / П.А. Коваленко, К.Г. Коваленко – К.: УМК ВО, 1992. – 159 с.
83. Панов Б.С. Техногенные месторождения Донбасса и Украины / Б.С. Панов // Наукові праці ДонНТУ: Серія «Гірничо-геологічна». Випуск 81 / Редкол.: Башков Є.О. (голова) та інші. – Донецьк, ДонНТУ, 2004. – С. 3-7.
84. Бурлака В.И. Шахты и экология / В.И. Бурлака // Журнал «Топливо-энергетический комплекс» – 2006. – №7. – С.11-13.
85. Смирний М.Ф. Екологічна безпека териконових ландшафтів Донбасу: [монографія] / Смирний М.Ф., Зубова Л.Г., Зубов О.Р. – Луганськ: Вид-во СЛУ ім. В. Даля, 2006 – 232 с.
86. Технологический паспорт по складированию и профилактике породы [утвержд. главн. инженером ОП „Управление по охране природы” 25.01.2007 А.Н. Токаревым]. – Разработчик „Южгирпошахт”, 2007. – 12 с.
87. Рабочий проект «Увеличение емкости породного отвала ШУ „Луганское” за счет прирезки территории»: в 2 т.–Луганск, 1996.
88. Т.1.: Пояснительная записка РП 1342-1-ПЗ Арх. № 50019. – 1996. – 32 с.
89. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР: в 12 т. / [гл.ред. И.А. Кузнецов]. – М.: Госгеолотехиздат, 1963. – Т. 1: Угольные бассейны и месторождения юга и Европейской части СССР. – 1963. – 1210 с.
90. Очерки по геологии Кузнецкого и Донецкого бассейнов / [науч.ред. В.И. Яворский]. – Л.: Недра, Ленингр. отд-ние, 1970. – 436 с.
91. Зубова Л.Г. Особенности лесорастительных условий терриконников Донбасса / Л.Г. Зубова // Уголь Украины. – 1994. – №2. – С.12-13.
92. Зубова Л.Г. Спосіб вилучення алюмінію з порід відвалів вугільних шахт / Зубова Л.Г., Верех К.Й // Патент України на корисну модель № 45988, опубл. 10.12.2009 р., Бюл. № 23.
93. Верех-Білоусова К.Й. Багатотоннажні відходи вугільної промисловості. Дослідження можливості використання як техногенноутворених джерел алюмінієвої сировини. / К.Й. Верех-Білоусова // Журнал «Хімічна промисловість України», 2011, № 1 (102). – С. 20-23.
94. Зубова Л.Г. Спосіб отримання алюмінію з відвальної породи вугільних шахт / К.Й. Верех, Л.Г. Зубова // Вісник Кременчуцького Державного

- політехнічного університету імені Михайла Остроградського. Вип. 2 (55).
Частина 1. – Кременчук: КДУ ім. М. Остроградського. – 2009. – С. 98-100.
95. Кулебакин В.С. Бактериальное выщелачивание сульфидов / В.С. Кулебакин – М.: Наука, 1978. – 262 с.
96. Зборщик М.П. Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений. / М.П.Зборщик, В.В.Осокин – Донецк: ДонГТУ, 1996. – 178 с.
97. Татаринев А.В. Роль микроорганизмов в гипергенном преобразовании полиметаллических руд и формировании биогеохимических аномалий благородных металлов на месторождениях Забайкалья / Татаринев А.В., Яловик Л.И., Данилова Э.В. // Доклады АН РФ, том 414. – 2007. - №5. – С. 651-655.
98. Кузнецов С.И. Введение в геологическую микробиологию / Кузнецов С.И., Иванов М.В., Ляликова Н.Н. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 239 с.
99. Кузнецов С.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд / С.И. Кузнецов, Г.И. Каравайко – М.: Наука, 1972. – 248 с.
100. Микробиология: практикум / [А.Г. Бранцкевич, Л.Н. Лысенко, В.В. Овод]. – К.: Вища школа, 1987. – 200 с.
101. Мейнелл Дж. Экспериментальная микробиология: Теория и практика / Дж. Мейнелл, Э. Мейнелл. – М.: Мир, 1967. – 347 с.
102. Теппер Е.З. Практикум по микробиологии: [учеб. пособ. для вузов по агр. спец.] / Е.З. Теппер. – М.: Агропромиздат, 1987. – 237с.
103. Аркадьева З.А. Промышленная микробиология / [под общ. ред. Н.С. Егорова]. – М.: Высшая школа, 1989. – 686 с.
104. Государственные стандарты Союза ССР. Вода питьевая. Методы анализа. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 60 с.
105. Зубова Л.Г. Удосконалення утилізації відвальної породи вугільних шахт / Л.Г. Зубова, К.Й.Верех-Білоусова // Уголь Украины, 2011, №7. – С. 40-42.
106. Зубова Л.Г. Исследование возможности использования отвальной породы терриконов в металлургии / Л.Г. Зубова // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. - Луганськ: СХУ ім. В.Даля, 2002. – №12(58) ч.1 – С. 222-224.
107. Производство алюминия. Экология. Режим доступа: <http://www.aluminiumleader.com/russia/ecology/>.
108. Металлургия алюминия / [Ю.В. Борисоглебский, Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин и др.] – Новосибирск: Наука. Сибирское изд-во РАН, 1999. – 438 с.
109. Экология производства алюминия. Режим доступа: http://www.metmkt.com.ua/ecol_al.php/.
110. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов: в 3 т. / [глав. ред. К.А. Власов]. – М.: Наука, 1964 – Т.1: Геохимия редких элементов. – 1964. – 687 с.
111. Красюк Б.А. Полупроводники – германий и кремний / Б.А. Красюк, А.И. Грибов – М.: Металлургиздат, 1961. – 266 с.
112. Манская С.М. Геохимия органического вещества / С.М. Манская, Т.В. Дроздова. –М.: Наука, 1984-315 с.

113. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия: серия «Аналитическая химия элементов». / В.А. Назаренко. – М.: Наука, 1973. – 263 с.
114. Ломашов И.П. Германий и кремний – важнейшие полупроводниковые материалы / И.П. Ломашов. – М.: Металлургиздат, 1960. – 54 с.
115. Виноградов В.М. Промышленная оценка рассеянных элементов в комплексных рудах / Виноградов В.М. – М.: Недра, 1972. – 151с.
116. Клер В.Р. Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений / Клер В.Р. – М.: Недра, 1979. – 272 с.
117. Ya. E. Yudovich. Coal inclusions in sedimentary rocks: a geochemical phenomenon //International Journal of Coal Geology. - 2003. – Vol 56, Is.3-4. – PP. 203-222.
118. W.C. Buttermann, John D. Jordgenson. Germanium. – Virginia.: U.S. Geological Survey. – 2005. – PP. 1-20.
119. Юдович Я.Э. Элементы-примеси в ископаемых углях. / Юдович Я.Э., Кетрио М.П., Мерц А.В. – Л.: Наука, 1985. – 239 с.
120. Клер В.Р. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР: Геохимия элементов / Клер В.Р., Волкова Г.А., Гурвич Е. – М. М.: Наука, 1987. – 237 с.
121. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов: в 3 т. / [гл.ред. К.А. Власов]. – М. : Наука, 1966 –.– Т. 3: Генетические типы месторождений редких элементов. – 1966. – 860 с.
122. Ежовска-Тршебятковска Б. Редкие элементы: Распрпространенность в природе и технологии извлечения / Б.Ежовска-Тршебятковска – М.: Мир, 1979. – 369 с.
123. Пат. 52907 Україна, МПК 7 C22B3/08. Спосіб одержання глинозему / Смирний М.Ф., Зубова Л.Г.; заявл. 22.10.2001; опубл. 15.01.2003, Бюл. №1.
124. Мнухин А.Г. Комплексная переработка породных отвалов шахт Донецкого региона [електронний ресурс]. – Донецьк: МакНДІ 2006. – Режим доступу: <http://www.maknii.makeevka.com/>
125. Верех-Білоусова К.Й. Породні відвали вугільних шахт як техногенні родовища алюмінію, галію та германію / К.Й. Верех-Білоусова // Вісник Кременчуцького Державного політехнічного університету імені Михайла Остроградського. Вип. 2 (61). Частина 1. – Кременчук: КДУ ім. М. Остроградського. – 2010. – С. 105-107.
126. Классен В.И. Обогащение руд (химического сырья) / Вилли Иванович Классен – М.: Недра, 1979. – 240 с.
127. Классен В.И. Флотация углей / Вилли Иванович Классен – М.: Металлургия, 1975. – 300 с.
128. Справочник по обогащению руд: спец. и вспом. проц. / [И.Н. Авершин, Т.А. Батищева, Ю.А. Берман] – [2-е изд., перераб. и доп.] – М.: Недра, 1983. – 384 с.
129. Дымов А.М. Галлий (Серия «Аналитическая химия элементов») / Дымов А.М., Савостин А.П. – М.: Наука, 1973. – 256 с.
130. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов: в 3 т. / [гл.ред.К.А. Власов].–М.: Наука, 1964 – .– Т. 2: Минералогия редких элементов. – 1964. – 830 с.

131. Иванов В.В. Геохимия рассеянных элементов Ga, Ge, In, Tl в гидротермальных месторождениях / Иванов В.В. – М.: Недра, 1968. – 389 с.
132. Крейн. О.Е. Металлургия редких металлов: [учеб.пособ. для техник. цв. металлургии] / О.Е. Крейн, А.Н. Зеликман. – [изд. 2-е, перераб. и доп.] – М.: Металлургия, 1964. – 568 с.
133. Иванова Р.В. Химия и технология галлия / Иванова Р.В. – М.: Металлургия, 1973. – 392 с.
134. Краснянский М.Е. Производство металлургического глинозема из многотоннажных отходов Донбасса и/или Кузбасса: Бизнес-предложение – Донецк: ДонНТУ, 2005. – 2 с. – Режим доступа: <http://mikrasna.narod.ru/region/> . 134.Пат. 53848А Україна, МПК С 2253 / 08. Спосіб одержання галію з відходів виробництва алюмінію / Зубова Л.Г. – заявл. 22.10.2001; опубл. 17.02.2003, Бюл. №2.
135. Зубова Л.Г. Екранування териконів як спосіб покращення екологічного стану вугільних регіонів Донбасу / Л.Г. Зубова, М.М. Тимошенко, К.Й. Верех-Білоусова // „Екологічна безпека та природокористування”, 2011, Вип.8. – С. 142-147.
136. Добровольский Г.В. Охрана почв / Г.В. Добровольский, Л.А. Гришина. – М.: Издательство Московского университета, 1985. – 223 с.
137. Промышленная микробиология: [учеб. пособ. для выс. учеб. завед] / [под общ. ред. З.А. Аркадьева] – М.: Высшая школа, 1989. – 686 с.
138. Никсон Г. Кучное выщелачивание золота из забалансовой руды карьера «Мурунтау» на совместном предприятии «Зарафшан-Ньюмонт». / Г. Никсон, Д.Е. Толстов // Горный журнал. – 2002. – Спец.выпуск. – С. 125-128.
139. Химия и технология редких и рассеянных элементов: в 2 т. / [под ред. К.А. Большакова]. – М.: Высшая школа, 1969 – Т. 2. – 1969. – 640 с.
140. Лапенко А.П. Получение цементных вяжущих материалов на основе отходов угледобывающей промышленности. / А.П. Лапенко, В.В. Шаповалов // Зб. доповід. конф. „Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів” (13-15 квітня 2010 р., м.Донецьк). – Том 1. – Донецьк: ДонНТУ, 2010. – С.42-43.
141. Шумейко В.М. Екологічна токсикологія: підручник [В.М. Шумейко, І.В. Глуховський, В.М. Овруцький та ін.]. – К.: АТ «Видавництво «Столиця», 1998. – 204с.
142. Гудима Н.В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов / Н.В. Гудима, Я.Н. Шейн – М.: Металлургия, 1975. – 540 с.
143. Нестеров В.Г. Укрупненные полупромышленные испытания мышьяково-висмутовой руды одного из месторождений Средней Азии / В.Г. Нестеров, И.Д. Неудачина, Р.Н. Кузьмина – М.: Металлургия, 1985. – С. 24-27.
144. Фоменко Т.Г. Технология обогащения углей /Т.Г. Фоменко, В.С. Бутовецкий, Е.М. Погарцева / Справочное пособие. Издание второе, перераб. и доп. – М.: Недра, 1985.
145. Технический анализ руд и металлов / 5-е издание, переработанное и дополненное изд. – М.: Госуд. научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1949. – 483 с.

146. Фотометрическое определение висмута в виде комплекса с иодидом калия / инструкция № 236-Х - М.: ЦЛ ПГО «Центрказгеология», 1987. – 8 с.
147. Дронь Ю. Грунтовий гідроморфізм та його оцінка / Ю. Дронь. – Чернівці: Книги – ХХІ, 2004. – 102 с.
148. Практикум по почвоведению / Под ред. проф. И.С. Кауричева – М.: Колос, 1973. – 279 с.
149. Основные черты геохимии урана. - М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1963-590с.
150. Смирный М.Ф., Харьковский Б.Т., Зубова Л.Г. и др. Террикономики угольных шахт – источники радиоактивности // Экология. - 2002. - №2. - С. 8 -11.
151. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. - М.: Логос, 2000. - 626 с.
152. Перельман А.И. Биокосные системы земли. - М.: Наука, 1977. - 160 с.
153. Сапожников Ю.А. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика/ Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 286 с.
154. Почвоведение / Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. - М.: Высшая школа, 1988.- Т. 1.- 400 с.
155. Лось І.П. Радіація і вода: Досвід забезпечення радіологічного захисту в управлінні якістю води після аварії на Чорнобильській АЕС / Лось І.П., Войцехович О.В., Шепелевич К.І. – Монографія. – К.: Науковий центр радіаційної медицини АМН України, Український науково-дослідний гідрометеорологічний інститут, 2001.– 104 с.
156. Е.В. Решетников Радиационно-экологические проблемы угледобывающих регионов Луганщины и пути их решения / тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Экологическая безопасность территорий –приоритетное направление деятельности органов местного самоуправления и исполнительной власти.-Луганск, 2010г.- С.53 - 57.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Зубова Лилия Григорьевна - профессор кафедры гидрометеорологии Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, доктор технических наук, профессор. Руководит подготовкой аспирантов и соискателей. Имеет более 190 публикаций, из них пять монографий, два учебных пособия, 26 авторских свидетельств и патентов на изобретения и полезные модели. Научные исследования связаны с экологической безопасностью отвалов угольных шахт Донбасса.

Зубов Алексей Рэмович – заведующий кафедрой гидрометеорологии Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, доктор сельскохозяйственных наук, профессор. Член Европейского общества охраны почв (ESSC). Руководит подготовкой аспирантов и соискателей. Имеет более 190 публикаций, из них пять монографий, два учебных пособия, 30 авторских свидетельств и патентов на изобретения и полезные модели. Основные направления исследований – изучение закономерностей эрозивно-гидрологических процессов на водосборах, развитие научных и прикладных основ формирования устойчивых агроландшафтов.

Верех-Белюсова Екатерина Иосифовна закончила аспирантуру Восточноукраинского национального университета им. В. Даля. Подготовила к защите кандидатскую диссертацию по специальности 21.06.01 – «Экологическая безопасность». Автор 29 научных работ, в т.ч. одного патента на полезную модель и одной монографии. Научные исследования связаны с вопросами повышения экологической безопасности терриконов Донбасса и их полезного использования.

Олейник Наталия Владимировна закончила аспирантуру Восточноукраинского национального университета им. В. Даля. Подготовила к защите кандидатскую диссертацию по специальности 21.06.01 – «Экологическая безопасность». Автор 25 научных работ, в т.ч. 8 патентов на изобретения, полезные модели и одной монографии. Научные исследования связаны с вопросами повышения экологической безопасности терриконов и их полезного использования.

Наукове видання

Монографія

ЗУБОВА Лілія Григорівна
ЗУБОВ Олексій Ремович
ВЕРЕХ-БІЛОУСОВА Катерина Йосипівна
ОЛІЙНИК Наталія Володимирівна

Отримання металів з териконів вугільних шахт Донбасу
(російською мовою)

Редактор	З.І.Андропова Л.В. Бугокова
Техн. редактор	Т.М. Дроговоз
Оригінал-макет	О.В. Котова
Коректор	О.В. Пашковський

Підписано до друку 15.05.2012
Формат 60×84^{1/16} Папір типограф. Гарнітура Times.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 8,4. Обл.-вид. арк. 9,3.
Тираж 100 екз. Вид. № 2758. Замов № 40. Ціна договірна.

Видавництво Східноукраїнського національного
університету імені Володимира Даля
Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.2003.

Адреса видавництва : 91034, м. Луганськ, кв. Молодіжний, 20а
Телефон: 8 (0642) 41-34-12, **факс.** 8 (0642) 41-31-60
E-mail: uni@snu.edu.ua **http:** www.snu.edu.ua