

УДК 628.349.002.54:541

П.М. Соложенкин

МЕХАНИЗМ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТОКСИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Семинар № 15

Гальванохимическая обработка воды (гальванокоагуляция) относится к числу перспективных безреагентных методов очистки сточных вод до необходимых параметров ПДК, а именно: рН, ионного состава, концентрации примесей; все это является основным фактором природоохранных мероприятий и полного использования оборотных вод.

Гальванокоагуляция включена в реестр ЮНЕСКО в качестве рекомендуемого новейшего метода очистки сточных вод [1]. Она обеспечивает: удаление подавляющего большинства токсичных компонентов, включая хром, кадмий, другие тяжелые и цветные металлы, органические реагенты; снижение общего соледержания; возврат очищенной воды в оборот; возможность утилизации осадков.

Имеется ограниченное число публикаций по теоретическим основам гальванохимического процесса и расширению его практического применения, несмотря на очевидную перспективность и экономичность данного метода для очистки сточных вод (в том числе и гальванических производств).

До настоящего времени еще недостаточно полно изучены механизмы процесса, не предложена концепция конструирования устройств, обеспечивающая надежную и устойчивую их работу и учитывающая все составляющие этого многостадийного электрохимического процесса. Необходимо дальнейшее совершенствование и интенсификация методов физико-химической очистки СВ с целью обеспечения более высокой эффективности ГХО и создания на их основе комплексных технологий с замкнутым циклом водопользования.

Целью данной работы является установление новых научных знаний в области физико-химических процессов, протекающих в жидкой многокомпонентной фазе, для раз-

работки научных основ очистки сточных вод и управления свойствами гальванопары.

Таблица 1

Основные реакции процесса гальванохимической обработки воды при гальванопаре Fe: С и в растворе катионов меди, цинка, никеля

№ п/п	Реакции и уравнения
1	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$ $E = 1,23 - 0,059\delta\text{I}$
2	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{OH}^- + \text{HO}_2^-$
3	$\text{OH}^- + \text{HO}_2^- + 2\text{e} = 3\text{OH}^-$
4	$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ $E = -0,26 - 0,06\text{pH}$
5	$\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$ $E = -0,15 - 0,06\text{pH}$
6	$\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
8	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $E = +0,01 - 0,06\text{pH}$
9	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = 3\text{FeOOH} + \text{e}$ $E = 0,02 - 0,06\text{pH}$ $\text{Me}^{n+} + \text{n e} = \text{Me}^0 \quad (\text{I})$
10	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{CuFe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \quad (\text{II})$
11	$2\text{HFeO}_2 + \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{CuFe}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
12	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{CuFe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
13	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cu}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{CuFe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
14	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- = 3\text{CuFe}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
15	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Ni}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{NiFe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
16	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Zn}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
	Сорбция примесей на FeOOH, Fe ₃ O ₄ (III)
	Взаимодействие с токсичными анионами:
	$7\text{Fe}^{2+} + 18\text{HCN} = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 18\text{H}^+ + 4\text{e} \quad (\text{IV})$
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{FeAsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (\text{V})$
	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 2\text{e} \quad (\text{VI})$
	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HS}^- = \text{FeS} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 2\text{e}$

В табл. 1 представлены основные реакции процесса и механизм гальванохимической обработки воды при гальванопаре Fe: С и в рас-

творе катионов меди, цинка, никеля и некоторых анионов.

Механизмы гальванохимической очистки СВ определяются процессами, возникающими во время контактирования очищаемой воды, воздуха с гальванопарой.

На основании выше приведенных реакций возможно представить диаграмму состояния железа в водном растворе.

При удалении примесей из сточных вод имеют место разнообразные физико-химические процессы, включая как цементацию цветных металлов, так и захват их образующимся оксигидратом железа за счет сорбции, соосаждения, ионного обмена, комплексобразования.

В многочисленных публикациях показано удаление катионов металлов, хрома, цинка и жидких радиоактивных отходов [1—11].

Удаление ионов мышьяка

Наиболее распространенный метод очистки от мышьяка — соосаждение его с гидроксидами металлов, железа или алюминия, в момент их образования.

Из всех известных в настоящее время методов очистки сточных вод от мышьяка является сульфидно-купоросный метод, основанный на сорбции мышьяка из растворов при pH = 4 – 8 свежесформованным моно-сульфидом железа.

Оптимальная работа гальванокоагулято-ра соответствует появлению свободных ионов железа при pH = 6,5 – 7,2 концентрациях 1,0—1,5 мг/л, затем в гальванокоагулятор по-

даются сточные воды, содержащие мышьяк, так чтобы соотношение мышьяк: железо было порядка 1:100. На выходе раствора из аппарата вводится раствор CaO до pH = 8 – 9 для образования гидроксидов железа (III).

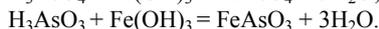
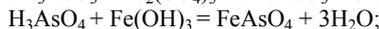
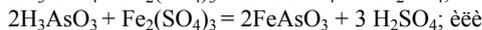
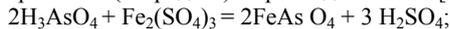
В момент образования гидроксидов железа (III) в присутствии ионов кальция происходит соосаждение арсенат-ионов.

Удаление мышьяка также осуществляется за счет его сорбции гальваногенерированным гетитом.

Окисление As (III) в As (V) осуществляют пероксидом водорода или продувкой воздуха. Остаточное содержание As в растворах переработки золотомышьяковых концентратов превышает нормы ПДК (As 0,1— 10 мг/л). Поэтому обычно используют ГХО в качестве второй ступени очистки.

В табл. 2 представлены результаты сорбции As (III) и As (V) различными продуктами железа и минералами железа [12].

Возможно образование малорастворимых арсенатов (скородита) и арсенидов железа [2]:



После ГХО растворов концентрация мышьяка меньше 0,01 мг/л [13]. Эти данные подтверждаются диаграммой Пурбэ для систем Fe-Ca-As- H₂O и Fe- As-S- H₂O. Из диаграммы Пурбэ следует, что при осаждении мышьяка известью в осадке находятся следующие со-

Таблица 2

Изменение частиц As(III) и As(V) в растворе при обработке Fe⁰, продуктов коррозии rust 100 и rust 40 и минералов окислов железа

материал	Раствор			Сорбировано As _T
	(t = 0 ч) [As (III)] ₀ (%)	t = 24 ч) [As (III)] (%)	(t = 24 ч) [As(V)] (%)	(t = 24 ч) As (III+V)] (%)
Fe ⁰ –100	100 ^a	HO ^b	11,7	88,3
Fe ⁰ –40	100	0,05	0,20	99,8
rust—100	100	37,1	0,76	62,2
rust—40	100	1,74	0,03	98,2
гетит	100	0,27	HO	99,7
лепидокроит	100	1,95	0,19	97,9
магнетит	100	0,18	HO	
магнетит	100	100	HO	
гематит	100	100	HO	

Примечание: ^a при t = 0, [As (III)]₀ = 0,20 мМ, 1,000 + 0,009 г твердого в 25 мл.;

^b HO - не обнаружено.

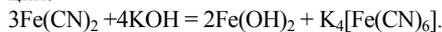
единения: FeAsO_4 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Арсенат кальция является более растворимым и, следовательно, более токсичным по сравнению с арсенатом железа.

Установлено, что эффективность снижения остаточных концентраций мышьяка находится в прямой зависимости от соотношения мышьяка и железа [13]. При $\text{pH} = 1,0 - 1,5$ создаются оптимальные условия для полного осаждения мышьяка из раствора и достижение норм ПДК в фильтрате (менее 0,01 мг/л). Снижение скорости фильтрования примерно в 2 раза при $\text{pH} = 1,0$ привело к полному удалению мышьяка из раствора.

Наличие гидроксидных форм железа, обладающих высокой сорбционной способностью, обеспечивает достаточно высокую степень очистки растворов от остаточных концентраций мышьяка. Практика удаления ГХО мышьяка подробно рассмотрена в работе [1].

Удаление ионов цианида

При ГХО ионы цианида выводятся за счет образования цианида железа $\text{Fe}(\text{CN})_2$, комплексов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и образования соединения $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ или $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Цианид железа в щелочной среде разрушается по реакции:



Проведен термодинамический расчет всех возможных реакций в системе железо — цианид

— вода. Результаты расчетов приведены в виде диаграммы $Eh-pH$ (табл. 3).

При достаточно отрицательных значениях Eh практически равновероятно образование $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Различие от образования первого от третьего составляет по шкале $\text{pH} < 0,15$ единицы pH . Однако $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ термодинамически неустойчив и сразу переходит в $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ имеет достаточно большую область стабильного существования и переходит в $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ лишь при положительных значениях потенциала. Наибольшее поле устойчивости на диаграмме принадлежит $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, при чем с повышением концентрации цианида оно возрастает гораздо более резко, чем остальные. Известны результаты по снижению содержания цианид-ионов с 900 мг/л до 0,1 мг/л.

В.А. Феофанов показал, что вода, содержащая 5—20 мг/л ион-цианида в поле гальванопары железо—кокс очищается на 96—98 % при контакте ее в течение 20 мин. При гальванопаре цинк—кокс наблюдается снижение удаления цианид-иона до 49,9—51,6 %. Две стадии очистки с использованием на первой стадии гальванопары цинк—кокс, на второй стадии гальванопары железо—кокс увеличивает степень очистки до 84,4 %.

Удаление растворенного в воде серово-

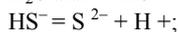
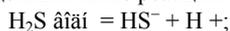
Таблица 3
Реакции и соответствующие им уравнения водородного электрода для системы железо — цианид — вода

№ п/п	Реакции и уравнения	E, В
1	$7\text{Fe}^{2+} + 18\text{HCN} = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 18\text{H}^+ + 4e$ $E = 0,775 - 0,265 \text{pH} - 0,103 \lg[\text{Fe}^{2+}] - 0,265 \lg[\text{HCN}]$	0,775
2	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 21\text{H}_2\text{O} = 7\text{Fe}(\text{OH})_3 + 18\text{CN}^- + 21\text{H}^+ + 3e$ $E = 5,35 - 0,413\text{pH} + 0,354 \lg[\text{CN}^-]$	5,35
3	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 21\text{H}_2\text{O} = 7\text{Fe}(\text{OH})_3 + 18\text{HCN} + 3e$ $E = 2,02 - 0,059 \text{pH}$	2,02
4	$7\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 12\text{CN}^- = 3\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12e$; $E = -0,12 - 0,059\text{pH}$	-0,12
5	$7\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 12\text{HCN}^- = 3\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{H}^+ + 12e$ $E = 0,435 - 0,059 \text{pH}$	0,435
6	$5\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 5\text{HCN}^- = 3\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 5\text{H}^+ + 5e$ $E = 0,545 - 0,059\text{pH}$	0,545
7	$7\text{Fe}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{HCN}^- = 5\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 6\text{H}^+ + 6e$ $E = 0,173 - 0,059 \text{pH}$	0,173
8	$\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 9\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{CN}^- + 9\text{H}^+ + 3e$ $E = 2,22 - 3,0,059\text{pH} + 2,0,059 \lg[\text{CN}^-]$	2,22
9	$\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 9\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{HCN}^- + 3\text{H}^+ + 3e$ $E = 1,113 - 0,059\text{pH}$	1,113
10	$3\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 15\text{H}_2\text{O} = 5\text{Fe}(\text{OH})_3 + 12\text{CN}^- + 15\text{H}^+ + 3e$ $E = 3,71 - 0,29 \text{pH} + 0,0731 \lg[\text{CN}^-]$	3,71
11	$3\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 15\text{H}_2\text{O} = 5\text{Fe}(\text{OH})_3 + 12\text{HCN}^- + 3\text{H}^+ + 3e$ $E = 1,49 - 0,59\text{pH}$	1,49

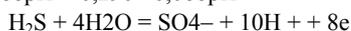
дорода

В.М. Авдохин и А.А. Абрамов показали, что термодинамически устойчивыми серосодержащими соединениями в водной среде в обычных условиях являются H_2S водн, HS^- , S^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} S^0 [14].

Границы и поля их устойчивости в координатах E - pH можно рассчитать по приведенным ниже реакциям:



$$E = 0,290 + 0,074 \lg a_{SO_4^{2-}}/a_{H_2S} - - 0,066pH = 0,290 - 0,066pH$$



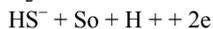
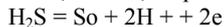
$$E = 0,303 - 0,074pH$$



$$E = 0,252 - 0,066pH$$

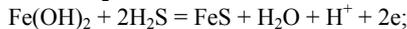


$$E = 0,148 - 0,059pH$$

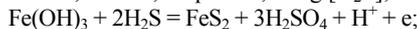


Определив границы и поля устойчивости серосодержащих компонентов как функцию E и pH , рассмотрим возможность образования сульфидов железа в каждом из этих полей.

В поле H_2S



$$E = -0,450 - 0,059pH - 0,059 \lg [H_2S];$$

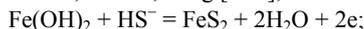


$$E = -1,170 - 0,059pH - 0,118 \lg [H_2S];$$

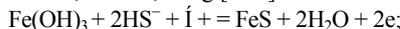
В поле HS^-



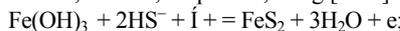
$$E = -0,865 - 0,059 \lg [HS^-];$$



$$E = -0,865 - 0,059 \lg [HS^-]$$

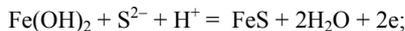


$$E = -1,990 + 0,059pH - 0,118 \lg [HS^-]$$

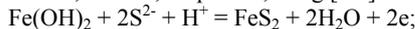


$$E = -1,990 + 0,059pH - 0,118 \lg [HS^-]$$

В поле S^{2-}



$$E = -1,990 + 0,059pH - 0,118 \lg [S^{2-}]$$



$$E = -1,690 - 0,059pH - 0,059 \lg [S^{2-}];$$



$$E = -1,990 + 0,059pH - 0,118 \lg [S^{2-}]$$



$$E = -3,65 - 0,177pH - 0,118 \lg [S^{2-}]$$

Удаление сероводорода из жидкой фазы при ГХО осуществляется в виде сульфидов железа. Предложены специальные аппараты для удаления сероводорода [7, 15].

Удаление кадмия

Показана перспективность удаления кадмия из растворов ГХО [16].

Выводы

1. Процесс ГХО универсален и стадия осаждения совмещена в нем с кондиционированием, количество выводимых солей близко к стехиометрическому. ГХО СВ не приводит к образованию вторичных загрязнителей, содержание железа в очищенной воде всегда ниже ПДК.

2. Гальванохимическая очистка будет вполне конкурентноспособной наряду с термической дистилляцией, электродиализом и обратным осмосом, имея при этом ощутимые преимущества, т. к. процесс очистки и обессоливания воды осуществляется одновременно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соложенкин П.М. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта макрогальванопары. Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация. ВИНТИ. 2002, Вып.2, с.51 — 107.

2. Феофанов В.А., Давыдов Г.И., Чилева Л.И. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции. Специальный выпуск опубликованных работ. — Алма-Ата: Казмеханообр, 1991. — 53 с.

3. Чернова О.П., Курдюмов Г.М. Гальваноочистка сточных вод металлургических производств. 75-МИ СиС. — Москва: МИ СиС. 1997, с.291 — 295.

4. Зайцев Е.Д., Абраменко А.П. Интенсификация очистки сточных вод промышленных предприятий методом гальванокоагуляции. Аналитический обзор. — Семипалатинск, ЦНТИ, 1994. 26 с.

5. Прокopenko В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. Роль гальванического контакта железа с углеродом в образовании дисперсных оксидов-гидроксидов железа в воде и растворах электролитов. Коллоидный журнал, 2001, том 63, № 4, с. 505-509.

6. Рязанцев А.А., Батоева А.А., Батоев В.Б., Турмурова Л.В. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод. Химия в интересах устойчивого развития. 1996, т. 4, № 3, с. 233 — 241.

7. *Зайцев Е.Д.* Совершенствование метода гальванокоагуляции вредных примесей в сточных водах промышленных предприятий. Известия Вузов. Цветная металлургия, 2000, № 2, с. 69 — 75.

8. *Соложенкин П.М., Небера В.П.* Гальвано-химическая обработка сточных вод. Экология и Промышленность России. 2000 г. Июль. С.10 — 13.

9. *Соложенкин П.М., Небера В.П., Соложенкин И.П.* Эффект макрогальванопары в очистке сточных вод: теоретические проблемы и конструирование аппаратуры. Горный информационно-аналитический бюллетень. ГИАБ. М.:МГТУ, 2001, № 9, с.15 — 20.

10. *Соложенкин П.М., Чантурия В.А., Соложенкин И.П.* Новое поколение аппаратов для гальвано-химической очистки сточных вод. Химическое и нефтехимическое машиностроение. 2001, № 8, п. 37 — 41.

11. *Solozhenkin P., Nebera V., Zhilinskaya E., Solozhenkin I.* The effect of microgalvano pairs in waste-water treatment. New Developments in Mineral Processing. Proceeding of the 9-th Balkan Mineral Processing Congress Istanbul [Turkey] 11-13 September 2001 (Edited by G. Onal, S. Atak, A Guney, M. S. Celik, A. E. Yuce). P.583 — 587.

12. *Solozhenkin P.M., Nebera V.P., Zhilinskaya E.I., Zouboulis A.I.* The removal of Impurities from Waste-water by Galvano-Chemical Methods. Proceeding TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on Recycling and

Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects (Edited by Bo Bjorkman, Caisa Samuelsson, Jan-Olov Wikstrom), 16—20 June 2002, Lulea, Sweden, P.897 — 905.

12. *Bruce A. Manning, Mathew L. Hunt, Christopher Amrhein and Jory A. Jarnoff.* Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products. Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 5455-5461.

13. *Цыцктуева Л.А., Цыбикова Б.А., Ошорова Т.Г.* Обезвреживание мышьякосодежащих сточных вод. Экология и Промышленность России. 2000 г. Август. с.34 — 36.

14. *Авдохин В.М., Абрамов А.А.* Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. — М.: Недра. 1989. — 232 с.

15. *Патент 2081947 РФ. С1 6 С 02 F 1 / 46.* Устройство для очистки воды от сульфидов/Ханин А.Б., Глебов Н.А., Иванов А.Д. Опубл. 20.06.97. №17

16. *Prochaska C.A, Zouboulis A.I., Solozhenkin P.M.* Removal of metal (cadmium and zinc) by galvanohemical treatment. 7-th International Conference on Environmental Science and Technology. Ermoupolis, Syros island, Greece. 3 — 6 Sept.2001. P. 447 — 452.

Коротко об авторах

Соложенкин П.М. — профессор, доктор технических наук, Институт проблем комплексного освоения недр (ИПКОН) РАН



© Ю.Н. Нисковский, Н.А. Николайчук,
А.Ю. Нисковский, 2005

УДК 622.241

Ю.Н. Нисковский, Н.А. Николайчук, А.Ю. Нисковский

СКВАЖИННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОСВОЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Семинар № 15

Шельф Дальневосточных морей, располагает значительными запасами угольных, рудных россыпных месторождений, из которых для промышленного освоения наиболее перспективны залежи титано-магнетитовых песков, расположенных вблизи

побережья Камчатки, Курильских островов, на западном шельфе Татарского пролива, золото-содержащих песков и угольных пластов в шельфовой зоне Южного Приморья.

В Приморском крае дефицит угля ежегодно составляет 2,5 млн т. В связи с этим ос-

воение угольных пластов под дном Амурского залива, Японского моря, а также в прибрежной зоне Уссурийского залива имеет принципиальное значение для энергетики. Ориентировочные запасы угля под морским дном Амурского залива 40 млн т. Запасы угольных пластов под дном моря в прибрежной зоне залива Петра Великого по приближительным оценкам составляют 200 млн т.

Полезные ископаемые на шельфе Дальневосточных морей залегают в районах с высокой биологической продуктивностью морского дна, акваторий и побережья, входящих в охраняемые зоны возобновляемых природных ресурсов. Поэтому разработка экологически приемлемых технологий добычи, позволяющих обеспечить устойчивое функционирование экосистемы в районе горных работ, особенно актуальна.

Одной из таких технологий является скважинная гидродобыча (СГД), предусматривающая сохранение донного пространства за счет использования несущей способности межскважинных целиков. Основными конструктивными параметрами данного способа, определяющими устойчивость подрабатываемой толщи, являются ширина камер и междуканнерных целиков.

Начиная с 1988 г. кафедрой разработки месторождений полезных ископаемых ДВГТУ и лабораторией разработки морских месторождений ДВО РАН проводятся исследования по новым бесшахтным технологиям добычи полезных ископаемых. Получено 18 авторских свидетельств, 4 патента на изобретения. Одним из исследуемых вопросов является определение параметров подработки морского дна при скважинной гидродобыче. Для определения размеров камер и междуканнерных целиков, обеспечивающих управление состоянием массива вмещающих пород, необходимо исследование напряженного состояния массива. Для решения этой задачи с учетом специфики условий выемки полезных ископаемых под морским дном нами был разработан расчетный метод [1], прошедший успешную промышленную апробацию при отработке угольных пластов в предохранительных целиках под поймами рек на шахтах Дальнего Востока. Реализация этого метода в режиме имитационного моделирования позволила установить структуру и характер многофакторной зависимости ширины камеры L от комплекса горно-

геологических и горнотехнических параметров и разработать фрагмент графической интерпретации результатов расчета L как функции глубины моря Z в районе ведения горных работ и предела длительной прочности покрывающей толщи на растяжение δ_r .

Выполненные многовариантные расчеты в широком диапазоне варьируемых переменных показали, что при глубине моря в районе ведения горных работ свыше 50—70 м, потери титаномагнетита в межскважинных целиках могут превышать 50 %. Для увеличения полноты извлечения полезного ископаемого предложен способ повышения устойчивости кровли в камерах [2], заключающийся в следующем: после размещения в скважине гидромониторного агрегата и размыва полости у верхней границы залежи, в этой полости формируется поддерживающий слой из заполнителя. Его плотность меньше плотности воды, за счет чего обеспечивается появление архимедовой силы в слое заполнителя. Поддерживающий слой формируется из несвязанных друг с другом кусков заполнителя, подаваемых через став гидромониторного агрегата. Данный способ обеспечивает регулирование величины поддерживающей силы кровли плавучим слоем, что создает возможность увеличения поддерживаемой площади кровли в любой момент отработки камеры, снижает загрязнение добытого полезного ископаемого, сокращает его потери при добыче, исключает нарушение морского дна.

В работе [3] предлагается расчетный метод определения параметров разработки мощных угольных пластов при скважинной гидродобыче. Если при разработке пластов средней мощности методом СГД проблем с устойчивостью бортов выемочной камеры нет, то при разработке мощных пластов они возникают. Отработку камер следует проводить послойно с представлением разделительных целиков, чтобы предохранить борта камер от обрушения во время выемки. При наличии в пласте породных пропластков они могут выполнять роль разделительных целиков. На многих месторождениях Дальнего Востока мощные угольные пласты залегают как близко от поверхности, так и на глубине до 300 м и более.

Один из вариантов технологии СГД может быть использован на Лучегорском разрезе, где в последние годы отмечалось значительное снижение объемов добычи. В отдельные перио-

ды дефицит добычи угля до-стигал 1,2 млн т. Объясняется это несвоев-ременной подготовкой вскрышных работ, ус-таревшим парком обо-рудования и другими причинами. Дефицит угля может быть вос-полнен путем внедрения сква-жинной гидро-добычи для выемки нижних мощных и более качественных пластов место-рождения, отра-ботка которых на базе существ-вующих тех-нологий невозможна. Вскрытие и отработка этих пластов методом СГД не оста-навливает действующие забои. При этом ис-ключаются крупные инвестиции, значительно сокраща-ются сроки ввода пластов в эксплуа-тацию. Производительность скважинной гидро-добы-чи по одной скважине достигает 20—40 т угля в час, что может обеспечить требуемые объемы добычи при одновременной отра-ботке по нескольким скважинам. С целью сохране-ния поверхности от обрушения про-изводится гидрозакачка отработанных камер и оставление целикров. Для закладочных ра-бот используется порода из хвостохранили-ща и отвалов карье-ра. Таким образом, соз-дается частично безот-ходное и экологиче-ское производство.

В последнее время некоторые фирмы про-являют значительный интерес к разработ-ке угольных месторождений бурого угля с содер-жанием редкоземельных элементов.

Вариант СГД с некоторыми изменениями в технологии предложен для отработки од-ного из угольных пластов Бикинского место-рождения с целью последующего извлечения из добытого угля редкоземельного элемента германия. По данным опробования содер-жание германия в углях Бикинского место-рождения колеблется в широких пределах и может достигать 1000 г/т. Угольные пласты в контуре, выделенном для оценки запасов гер-мания, имеют незначительную мощность (от 0,1 до 3,5 м) и по зольным характери-стикам не отвечают кондициям, принятым на Бикинском буроугольном месторождении к энергетиче-скому топливу.

Проект выполнен для заказчика группой научных сотрудников кафедры разработки ме-сторождений ДВГТУ. Глубина залегания

угольного пласта 100 м, мощность 3,5 м, угол падения до 8°. Технология работ заклю-чается в следующем: по продольной оси вы-емочного столба размером 10×60 м наме-чаются к бурению добычные скважины через 10 м. Отработ-ка пласта производится блока-ми. Блок пред-ставляет собой часть выемоч-ного столба раз-мером 10×10 м, в центре которого забуривает-ся добычная скважина. Размер блока определен по условию эффек-тивности разрушения угольного пласта од-ной скважиной с допус-тимой площадью об-нажения пород кровли. После выбуривания первых двух скважин и их оформления вы-полняют пропитку, а затем гидроразрыв пла-ста водой под высоким да-влением. Отбойка угля начинается с первой скважины. Пульпа периодически выбрасывает-ся к поверхност-ному пульпопроводу сжатым воздухом вы-сокого давления, который подают к этой скважине по второй скважине через ще-ли гидроразрыва. Поверхностный пульпопровод соединен с обсадной трубой через поворот-ное колено и заслонку. После отработки пласта во-круг первой скважины из подго-товленной третьей скважины проводят про-питку и гид-роразрыв на вторую скважину, ее отработку и т.д. до последней скважины выемочного стол-ба. Для выдачи пульпы из последнего блока выемочного столба сжа-тый воздух для выбро-са пульпы подается по буровой колонне в пе-рерывах работы по отбойке угля. Разрушение угля осуществя-ется отбойной штангой. Эк-спериментальные образцы отбойных штанг вы-полнены из бу-ровых труб с форсунками диа-метром 5, 10, 15 мм, рабочее давление жидко-сти 5—10 МПа, радиус разрушения 4 м. Про-ектная производительность 30 000 т угля в год.

Внедрение скважинной технологии осво-ения шельфовых и континентальных место-рождений Дальнего Востока позволит решать не только проблемы повышения эффектив-ности производства, но и значительно сни-зить дефи-цит топлива и негативное воздей-ствие на эко-логическую обстановку в горно-добывающих районах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нисковский Ю.Н., Шереметинский О.А., Нико-лайчук Н.А. К вопросу применения экологически чистых технологий добычи полезных ископаемых под морским дном. — Владивосток: Изд. ДВГТУ, 1995-633-38. (Труды ДВГТУ. — Сер. 1. — Вып. 111).

2. А.С. №1694903. Николайчук Н.А., Нисков-ский Ю.Н., Звонарев М.И. Способ скважинного извлечения материалов из мощных подземных формаций // Бюл. Изобрет. — 1991. — № 44.

3. *Нисковский Ю.Н., Николайчук Н.А., Звонарев М.И., Нисковский А.Ю.* Определение безопасных параметров разработки мощных угольных пластов при скважинной гидродобыче // Горн. инф.-аналит. бюл. — М.: МГТУ — 2000 — № 5 — С.112—114.

4. *Niskovskiy Yu., Vasiyanovich A.* Investigation of Possibility to Apply. Untraditional and Ecological Good methods of coal mining under sea Bed // International offshore and Polar Engineering Conferense "Isopce 96" -Los angeles. — 1996. — V.I. — P. 51—53.

Коротко об авторах

Нисковский Ю.Н., Николайчук Н.А., Нисковский А.Ю. – Дальневосточный государственный технический университет.