

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«МИСИС»

*На правах рукописи*

**Никитина Изабелла Михайловна**

**Разработка способа получения реагента на основе торфа для снижения  
содержания тяжелых металлов в сточных водах горных предприятий**

Специальность 25.00.36 – «**Геоэкология**»  
(горно-перерабатывающая промышленность)

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение		
Глава 1	Применение гуминовых кислот твердых горючих ископаемых для очистки сточных вод от тяжелых металлов	8
	1.1 Состав сточных вод горных предприятий и методы их очистки	8
	1.2 Состав и свойства гуминовых веществ твердых горючих ископаемых	13
	1.3 Методы активации гуминовых кислот твердых горючих ископаемых	17
	1.4 Технологические решения по использованию гуминовых кислот торфа и других твердых горючих ископаемых для очистки сточных вод от тяжелых металлов	19
Глава 2	Объекты и методы исследований	27
	2.1 Методы исследований	28
	2.2 Вещественный и химический состав торфов, как сырья для получения реагента	32
	2.3 Характеристика сточных вод ОАО «Ковдорский ГОК»	36
Глава 3	Влияние способов активации гуминовых кислот торфа на их сорбционные свойства при взаимодействии с тяжелыми металлами	46
	3.1 Активация гуминовых кислот в составе торфа	46
	3.2 Сорбционные свойства гуминовых кислот торфа при взаимодействии с тяжелыми металлами	50
	3.2.1 Влияние деминерализации торфа на сорбционные свойства гуминовых кислот	51
	3.2.2 Сорбционные свойства гуминовых кислот полученных щелочной активацией	53
	3.2.3 Влияние условий механо- и механохимической активации гуминовых кислот на их выход и сорбционные свойства	56
Глава 4	Разработка способа получения реагента на основе торфа для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах	64
	4.1 Принципиальная технологическая схема получения реагента	64
	4.2 Опытные опробования реагента на площадке ОАО «Ковдорский ГОК»	67
	4.3 Обоснование способов получения твердых сорбентов на основе торфа	72
Глава 5	Технологические решения по использованию осадков, образующихся при очистке сточных вод реагентом на основе торфа	76

Заключение	89
Список литературы	91
Приложение А Методика определения свободной и связанной влаги в торфяной массе	102
Приложение Б Подготовки торфяного сырья для получения торфяного реагента для очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов	110
Приложение В Справка об использовании результатов диссертационной работы	124

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность работы.**

Функционирование горнодобывающих и горно-перерабатывающих предприятий сопровождается серьезными экологическими последствиями, связанными с загрязнением территорий и водных бассейнов отходами добычи и обогащения твердых полезных ископаемых. При этом в почвы и воды попадает значительное количество органических и неорганических веществ, в частности, водорастворимых солей тяжелых металлов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. Традиционные технологии очистки почв и вод от ионов тяжелых металлов основаны, как правило, на применении синтетических ионитов и активированных углей. Применение таких технологий ограничивается высокой стоимостью сорбентов и необходимостью их периодической регенерации. В последние десятилетия возрос интерес к созданию эффективных и экономичных поглотителей тяжелых металлов на основе гуминовых кислот твердых горючих ископаемых. Особенностью применения гуминовых кислот является то, что они находятся в составе твердых горючих ископаемых в связанном состоянии. Это обуславливает необходимость применения различных способов их активации. Перспективным источником гуминовых кислот является торф, в котором их содержание достигает 75%. Учитывая большие запасы и широкую распространенность торфа, научное обоснование и разработка новых технологических решений, обеспечивающих повышение выхода и сорбционной способности получаемых из торфа гуминовых кислот, для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах горных предприятий, является актуальной задачей.

**Цель работы.** Обоснование и разработка технологических решений по получению и применению реагентов на основе торфа для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах горных предприятий.

**Идея работы** состоит в использовании способности гуминовых кислот, полученных на основе механической и механохимической активации торфа, эффективно связывать ионы тяжелых металлов для снижения их содержания в сточных водах горных предприятий.

**Основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. Использование реагента на основе торфа природной влажности, полученного путем его механохимической активации в присутствии гидроксида кальция с последующей нейтрализацией щавелевой кислотой, позволяет снизить содержание стронция и марганца в слабощелочных сточных водах.

2. Применение осадков, образующихся при очистке промышленных сточных вод реагентами на основе торфа для создания почвенного слоя на отвалах и хвостохранилищах горно-перерабатывающих предприятий, обеспечивает увеличение всхожести и энергии прорастания семян сельскохозяйственных культур, используемых при биологической рекультивации.

3. Механоактивация при получении торфяных реагентов обеспечивает существенное увеличение выхода гуминовых кислот из торфов, имеющих различный состав и степень разложения.

4. Использование гидроксида кальция при механохимической обработке торфа приводит к блокированию фульвокислот и увеличению сорбционных свойств гуминовых кислот при очистке сточных вод от тяжелых металлов.

**Обоснованность и достоверность положений, выводов и рекомендаций подтверждаются:** представительным объемом экспериментальных исследований, проведенных на образцах торфов различного происхождения; использованием для изучения состава и свойств торфов стандартных и апробированных методик, а также аппаратуры с высокими метрологическими характеристиками; высокой сходимостью и

воспроизводимостью результатов лабораторных и натуральных экспериментов по очистке вод от марганца и стронция.

**Методы исследований**, использованные в диссертационной работе: стандартные методы определения состава и свойств торфа; гравитационные (седиментация и центрифугирование) методы определения влаги в торфе; метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS для определения содержания химических элементов в торфе, водных растворах и осадках; хемосорбционные методы определения содержания кислородсодержащих функциональных групп в торфе; натуральный эксперимент; термогравиметрические методы исследования процессов термоокислительной деструкции торфа и осадков; стандартный метод определения всхожести семян.

#### **Научная новизна работы**

1. Установлено, что для исследованных торфов, выход гуминовых кислот закономерно изменяется с изменением степени разложения органического вещества.

2. Показано, что сорбционная способность гуминовых кислот в составе торфа по отношению к ионам тяжелых металлов может быть увеличена за счет блокирования фульвокислот ионами кальция.

3. Обоснованы режимы получения реагента на основе торфа для очистки слабощелочных сточных вод от стронция и марганца. Показано, что применение для нейтрализации раствора щавелевой кислоты позволяет повысить степень очистки воды от стронция и марганца в среднем на 25-40%.

4. Установлено, что осадки, образующиеся в результате очистки сточных вод торфяным реагентом, содержат больше углерода и водорода по сравнению с исходным торфом, а концентрации химических элементов в этих осадках не превышают предельно допустимых значений, регламентированных для почв.

**Практическое значение и реализация результатов работы.** На основе проведенных автором исследований разработаны:

- методика подготовки торфяного реагента для очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов, включающая описание схемы и режимы получения реагента;

- методика определения соотношения свободной и связанной влаги в торфяной массе, регламентирующая порядок отбора проб, методы их подготовки и процедуру количественной оценки содержания свободной и связанной влаги в пробе;

- лабораторный практикум «Очистка вод от тяжелых металлов гуминовыми кислотами».

Методика подготовки торфяного реагента для очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов используется на АО «Ковдорский ГОК» в опытно-промышленных исследованиях и разработке методов очистки сточных вод предприятия от марганца и стронция.

Лабораторный практикум «Очистка вод от тяжелых металлов гуминовыми кислотами» используется в НИТУ «МИСиС» в качестве учебного пособия для студентов направлений подготовки «Физические процессы горного или нефтегазового производства» и «Горное дело».

**Апробация работ.** Основные научные и практические результаты работы были представлены на научных симпозиумах «Неделя горняка» (МГГУ, Москва, 2012–2015 гг.), на международной конференции «Наука об угле» («Coal Science and technology», Penn State University, USA, 2013), на выставке «Образование и наука» (Берлин, 2013), на международном Российско-Казахском симпозиуме «Углекислота и экология Кузбасса» (Кемерово, 2014).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 5 научных работ, включая два патента на изобретения.

## **Глава 1. Применение гуминовых кислот твердых горючих ископаемых для очистки сточных вод от тяжелых металлов**

### **1.1 Состав сточных вод горных предприятий и методы их очистки**

Функционирование предприятий горнодобывающего и горноперерабатывающего комплекса связано с серьезными экологическими последствиями – загрязнению территорий и водных бассейнов отходами добычи сырья и его переработки [1–3].

Сточные воды образуются на всех этапах технологического процесса: добычные шахтные и карьерные воды, воды обогатительного комплекса, подотвальные воды. Добычные воды характеризуются показателем рН от кислого до слабощелочного и высоким содержанием растворенных солей тяжелых металлов. В работе [4] приведены данные Магнитогорского государственного технического университета по исследованию медьсодержащих сточных вод. Показано, что диапазон изменений концентраций загрязняющих компонентов и показателя рН очень широкий (таблица 1.1), даже при условии добычи руд одного типа. Характеристика подотвальных вод связана с типом перерабатываемого сырья и представляет собой значительный источник высокоминерализованных стоков. Состав сточных вод горно-обогатительных предприятий сложен и зависит от минералогических характеристик сырья, принятого метода обогащения и реагентного режима. Условно такие воды могут быть разделены на две неравные группы: хвосты в виде пульпы и различные сливы, в том числе сливы сгустителей концентратов [5, 6]. Величина рН сточных вод обогатительных предприятий колеблется в пределах от 8 до 12. [5]. Основными источниками загрязнения сточных вод являются органические и неорганические флотационные реагенты и продукты их взаимодействия с компонентами руды [7, 8]. Содержание ионов кальция и магния обуславливает жесткость сточных вод. В таблице 1.2 приведен ориентировочный химический состав сточных вод обогатительных предприятий.

**Таблица 1.1** Показатели качества рудничных вод горных предприятий [4]

Показатели	ГОКи							
	Сибайский филиал УГОК		УГОК		Березовское РУ		Бурибаевское РУ	Гайский ГОК
	Шахтная вода Сибайский рудник	Рудничная вода Камаганский карьер	Рудничные воды Учалинский карьер	Карьерные воды Молодежное месторождение	Шахтная вода ш. «Южная»	Шахтная вода ш. Северная	Рудничные воды Октябрьское месторождение	Рудничная вода
Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>	606,8	111,38	1532,4	н/д	342,0	190	1818,0	1916,0
Хлориды, мг/дм <sup>3</sup>	54,2	49,63	115,8	42,6	44,0	50,2	709,0	1164,0
Медь, мг/дм <sup>3</sup>	0,042	0,014	67,0	0,38	0,52	0,001	16,0	0,369
Цинк, мг/дм <sup>3</sup>	0,227	1,611	189,0	10,8	0,120	0,01	18,0	0,075
Железо, мг/дм <sup>3</sup>	0,436	0,067	240,0	н/д	6,6	1,4	37,5	0,067
рН	8,1	6,00	4,7-7,15	5,8	7,8	8,2	3,5	7,1
Кальций, мг·экв/дм <sup>3</sup>	5,4	2,40	20,0	н/д	96,93	180	н/д	29,04

**Таблица 1.2** Ориентировочный химический состав промышленных сточных вод обогатительных фабрик (по данным [9])

Наименование	рН	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>						
		Na	Ca	Mg	Cu	Zn	Pb	Fe <sub>общ</sub>
ПДК [10]	-	120,0	180,0	40,0	0,01	0,01	0,006	0,1
Медная руда	7,2	-	642,0	96,0	3,0	-	-	15,0
Свинцово-цинковая руда	8,7	100,5	98,0	4,8	0,15	0,18	0,05	0,02
Полиметаллическая руда	8,5	150,0	100,0	15,0	0,5	0,8	0,08	0,3
Полиметаллическая баритсодержащая руда	9,0	30,0	80,0	70,0	0,7	0,5	0,3	0,2

Авторы [4] указывают на существенное влияние внешних факторов в формирование состава сточных вод. При этом отмечено, что вклад антропогенных факторов непрерывно возрастает, что приводит к существенному увеличению содержания металлов в сточных водах.

В соответствии с ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 [11] к тяжелым металлам относятся металлы с атомной массой более 50, которые, при определенных концентрациях, могут оказывать токсичное действие. Ионы тяжелых металлов имеют высокую биологическую активность, а учитывая их токсичность, в повышенных концентрациях представляют опасность для окружающей среды и, как следствие, для здоровья человека. Так, согласно [12–15] марганец приводит к поражению центральной нервной системы, стронций опорно-двигательного аппарата, медь и цинк к анемии. Сантуризм или отравление свинцом – наиболее распространенный вид отравления тяжелыми металлами, затрагивает практически все функции организма. Помимо этого свинец усиливает в 5 раз канцерогенный эффект углеводов и повышает токсический эффект других металлов.

В соответствии с [16, 17] выделяют следующие методы очистки: механические [18, 19], химические [20, 21], физико-механические [22], биологические [23, 24]

Наиболее распространенными для очистки сточных вод от тяжелых металлов являются методы, основанные на ионном обмене и сорбции.

В промышленности широко используют фильтрующие элементы на основе ионитов. Принцип их работы основан на замещении и связывании подвижных ионов в матрице растворенными в воде ионами тяжелых металлов [25, 26]. В качестве фильтрующих материалов используют синтетические и природные иониты, например цеолиты [27, 28].

К преимуществам ионитов, как фильтрующих элементов, можно отнести высокую степень очистки воды от тяжелых металлов, достаточно легко внедряемую автоматизацию процесса очистки, а также возможность производства фильтра с конкретными характеристиками на основе матриц искусственного происхождения. Ионообменные смолы синтезируют в виде мелких зерен или гранул различного размера и формы [29, 30]. Кроме фильтрации ионов тяжелых металлов при таких способах происходит также удержание твердых микрочастиц (глина, песок, карбонаты и пр.) за счет хорошей дисперсности ионитной загрузки в фильтре. Однако у таких способов очистки есть и существенные недостатки: периодически фильтры необходимо регенерировать, так как все вакантные места в матрице заполняются. До сих пор остается открытым вопрос: как поступать с удаляемым из фильтра при регенерации загрязняющим веществом. Не существует ни одного полностью безопасного способа утилизации (переработки) отходов регенерации ионообменных фильтров. Высокая стоимость зарубежных и ограниченное производство отечественных аналогов ставит вопрос о широкой применимости данной технологии.

Сорбционный способ очистки вод [31] от тяжелых металлов является наиболее универсальным, т.к. позволяет провести очистку практически до любой остаточной концентрации. В качестве сорбентов используют

природные и синтетические материалы: глинистые минералы [32, 33], бентониты [34-36], лигнин [37, 38], силикагель [39], производственные отходы (зола, опилки, кора) [40-42], различные гранулированные сорбенты и т.д.

Наибольшее практическое распространение в качестве сорбентов получили активированные угли (АУ) [43-46]. АУ – это целый класс гидрофобных сорбентов с развитой пористой структурой и поверхностью до 1800 м<sup>2</sup>/г. Популярность АУ, как сорбентов, обусловлена высокоразвитой поверхностью, хорошо сорбирующей органические и неорганические вещества [47]. Очистка происходит за счет процессов сорбции и ионного обмена. Однако активированные угли обладают малой селективностью и невысокой сорбционной емкостью по отношению ко многим загрязнителям, в то же время стоимость их производства и регенерации высока.

В последние десятилетия возросло внимание к использованию сорбционного потенциала гуминовых кислот (ГК), входящих в состав твердых горючих ископаемых (ТГИ). Гуминовые кислоты обладают свойством связывать ионы тяжелых металлов с образованием стабильных комплексов. Так, в Институте горючих ископаемых [48] были проведены работы по исследованию гуминовых веществ ТГИ для создания эффективных и экономичных поглотителей при очистке сточных вод от тяжелых металлов, нефтепродуктов, красителей и других вредных примесей. На основе этих исследований авторами [49] разработаны технологии получения твердых угольных катионитов и жидких гель-сорбентов из бурых углей. К сожалению к настоящему времени такие технологии не получили широкого практического применения. Помимо углей, перспективным источником гуминовых кислот является торф. Ряд проведенных на сегодняшний день исследований [50-54] подтверждают эффективность применения торфов в качестве основы для очистки сточных вод от различных загрязнителей.

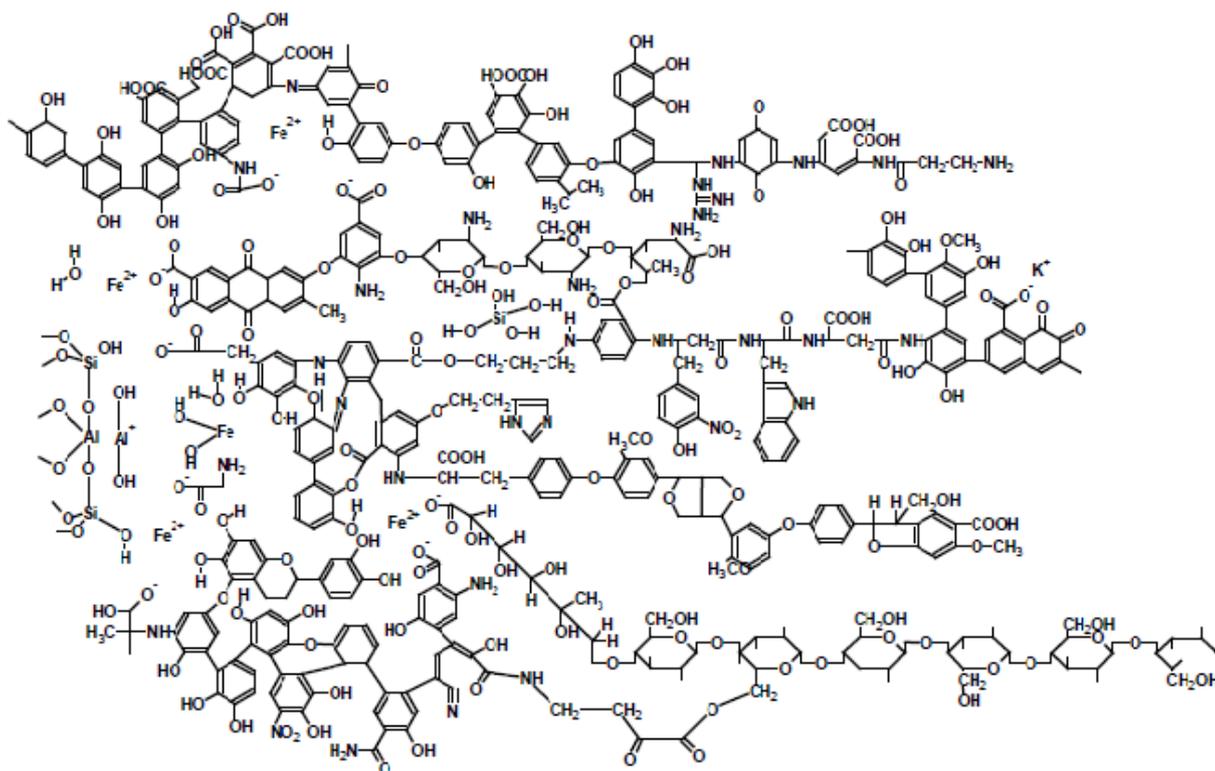
## **1.2 Состав и свойства гуминовых веществ твердых горючих ископаемых**

История изучения гуминовых веществ (ГВ) насчитывает уже более двухсот лет. Впервые их выделил из торфа и описал немецкий химик Ф. Ахард в 1786 году. Немецкие исследователи разработали первые схемы выделения и классификации, а также ввели и сам термин – «гуминовые вещества». В исследование химических свойств этих соединений в середине XIX века большой вклад внес шведский химик Я. Берцелиус и его ученики, затем в XX веке советские и российские ученые: М.А. Кононова, Л.А. Христева, Л.Н. Александрова, Т.А. Кухаренко, Д.С. Орлов и другие [55-61].

Гуминовые вещества – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных органических соединений, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [61].

Основными источниками гуминовых веществ (в порядке увеличения) являются: морские воды, речные воды, болотные воды, почвы, торфа, бурые угли [62, 63]. Наибольшее количество извлекаемых ГВ, до 85 % содержится в окисленных бурых углях [64]. Второй источник гуминовых веществ – торф, мировые запасы которого превышают 500 млрд. тонн. Также высокие содержания ГВ выявлены в сапропелях [64].

К фундаментальным свойствам ГВ относят неоднородность их строения, нестехиометричность состава, и полидисперсность [65]. У гуминовых веществ из различных источников происхождения общий характер структуры: наличие каркасной части в виде ароматического углеродного скелета, с заместителями в виде алкильных и других функциональных групп, и периферической части, состоящей из полисахаридов и полипептидных фрагментов [65]. На рисунке 1.1 приведен гипотетический структурный фрагмент ГВ почв [66].



**Рисунок 1.1** – Гипотетический структурный фрагмент ГВ почв [66]

Химический состав ГВ определяется в первую очередь источником их происхождения: максимальное содержание кислорода, и, следовательно, кислородсодержащих функциональных групп наблюдается в ГВ вод, и снижается в ряду воды – почвы – торф – уголь [61, 62]. Соответственно в этом ряду повышается содержание углерода и снижается содержание водорода [61, 62]. Присутствие в ГВ карбоксильных, гидроксильных, карбонильных групп в сочетании с ароматическими структурами обеспечивает способность гуминовых кислот вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах (таблица 1.3).

**Таблица 1.3** – Роль функциональных групп в составе ГВ [67]

Структурная группа	Тип взаимодействия
COOH	Ионный обмен
CAr-OH	Комплексообразование
$\text{>C=O}$	Окисление-восстановление
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Донорно-акцепторные
-CH <sub>n</sub>	Гидрофобные взаимодействия

Согласно общепринятой классификации [62, 68] гуминовые вещества подразделяют на три составляющие, в зависимости от растворимости в кислотах и щелочах. Гумин – не извлекаемый остаток, не растворимый ни в щелочах, ни в кислотах, гуминовые кислоты (ГК) – фракция растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при pH < 2); фульвокислоты (ФК) – фракция, растворимая и в щелочах и в кислотах.

Гуминовые кислоты – группа сложных органических соединений с относительно высокой молекулярной массой, находящихся в виде свободных гуминовых кислот и солей (гуматов) [69]. В воде они слабо растворимы.

Фульвокислоты отличаются от ГК более светлой окраской, большей окисленностью и меньшим содержанием углерода. Качественный состав функциональных групп такой же, как у ГК, но количество гидроксильных и метоксильных групп больше. Фульвокислоты хорошо растворимы в воде и обладают большей емкостью поглощения [70, 71].

С одновалентными катионами ГК (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) образуют водорастворимые соли, а с двух- и трехвалентными (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) легко выпадают в осадок. Фульвокислоты с одно- и двухвалентными катионами образуют водорастворимые соли, однако в щелочной среде (pH > 8) часть ФК может быть осаждена ионами кальция и бария. С трехвалентными катионами ФК могут также образовывать водорастворимые

комплексные соединения, либо выпадать в осадок, в зависимости от внешних условий [72-74].

Эти существенные отличия во взаимодействии с катионами формируют основную проблему использования гуминовых веществ для очистки сточных вод. Фульвокислоты, обладая большей в сравнении с ГК активностью и емкостью поглощения, взаимодействуют с ионами тяжелых металлов, с образованием неустойчивых легко растворимых комплексов. В результате часть ионов металлов остается в растворах, что снижает эффективность их удаления. В связи с этим при разработке технологий использования гуминовых кислот твердых горючих ископаемых необходимо учитывать содержание и свойства образующихся фульвокислот.

Содержание ГК в торфе колеблется в широких пределах от 5 до 70 %, при этом оно снижается при переходе от низинного торфа к верховому. Среднее содержание ГК составляет 39,1; 37,7 и 24,5 % для низинного, переходного и верхового типов торфа соответственно. В то же время содержание ФК находится в обратной зависимости: 16,8, 18 и 17,9 % для низинного, переходного и верхового соответственно. Такое различие обусловлено минеральным режимом питания торфяных месторождений.

Гуминовые кислоты являются основными веществами, определяющими свойства торфяных систем [75]. В зависимости от вида торфа и степени разложения органического вещества ГК и ФК имеют различный элементный состав (таблица 1.4).

**Таблица 1.4** – Элементный состав гуминовых и фульвокислот [75]

Гуминовые вещества	Содержание, %				
	С	Н	N	О	С/Н (атомное соотношение)
ГК	46-61	2,8-6,6	2-6	31-40	0,98
ФК	40-52	4-6	2-6	40-48	0,7-0,92

В золе гумусовых кислот торфа практически всегда находятся сера, фосфор, кремний, железо и алюминий. Содержание серы и фосфора колеблется в пределах:  $S=0,1-1,29$  %,  $P=0,03-0,5$  %. Сера можно считать обязательным конституционным элементом, она входит в состав некоторых аминокислот, кроме того сера была найдена в виде адсорбционных комплексов, например сульфатов [75].

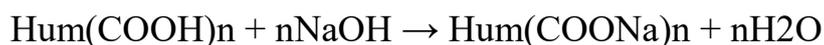
### **1.3 Методы активации гуминовых кислот твердых горючих ископаемых**

В торфе, как и во всех ТГИ, гуминовые кислоты находятся преимущественно в связанном состоянии, и имеют сравнительно низкую активность. Их реакционно-способные центры блокированы примесями разного рода [61]. Для использования потенциала ГК применяют различные физические и химические воздействия, которые приводят к частичной деструкции органического вещества ТГИ [76]. Наиболее часто применяют следующие виды активации: гидратация, кислотный и щелочной гидролиз, обработка окислителями, давлением, температурой, механоактивацией и т. д. Для этих целей используют интенсивные механические и физико-химические воздействия в аппаратах различного рода. Рассмотрим подробно наиболее распространенные методы активации ГК в составе твердых горючих ископаемых.

Обработка твердых горючих ископаемых минеральными кислотами приводит к их деминерализации и кислотному гидролизу. Согласно исследованию [77], обработка углей раствором соляной кислоты приводила к изменению распределения размера пор по объему за счет образования пустот в угольной матрице в ходе частичного удаления дискретных минералов. Одновременно с деминерализацией происходит увеличение содержания карбоксильных и гидроксильных групп. Вероятным представляется объяснение, предложенное авторами работ [78-81], согласно которому катионы щелочноземельных металлов, ассоциируя надмолекулярную

структуру посредством карбоксильных групп, затрудняют контакт растворителя с фрагментами органической массы угля.

Щелочная активация гуминовых кислот основана на их способности растворяться в гидроксидах. На этом базируется большинство методов выделения ГК. Обработка торфа раствором NaOH приводит к образованию растворимых гуматов Na [61, 82]:



Обработка ТГИ щелочными растворами приводит к гидролизу и взаимодействию ГК образованием водорастворимых гуматов. Тем самым повышается сорбционная активность торфа. Нейтрализация образующихся гуматов кислотами приводит к образованию собственно гуминовых кислот. Так в работе [50] показано, что после обработки торфа в щелочной среде его сорбционная емкость возросла в 6 раз в сравнении с необработанным торфом.

Вопрос эффективности применения механо- и механохимического воздействия (МА) на ТГИ широко освещен в работе [83]. По данным [84] аналогичный эффект, оказывает механическая обработка торфа.

Наиболее распространенным способом МА является активация в мельницах. Это обусловлено относительной простотой проведения операции и широкой распространенностью аппаратов [85-87]. Увеличение реакционной способности твердых веществ при механической активации ТГИ происходит не столько за счет увеличения поверхности при измельчении (что является основным назначением мельниц), сколько за счет накопления в твердом веществе различного рода дефектов [88]. Таким образом механоактивация приводит к частичной деструкции органического вещества ТГИ, с образованием более низкомолекулярных веществ, в том числе гуминовых.

#### **1.4 Технологические решения по использованию гуминовых кислот торфа и других твердых горючих ископаемых для очистки сточных вод от тяжелых металлов**

Как показано выше, одним из перспективных направлений решения задач очистки сточных вод промышленных предприятий является получение и последующее использование в экологических целях гуминовых кислот торфов, бурых и окисленных каменных углей.

Существует способ очистки сточных вод от тяжелых металлов обработкой их гуминовыми веществами, выделенными из торфа [89]. Показано, что использование гуминовых веществ для осаждения из сточных вод ионов ртути эффективно при массовом соотношении металл/гуминовое вещество от 1/50 и более.

В авторском свидетельстве [90] в качестве гуминовых веществ использовали 1 мас. % водные растворы аммонийных солей гуминовых кислот с рН 9,3, выделенных из торфа. При добавлении этих гуминовых веществ к 1 литру сточной воды с рН 3,85 и содержанием ванадия 54,7 мг/л, при массовом соотношении ванадий/гуминовое вещество 1/50 и 1/72,4 была получена сточная вода с рН соответственно 8,6 и 9,1. Остаточное содержание ванадия при этом составило 0,5 и 2,0 мг/л.

Такие способы имеют общий недостаток – использование в больших количествах гуминовых веществ и аммонийных солей гуминовых кислот (в соотношении 1-50 и более) вызывает вторичное загрязнение сточных вод гуматами, фульвокислотами, гиматомелановыми кислотами, примесями сахаров, пектиновых и других веществ.

Авторами [91] предложен способ очистки сточных вод от вольфрама путем их обработки химическим реагентом. Реагент представляет собой 0,5 – 4 % водный раствор гумата калия или аммония. Очистку проводят при массовом соотношении вольфрам/гуматы – 1/1,2-4. Степень очистки от вольфрама при этом составила 73,4 – 97,4 %. Для перевода в осадок гуматов вольфрама в очищаемые стоки добавляют концентрированную соляную

кислоту, в результате чего очищенная вода приобретает сильно кислую реакцию среды (рН 1-2). Несмотря на снижение количества использованного реагента для очистки стоков по сравнению с использованием гуминовых веществ в способе не предусмотрено снижение влияния фульвокислот на процесс. Фульвокислоты обуславливают окрашивание очищаемых стоков в желто-коричневый цвет и могут быть частично осаждены гидроокисью кальция, но в щелочной среде при значении рН превышающем 8 [82].

Способ очистки кислых сточных вод торфощелочным реагентом (ТЩР) описанный в [92] состоит из двух этапов и включает нейтрализацию очищенных вод. ТЩР получают путем фильтрации раствора едкого натра через гранулы торфа. На первом этапе сточные воды обрабатывают ТЩР, при массовом соотношении ионов тяжелых металлов одного вида к торфощелочному реагенту как 1/(1-1,3), перемешивают и отстаивают до рН 6,4-6,95. На втором этапе сточные воды обрабатывают известковым молоком до рН 8,75-9,25 постоянно перемешивая, затем отстаивают, отделяют образовавшийся осадок и обесцвечивают. Авторы указывают на целесообразность предварительной обработки гранул торфа 0,1н. раствором соляной кислоты, с последующей обработкой их 0,1 - 1н. раствором едкого натра до полного насыщения торфяных гранул ионами натрия. Для обесцвечивания сточных вод используют метод двухстадийной коагуляции алюминийсодержащими коагулянтами с добавлением флокулянта, либо двухстадийного озонирования с последующей сорбцией.

Расчет расхода ТЩР авторы [93] ведут на один металл, поэтому при очистке полиметаллических сточных вод расходы реагента будут очень высокими. Использование высоких соотношений реагент/сточные воды может привести к загрязнению вод натрием и органическими соединениями.

Описанные выше способы предполагают использование гуминовых веществ, полученных из торфа. Применение таких технологий приводит к образованию дополнительных отходов и, соответственно удорожанию технологии.

Одним из способов использования торфа является его гранулирование. Гранулированный торф практически не разрушается при длительной эксплуатации, так десятикратная регенерация торфяной гранулированной загрузки 0,01-2,5 н. раствором минеральной кислоты не приводит к значительной потере его сорбционно-ионообменной емкости.

В работе [94] описан способ получения гранулированного адсорбента на основе верхового торфа со степенью разложения 10-15 % и влажностью 20-30 %. Для этого торф промывают, кипятят в течение 30 минут, затем перерабатывают в шнековом механизме и подсушивают до 80-82 % влажности. Полученную торфяную массу обрабатывают водными растворами солей натрия и марганца, с весовыми концентрациями 5-15 % и 1-5 % соответственно. Адсорбент гранулируют на тарельчатом грануляторе, сушку полученных гранул ведут до постоянной массы в радиационно-конвективном режиме при температуре 30-35 °С. По данным авторов [99] эффективность очистки вод от ионов меди, цинка и железа с применением данной технологии составит около 99 %.

Применение гранулированного торфа может частично заменить, например синтетические смолы, дорогостоящие искусственные материалы, производство которых сопряжено с загрязнением окружающей среды вредными веществами.

Авторами [94] предложено устройство для очистки сточных вод, включающее катионо- и анионообменники. Загрузку катионообменника выполняют с использованием гранулированного торфа, подготовленного следующим образом. Верховой торф высокой степени разложения и влажностью около 80 % гранулируют в грануляторе методом окатывания, полученные шарообразные торфяные гранулы сушат до влажности около 13%, затем и обрабатывают 0,1 н. раствором соляной кислоты, перемешивая в течение 12 часов. После окончания обработки раствор кислоты сливают через сито.

Использование верхового торфа высокой степени разложения обусловлено меньшим размером его пор и их более однородной структурой. В процессе окатывания торфа и последующего высушивания при складировании россыпью, улучшаются его физико-механические свойства, увеличивается насыпная плотность, уменьшается набухаемость, возрастают прочностные свойства, фракционный состав становится однородным. Авторы считают целесообразным предварительно обрабатывать торф 0,01-1 н раствором соляной или серной кислоты, для удаления природно-сорбированных ионов и легкогидролизуемых соединений, что должно привести к увеличению обменной емкости катионообменной загрузки.

В работе [95] описан метод очистки кислых сточных вод горнодобывающей промышленности с использованием торфо-гуминового препарата. Препарат получают при помощи химического, механохимического и баротермического воздействий на торф. При этом выход гуминовых кислот повышается (в три раза), показатель рН препарата составляет 12. Приведены примеры очистки сточных вод различных предприятий горнодобывающей промышленности таким препаратом, показано, что степень очистки составляет от 66 до 99 %, в зависимости от типа и исходной концентрации элемента, а также расхода препарата. Показатель рН очищенных вод пропорционально увеличивается при увеличении расхода препарата.

Представленный метод был доработан и запатентован, как комплексный способ очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов с использованием щелочного торфо-гуминового препарата [96]. Предполагается, что разработанный способ позволит обеспечить эффективную очистку промышленных сточных вод от экологически опасных элементов и обеспечить извлечение полезных компонентов (тяжелых металлов), т.е. осуществить промышленную переработку промышленных стоков, а также снизить затраты на утилизацию отходов. Техническое осуществление данного способа предполагает устройство специального отстойника, позволяющего отводить очищенную воду и образующийся

осадок, с последующим отстаиванием и откачиванием воды, фильтрованием и промыванием осадка. Затем осадки подвергают термической обработке с образованием оксидов металлов. Такой способ является технологически и экономически целесообразным только в случае высокой концентрации в водах доизвлекаемых элементов и их высокой стоимости. Заявленный показатель рН очищенной воды значительно сужает область применения данного способа. Так, при исходном рН 4,1, после очистки значение рН увеличивается до 6,4-8,2, в зависимости от расхода препарата. Т.е. использование его даже для очистки слабокислых вод потребует дополнительных работ по снижению рН.

Авторами [97] был расширен способ [98] и разработан гумино-минеральный реагент из природных гумитов и каустобиолитов угольного ряда, содержащий гуминовые кислоты и их соли. Для получения такого реагента могут быть использованы торф, бурый, бурый окисленный или каменный окисленный уголь. Содержание природно-гидратированных гуминовых кислот в исходном сырье должно быть не менее 25 %, зольность не более 30 %, выход летучих веществ не более 40 %. Реагент получают путем гидратации гумитов и каустобиолитов угольного ряда при смешивании их с водой и щелочного гидролиза. Состав готового реагента: гумиты и каустобиолиты угольного ряда – 40-50 % на сухое, щелочь 1-7,5 % на сухое, вода. Гидратацию и гидролиз ведут до достижения реагентом от вязкотекучей до пластичной консистенции и значения рН от 6,5 до 8.

При очистке сточных вод с использованием данного реагента происходит связывание ионов тяжелых металлов гуминовыми кислотами и гуматами по типу ионного обмена с образованием водонерастворимых соединений. Затем вводят гидроксид кальция, при этом гуматы и водорастворимые гуминовые кислоты взаимодействуют с кальцием и образуют водонерастворимый гумат кальция, который профильтровывает воду и выводит из нее загрязненные примеси. Обработанную воду отстаивают, воду отводят, а осадок удаляют и обезвоживают. Обезвоженный

осадок сжигают при температуре 800 °С, при этой температуре разлагаются гуминовые вещества без образования вредных соединений. Остаток после сжигания компостируют и получают удобрение. Недостатками данного способа, является большое количество гумино-минерального реагента (1-7% от массы сточных вод) вводимого в сточные воды; дополнительное введение в воду гидроокиси кальция, может привести к увеличению жесткости воды и осолонению почв.

Следует отметить, что большинство разрабатываемых способов ориентировано на использование получаемых реагентов для очистки кислых вод. В таком случае выделение свободных гуминовых кислот происходит одновременно с нейтрализацией кислых вод щелочным реагентом (гуматом). Также особенностью разрабатываемой технологии является предварительное выделение ГК из углей и торфа в виде щелочных растворов, что приводит к образованию дополнительных отходов.

Вопросы применения реагентов на основе гуминовых кислот твердых горючих ископаемых для очистки слабощелочных вод (наиболее распространенных в горно-обогательном производстве) практически не отражены в современной литературе.

В предлагаемых технических решениях по применению гуминовых кислот для очистки вод от тяжелых металлов крайне мало уделяется внимания вопросам состава осадков, образующихся в процессе очистки и их дальнейшего использования. В качестве решений предлагается их сжигание или компостирование. С другой стороны, учитывая, что состав этих осадков будет формироваться на основе гуминовых веществ, вполне вероятно полагать, что они могут быть использованы в качестве основы почвенного слоя или компонентом удобрений.

На основании анализа литературных источников по теме исследования сформулированы основные задачи работы:

1. Изучить вещественный и химический состав торфов как основы реагентов для очистки промышленных сточных вод горных предприятий от

тяжелых металлов.

2. Исследовать влияние различных способов активации гуминовых кислот в составе торфа на их выход и сорбционные свойства при взаимодействии с тяжелыми металлами.

3. Разработать способ подготовки реагента для очистки слабощелочных сточных вод, образующихся в результате деятельности горно-обогатительного предприятия ОАО «Ковдорский ГОК».

4. Провести опытные опробования торфяного реагента на производственной площадке.

5. Исследовать состав осадков, образующихся при очистке промышленных сточных вод реагентом на основе торфа, и разработать технологические решения по их использованию.

## **Выводы:**

1. Состав промышленных сточных вод горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий характеризуется широким разбросом по показателю кислотности (рН) и высоким содержанием ионов тяжелых металлов.

2. Состав и свойства гуминовых кислот твердых горючих ископаемых определяют возможность их использования для связывания ионов тяжелых металлов в нерастворимые комплексы. Гуминовые кислоты находятся в торфе, как и во всех ТГИ, в связанном состоянии, для их выделения используют различные методы активации.

3. Более высокая активность фульвокислот (образующихся одновременно с гуминовыми кислотами при активации) по отношению к ионам тяжелых металлов, снижает эффективность их связывания в нерастворимые комплексы.

4. Показана возможность использования гуминовых кислот торфа для снижения содержания ионов тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий.

5. Основными технологическими решениями по использованию ГК для очистки сточных вод от тяжелых металлов разработаны для кислых вод. Для слабощелочных и щелочных сточных вод опыт применения гуминовых кислот в литературе не описан.

6. При разработке технологических решений, связанных с применением гуминовых кислот торфа (и в целом ТГИ) для очистки сточных вод от тяжелых металлов, мало уделено внимания использованию осадков, образующихся в процессе очистки.

## Глава 2. Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны три торфа различных месторождений Российской Федерации. Основной массив исследований был проведен на торфе 1, месторождение которого расположено в непосредственной близости от ОАО «Ковдорский ГОК», сточные воды которого были использованы в настоящей работе для оценки эффективности связывания тяжелых металлов гуминовыми кислотами торфяных реагентов. В соответствии с геологическим отчетом о результатах разведки месторождения торфа на участке Лейпи (торф 1) с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.2001 г. и Протокола № 49-01 от 04.12.2001 г. заседания ТКЗ при комитете природных ресурсов по Мурманской области по утверждению запасов торфа месторождения Лейпи, месторождение торфа «Лейпи» находится в Ковдорском районе Мурманской области, в 14 км от подсобного хозяйства ОАО «Ковдорский ГОК» поселка Лейпи и в 27 км от железнодорожной станции Ковдор. Торф водонасыщенный, средняя влажность 90,8%. Средняя мощность торфов на участке составляет 2,2 м.

Средние по месторождению физико-механические свойства торфа: плотность – 1,02 г/см<sup>3</sup>; степень разложения-21% (от 13 до 40%), зольность - 10,6% (от 2,9-25,4%).

Торф залегает с поверхности, подстилается осадочными породами различного гранулометрического состава верхнечетвертичного периода, тип торфа – сфагновый.

Запасы торфа категории А, подсчитанные Мурманским проектно-изыскательным отделом «Ленгипроводхоза», в пересчете на 70% влажность, составляют 70468 т.

Также в работе исследовали: торф 2 – месторождение «Васильевский мох», Тверская область, Тип торфа верховой, сосново-пушицевый, слабоминерализованный, с включениями погребенной древесины. Цвет пробы коричневый; торф 3 – Владимирская область, ОАО «Владимирторф»,

торф верховой, пушицево-сфагновый, с большим количеством неразложившихся остатков. Цвет пробы коричневый.

Поступившие в лабораторию пробы торфов имели естественную влажность и крупность. Перед проведением анализов пробы были усреднены и доведены до воздушно-сухого состояния в соответствии с ГОСТ 11303–2013 [99].

## **2.1 Методы исследований**

Для оценки торфов, как основы получения реагента для снижения уровня загрязнений промышленных сточных вод, определяли следующие показатели: степень разложения органического вещества, выход гуминовых кислот, содержание микро и макроэлементов, зольность, химический состав органического вещества, формы и содержание влаги. Для определения данных характеристик использовали как стандартные, так и оригинальные методы.

Степень разложения органического вещества является наиболее универсальной характеристикой торфа, отражающей уровень биохимического распада растений-торфообразователей. Степень разложения торфа характеризуется процентным содержанием в нем бесструктурной части, включающей гуминовые вещества и мелкие частицы негумифицированных остатков растений. Метод состоит в определении относительной площади, занятой бесструктурной частью при микроскопическом исследовании торфа в проходящем свете (увеличение 150). При этом за 100 % принимают площадь, занятую бесструктурной частью и растительными остатками. Площадь, занятую бесструктурной частью, выражают в процентах и принимают за показатель степени разложения. Ткани, сохранившие клеточную структуру, принимают за растительные остатки. Степень разложения (R, %) определяли по ГОСТ 28245-89 [100], но в отличие от стандартного, в качестве образцов использовали тонкие шлифы торфа. Тонкие шлифы торфов готовили по

следующей методике: воздушно-сухую пробу торфа смешивали с расплавленным шеллаком и делали брикет методом горячего прессования. Брикет проваривали в смеси канифоли и о-ксилола в течение нескольких часов. Затем одну поверхность брикета последовательно шлифовали и полировали на корундовых порошках разной крупности. Полученную поверхность приклеивали к предметному стеклу на специальный эпоксидный клей. После фиксации образца брикет шлифовали до получения тонкого шлифа (толщина 12-14 мкм).

Выход свободных гуминовых кислот ( $(\text{HA})^{\text{daf}}$ , %) определяли по методике аналогичной ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) [101]. Сущность метода заключается в однократной экстракции гуминовых кислот из аналитической пробы 1%-ным раствором гидроксида натрия при нагревании, последующем осаждении гуминовых кислот избытком соляной кислоты и определении массы полученного осадка.

Химический состав минеральной части торфа определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS. Предварительно пробу торфа озоляли при  $815 \pm 10$  °C по ГОСТ 11306-2013 [102], а золу полностью переводили в раствор смесью минеральных кислот. Метод ICP-MS был использован также для определения содержания химических элементов в исследуемых водах и водных растворах.

Для предварительной оценки сорбционных свойств торфов определяли содержание в них функциональных кислородсодержащих групп по методике, описанной в [103], разработанной на основе [104, 105]: суммарных кислых групп (СК), фенольных (ФГ), карбоксильных (КБС) и карбонильных (КБН).

Суммарное содержание кислых групп СК (мг-экв/г) определяли по реакции торфа с 0,06N раствором едкого бария. Содержание карбоксильных групп КБС (мг-экв/г) определяли по реакции торфа с ацетатом кальция. Содержание фенольных гидроксидов ФГ (мг-экв/г) определяли по разности между суммарными кислыми группами и карбоксильными. Карбонильные

соединения КБН (мг-экв/г) определяли по реакции веществ, содержащих карбонильную группу, с 1%-ым раствором фенилгидразина.

Аналитическую влагу торфа ( $W^a$ , %) определяли по ГОСТ 11305-2013 [106], зольность на сухое состояние ( $A^d$ , %) по ГОСТ 11306-2013 [102], элементный состав ( $C^{daf}$ , %,  $H^{daf}$ , %,  $N^{daf}$ , %) по ГОСТ Р 54244-2010 [107], содержание серы ( $S_t^d$ , %) по ГОСТ 8606-93 [108].

Для использования торфа в качестве основы реагента для очистки сточных вод информации о содержании только аналитической влаги недостаточно. Необходимо знать не только содержание общей влаги, но и распределение ее по формам. При производстве реагента из торфа естественной влажности содержание свободной и свободно-связанной влаги необходимо учитывать при расчете материального баланса процесса очистки. Формы и содержание влаги в торфе, в настоящей работе, определяли по оригинальной методике определения свободной и связанной влаги в торфяной массе [109]. Полный текст методики приведен в приложении А.

Методика распространяется на торф в естественном обводненном состоянии, торфяные пульпы и обводненные композиционные топлива и устанавливает порядок количественной оценки содержания свободной и связанной влаги в пробе, а также методику отбора проб торфяной массы.

Метод определения свободной влаги основан на разделении торфяной массы на дисперсную фазу (вода) и дисперсную среду (торф) путем седиментации и центрифугирования. Применение разных методов связано с различными технологическими способами обезвоживания торфяной массы: осаждение в статических отстойниках и механическом обезвоживании в поле центробежной силы.

Определение свободной влаги в торфяной массе (обводненных торфов и пульп) методом седиментации проводили при нормальных условиях окружающей среды. Для испытания использовали мерные цилиндры объемом не менее 250 мл, диаметром не более 2,5 см.

Торфяную массу помещали в мерный цилиндр и отслеживали расслоение в течение 24 часов. Одновременно проводили не менее 3-х параллельных испытаний. Первые восемь часов объем отслоившейся смеси фиксировали с частотой один раз в час, затем еще через 16 часов, для оценки.

Содержание свободной влаги рассчитывали по следующей формуле:

$$W_{\text{св}} = \frac{V - V_0}{V} \times 100\%,$$

где  $V$  – общий объем исследуемой смеси, мл;

$V_0$  – объем отслоившейся жидкости, мл.

Определение свободно-связанной влаги в торфяной массе методом центрифугирования проводили с использованием лабораторной центрифуги, обеспечивающей скорость вращения 2000 об/с.

Для центрифугирования использовали среднюю пробу торфяной массы, из которой при перемешивании отбирали по 25 мл торфяной массы. Каждую пробу взвешивали и подвергали центрифугированию в течение 40 мин (при режиме работы центрифуги 2000 об/мин). Одновременно проводили не менее 3-х параллельных испытаний. После центрифугирования отделившуюся жидкую фазу помещали в предварительно взвешенный стеклянный стакан и определяли массу воды. Содержание свободно-связанной влаги рассчитывали по формуле

$$W_{\text{св-свз}} = \frac{m_{\text{ж}}}{m} \times 100\%,$$

где  $m_{\text{ж}}$  – масса жидкой фазы, выделенной в процессе центрифугирования;

$m$  – общий вес торфяной массы.

Связанную влагу определяли термическим способом, аналогично ГОСТ 11305–2013 [106]. Для проведения испытаний использовали

сушильный шкаф с электрическим обогревом, снабженный отверстиями для естественной и дополнительной вентиляции, с устойчивой температурой нагрева до 200 °С.

В качестве пробы использовали твердую фазу (фугат), полученный при определении свободной влаги методом центрифугирования. Предварительно взвешенный бюкс с 2 г пробы помещали в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 105 °С, и сушили при этой температуре в течение 2 ч, затем вынимали из шкафа, закрывали бюкс, охлаждали его в эксикаторе и взвешивали. После взвешивания проводили контрольные подсушивания продолжительностью 30 мин. Пробы подсушивали до тех пор, пока разность в массе при двух последовательных взвешиваниях не будет превышать 0,001 г, или до начала увеличения массы. Все взвешивания производили с погрешностью не более 0,002 г. Определение проводили параллельно в двух пробах.

Расчет содержания связанной влаги проводили в соответствии с ГОСТ 11305-2013 [106]

$$W_{\text{свз}} = \frac{m - m_1}{m} \times 100\%,$$

где:  $m$  – масса навески торфяной массы до сушки, г;

$m_1$  – масса навески торфяной массы после сушки, г.

В дальнейшем, разработанная методика была использована при расчете материального баланса подготовки реагента на основе торфа для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах (глава 4).

## **2.2 Вещественный и химический состав торфов, как сырья для получения реагента**

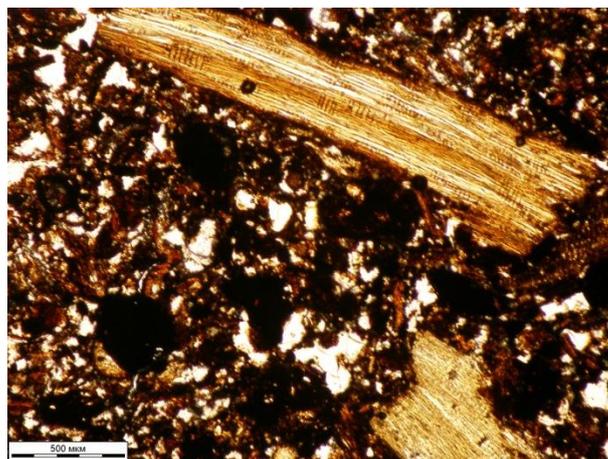
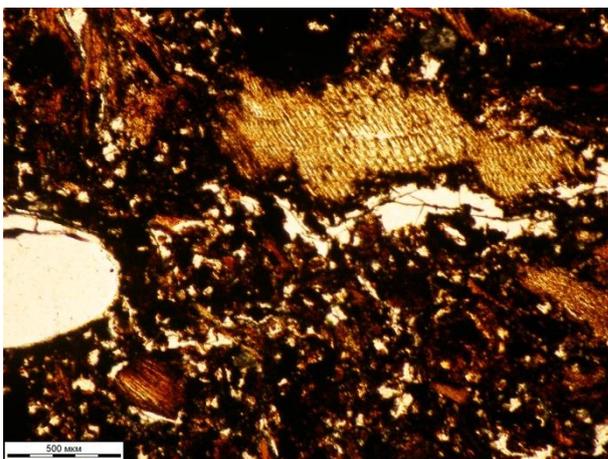
В таблице 2.1 представлена характеристика исследуемых торфов. Торфы, выбранные в качестве объектов исследования, различаются по типам

исходных растений-торфообразователей и условиям залегания. Исследованные торфы по содержанию золы относятся к мало и среднезольным. Максимальная зольность отмечена у торфа 1 – 9,7 %, минимальная у торфа 2 – 2,8 %, зольность торфа 3 составляет 6,0 %. Влажность (воздушно-сухих проб) торфов невысокая от 7 до 9,4 %. Элементный химический состав торфов 2 и 3 схожий, торф 1 отличается большим содержанием азота и присутствием серы, в количестве 0,68 % (в торфах 2 и 3 сера не обнаружена). Содержание углерода и водорода сопоставимо во всех торфах и составляет 59,05, 58,12 и 60,33 % для торфов 1, 2, 3 соответственно.

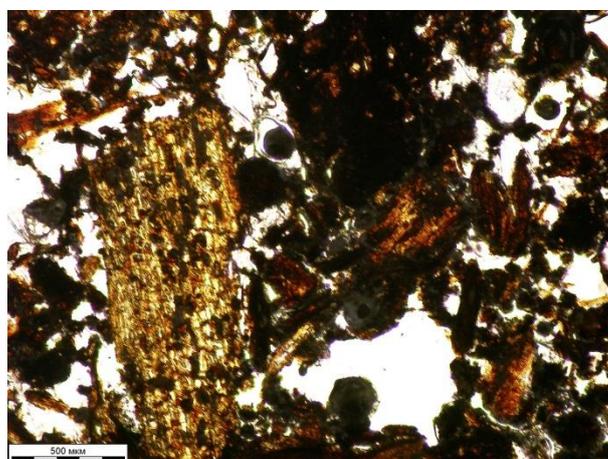
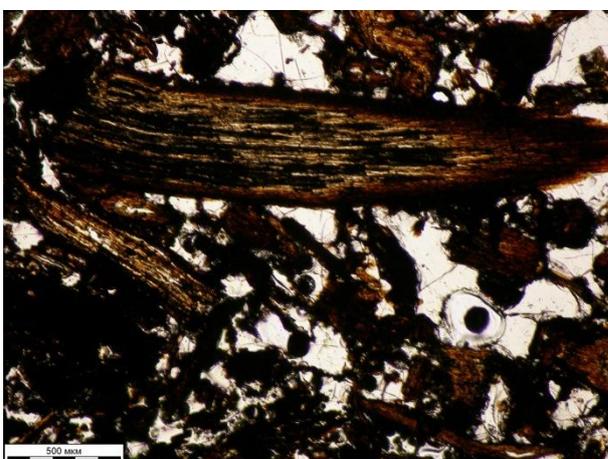
**Таблица 2.1** – Характеристика торфов

Проба, №	W <sup>a</sup> , %	A <sup>d</sup> , %	Химический состав, %				R, %	(HA) <sup>daf</sup> , %
			C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	S <sup>td</sup>		
Торф 1	9,4	9,7	59,05	6,72	2,85	0,68	68	60,7
Торф 2	7,0	2,8	58,12	6,32	1,03	-	55	51,6
Торф 3	7,3	6,0	60,33	6,13	1,23	-	37	45,3

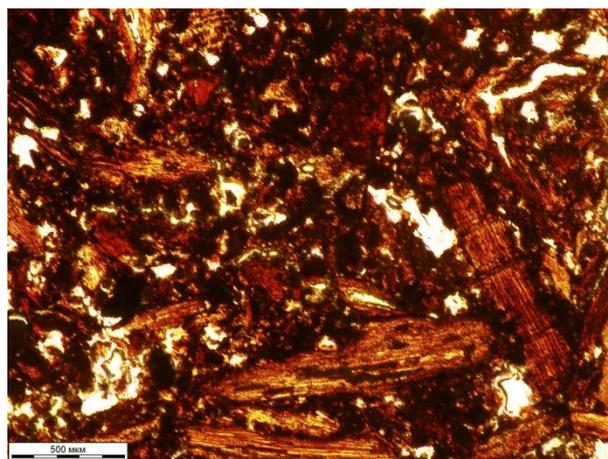
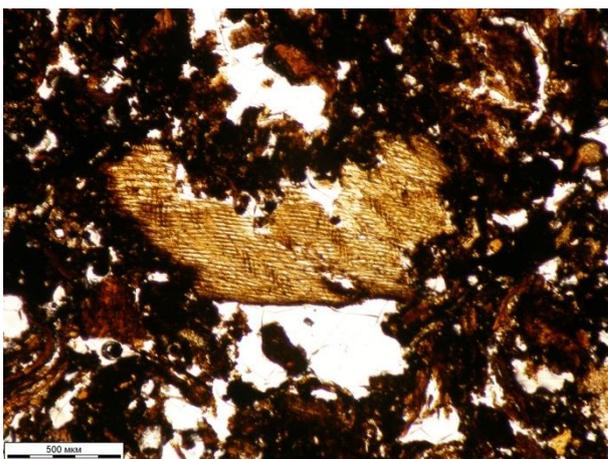
Исследуемые образцы торфов различны по степени разложения органического вещества. Образцы торфов характеризовались различным содержанием бесструктурного вещества и растительных остатков, имеющих сохраненную структуру. На рисунке 2.1 представлены микрофотографии тонких шлифов торфов. Торф 3 содержит значительное количество фрагментов неразложившейся древесины и других растительных остатков. В торфе 1 преобладает бесструктурное вещество и растительные остатки разной сохранности. По возрастанию степени разложения торфы располагаются в ряду торф 1 – торф 2 – торф 3.



Торф 1



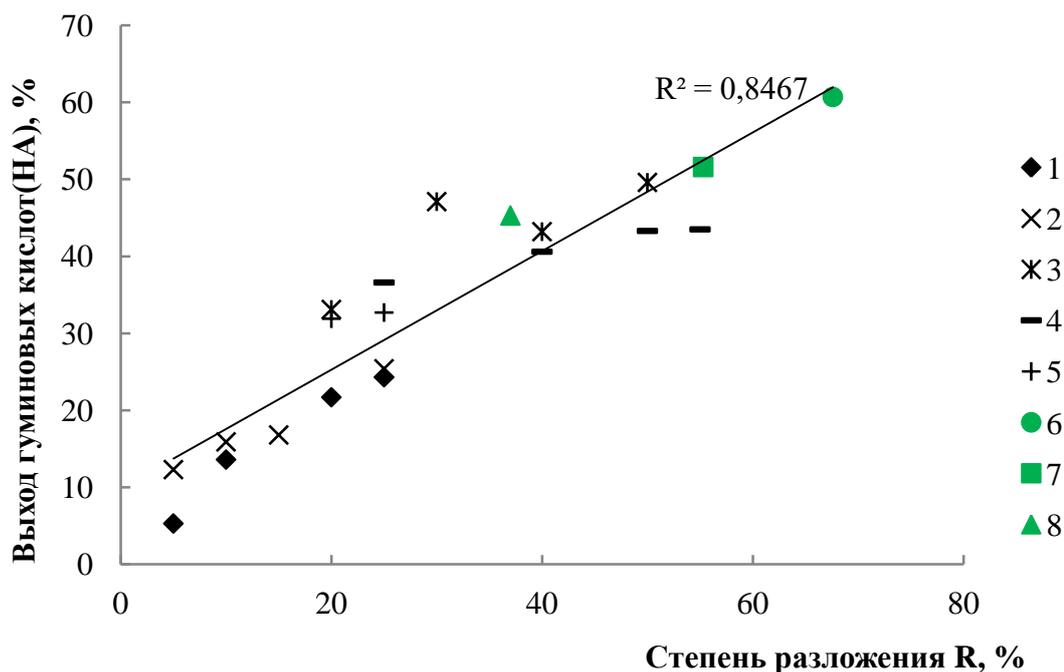
Торф 2



Торф 3

**Рисунок 2.1** – Микрофотографии тонких шлифов торфов

Выход гуминовых кислот достаточно высокий и варьируется для торфов различной степени разложения. Так, для торфа 1 выход ГК составил 60,7%, степень разложения 67,6%, для торфа 2 – 51,6 и 55,3%, торфа 3 – 45,3%, 37,0% соответственно. В литературе [110] описана общая тенденция – с повышением степени разложения выход гуминовых кислот увеличивается, так, в пределах степени разложения 20-45% увеличение R на 1% приводит к росту содержания гуминовых кислот в тростниковом торфе на 0,28-0,36% а в осоковом - на 0,33% [110]. Те же авторы отмечают, что в пушицевом торфе этот показатель составляет 0,64%. Полученные результаты для исследованных торфов дают хорошую корреляцию с литературными данными (рисунок 2.2) [111]: увеличение степени разложения в ряду торф 3, торф 2 и торф 1 обуславливает разный выход из них гуминовых кислот.



**Рисунок 2.2** – Зависимость выхода гуминовых кислот от степени разложения торфов (по данным [110]): 1 – мегелланикум торф; 2 – фускум торф; 3 – пушинцевый торф; 4 – тростниковый торф; 5 – осоковый торф; 6 – торф 1; 7 – торф 2; 8 – торф 3

Содержание и формы влаги (таблица 2.2) для всех исследуемых торфов близки по значениям. Наибольшее содержание свободной влаги отмечено для торфа 3. Минимальное содержание влаги выделяемой путем седиментации было получено для торфа 1, центрифугированием – торфа 2. Содержание связанной влаги практически одинаково для всех торфов.

**Таблица 2.2** – Содержание связанной влаги в торф

Торф	$W_{св}$ , %	$W_{св-свз}$ , %	$W_{свз}$ , %
1	17,56	48,8	81,2
2	19,2	43,2	81,2
3	21,95	54,9	79,8

### 2.3 Характеристика сточных вод ОАО «Ковдорский ГОК»

Для исследования процессов взаимодействия ГК с ионами тяжелых металлов были использованы пробы воды ОАО «Ковдорский ГОК», план расположения водных объектов приведен на рисунке 2.3. Основную экологическую нагрузку по загрязнению химическими элементами несет ручей Можель. Среднее течение ручья проходит через I и II хвостохранилища предприятия. По руслу ручья сбрасывают излишки осветленных и фильтрационных вод из вторичного отстойника. В дальнейшем ручей впадает в реку Нижняя Ковдора. Нижняя Ковдора – приток реки Ена, одной из водных артерии Мурманского региона. По данным экологических служб в водах рек зафиксировано превышение ПДК по марганцу и стронцию.

Перед началом исследований был проведен годовой мониторинг вод. Замеры проводили в четырех точках. Точка 1 располагалась на 100 м выше головных сооружений комбината. Точка 2 соответствовала месту выпуска вод из вторичного отстойника в ручей Можель (выпуск №6, рисунок 2.6). Точки 3 и 4 – 250 м ниже выпуска №6 и 500 м ниже устья ручья Можель соответственно. Воды отбирали из 4 точек, по течению реки выше и ниже

головных сооружений предприятий, а также в точке сброса. В течение всего года показатель рН воды слабощелочной (рисунок 2.4). Концентрация марганца (рисунок 2.5) имеет ярко выраженный сезонный характер с пиками в зимне-весенний период, когда поверхность отстойников покрыта ледово-снежным слоем и доступ кислорода затруднен. Как известно, марганец окисляется кислородом воздуха, т.е. происходит естественная очистка. Содержание стронция в течение года остается постоянным и превышает ПДК.

На схеме водного оборота хвостохранилища ОАО «Ковдорский ГОК» отмечены участки забора проб вод (рис. 2.6). Пробы воды для исследования были отобраны в трех участках II поля хвостохранилища:

вода №1 – отстойник II поля хвостохранилища;

вода №2 – вход во вторичный отстойник;

вода №3 – выход из отстойника II поля хвостохранилища.

Пробы воды бесцветные, без запаха, с небольшим количеством почвенного осадка, слабощелочные (рН 7,7-8,1). Показатель рН не стабилен при хранении воды, наблюдались колебания в пределах 10-15 %. Слабощелочной характер вод обусловлен особенностями обогатительных технологий и реагентного режима предприятия.

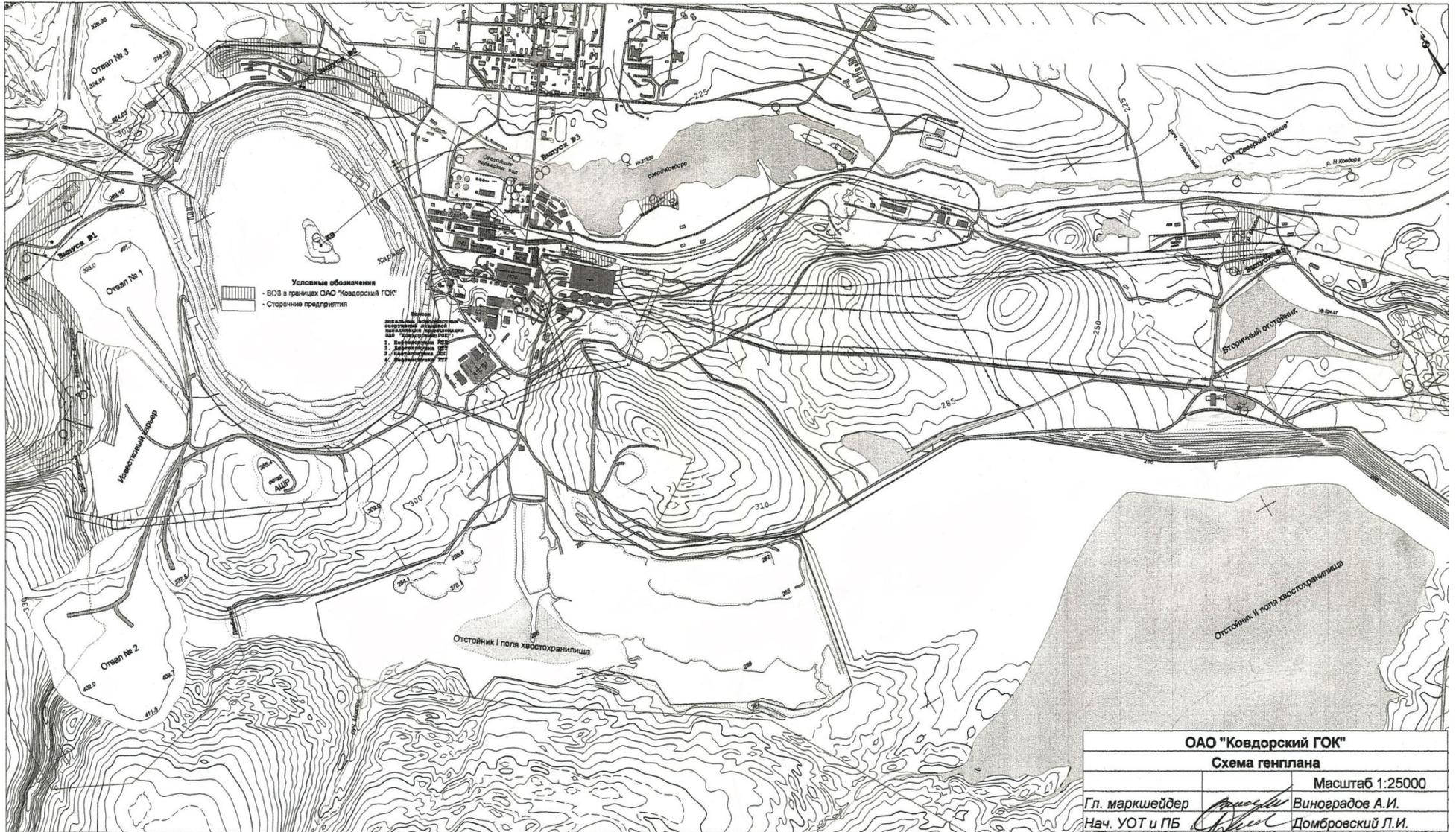
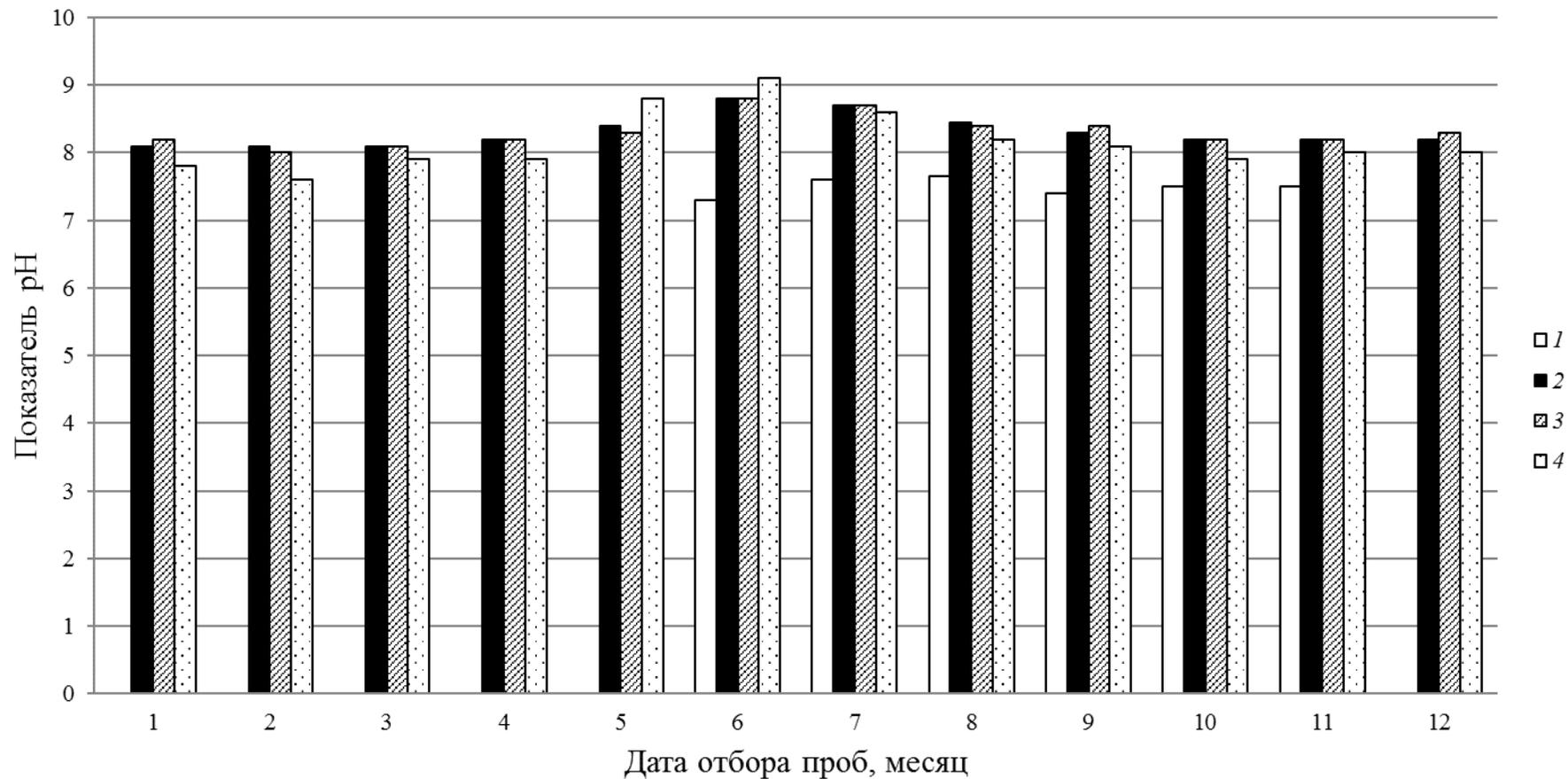
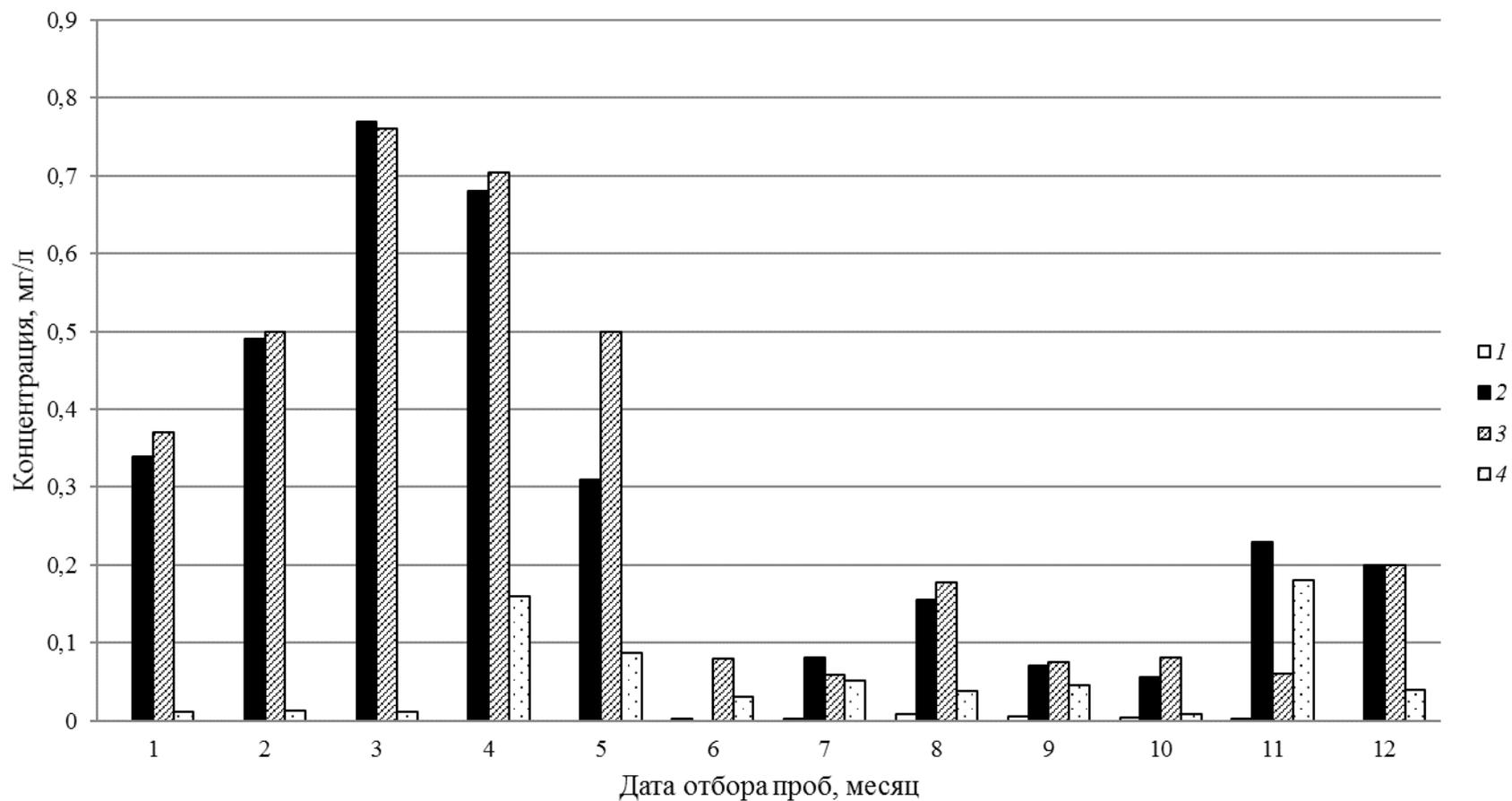


Рисунок 2.3 – План расположения водных объектов ОАО «Ковдорский ГОК»



1 - река Верхняя Ковдора, 100м выше головных сооружений (фон); 2 – выпуск №6; 3 – ручей Можель ( 250 м ниже выпуска № 6);  
4 – река Нижняя Ковдора (500 м ниже устья ручья Можель)

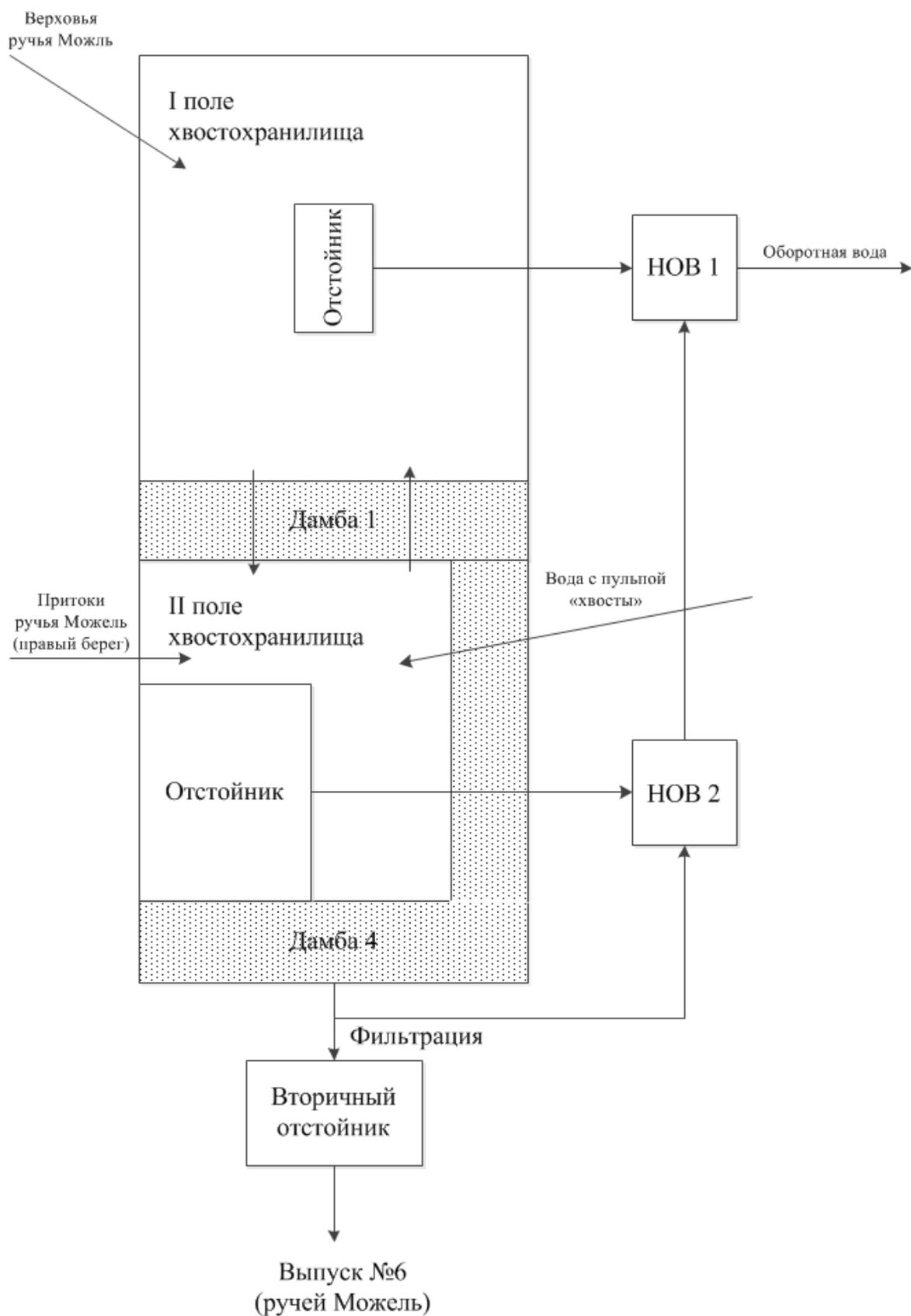
**Рисунок 2.4** – Сезонная динамика изменения показателя рН



1 - река Верхняя Ковдора, 100м выше головных сооружений (фон); 2 – выпуск №6; 3 – ручей Можель ( 250 м ниже выпуска № 6);

4 – река Нижняя Ковдора (500 м ниже устья ручья Можель)

**Рисунок 2.5** – Сезонная динамика изменения концентрации  $Mn^{2+}$



**Рисунок 2.6** – Схема водного оборота хвостохранилища  
ОАО «Ковдорский ГОК»

В таблице 2.3 приведен состав проб воды, выполненный методом ICP-MS. Содержание некоторых химических элементов в водах превышает предельно допустимые концентрации. Так концентрация марганца в среднем превышает ПДК установленные для водоемов рыбохозяйственного назначения на несколько порядков, стронция в 2 раза в воде №1 и в 10 раз в воде №3. Концентрации железа, магния, молибдена и свинца так же превышает ПДК в 1,5-2 раза. Содержание цинка, свинца, ртути, никеля, мышьяка во всех водах меньше ПДК.

**Таблица 2.3** – Расширенный химический состав вод ОАО «Ковдорский ГОК» (по данным ICP-MS)

Элемент	ПДК, мг/л	Предел обнаружения (ПО), мг/л	Содержание, мг/л		
			вода №1	вода №2	вода №3
1	2	3	4	5	6
Ag		0,007786	< ПО	< ПО	≤0,02
Al		0,001433	0,022264	0,233768	0,34
As		0,000075	0,00071	0,000776	≤0,02
Au		0,000846	< ПО	< ПО	-
B		0,000883	0,00462	0,004888	0,017
Ba		0,000084	0,175057	0,148816	0,20
Be		0,005054	< ПО	< ПО	≤0,0003
Bi		0,000679	< ПО	< ПО	≤0,05
Br		0,008109	0,039022	0,035722	-
Ca		0,017647	89,503909	52,12295	79
Cd		0,006402	< ПО	< ПО	≤0,002
Ce		0,002818	0,000478	0,000244	-
Co		0,000059	0,000462	0,000388	≤0,006
Cr		0,001393	< ПО	< ПО	0,009
Cs		0,003175	0,00002	0,000027	-
Cu	0,001	0,000237	0,002018	0,001126	≤0,02
Dy		0,000687	0,00001	0,000004	-
Er		0,000453	0,000008	0,000004	-
Eu		0,000796	< ПО	< ПО	-
Fe	0,1	0,009052	0,302012	0,026363	0,036
Ga		0,000045	< ПО	< ПО	≤0,2

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6
Gd		0,000663	0,000022	0,000009	-
Hf		0,001388	0,000003	< ПО	-
Hg		0,000011	< ПО	< ПО	≤0,012
Ho		0,000139	0,000002	0,000001	-
In		0,002038	< ПО	< ПО	≤0,3
Ir		0,000204	< ПО	< ПО	-
K		0,062279	31,938628	27,82312	49
La		0,004014	0,000205	0,000081	-
Li		0,015817	0,000373	0,000661	0,0076
Lu		0,000111	0,000001	0	-
Mg	40	0,006808	43,267407	35,00096	54
Mn	0,01	0,000058	0,983858	0,469964	1,8
Mo	0,001	0,009025	0,002397	0,003296	≤0,007
Na	120	0,019527	106,179395	98,489522	130
Nb		0,00166	0,000214	0,000099	-
Nd		0,000764	0,000141	0,000054	-
Ni		0,000537	< ПО	< ПО	≤0,008
Os		0,000851	< ПО	< ПО	-
P	0,2	0,061155	0,942406	< ПО	0,80
Pb		0,000013	0,000036	0,000031	≤0,03
Pd		0,005247	< ПО	< ПО	-
Pr		0,000383	0,000039	0,000014	-
Pt		0,000768	< ПО	< ПО	-
Rb		0,009061	0,015191	0,014512	-
Re		0,00035	0,000005	0,000006	-
Rh		0,004969	< ПО	< ПО	-
Ru		0,004878	< ПО	< ПО	-
S		0,070747	131,862508	83,002386	120
Sb		0,00367	0,000014	0,000085	≤0,03
Sc		0,000267	< ПО	< ПО	-
Se		0,000424	< ПО	< ПО	≤0,04
Si		0,046778	5,335654	5,067913	5,0
Sm		0,000726	0,000023	0,000011	-
Sn		0,009221	0,000212	0,000587	-
Sr	0,4	0,000042	2,364728	0,845721	3,9
Ta		0,002012	0,000004	0,000002	-
Tb		0,000171	0,000002	0,000001	-
Te		0,010811	< ПО	< ПО	-
Th		0,002019	0,000004	0,000002	-
Ti		0,000565	< ПО	< ПО	≤0,008

Окончание таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6
Tl		0,000805	0,000006	0,00001	$\leq 0,13$
Tm		0,000134	0,000001	0	-
U		0,000764	0,00371	0,002753	-
V	0,001	0,00007	0,000994	0,001164	$\leq 0,03$
W		0,002935	0,000451	0,000568	$\leq 0,02$
Y		0,00315	0,000046	0,000039	-
Yb		0,000497	0,000004	0,000002	-
Zn	0,01	0,00053	0,008684	0,007568	0,0042
Zr		0,006275	0,000207	0,000101	-

Как известно марганец [112] легко окисляется кислородом воздуха с образованием оксидов различного состава, поэтому его концентрация со временем уменьшается естественным путем. Для уточнения содержания марганца в исследуемых водах параллельно с анализом очищенных в ходе эксперимента водах проводили анализ контрольной пробы.

При проведении опытов по очистке вод в некоторых случаях использовали воду, концентрацию марганца в которой искусственно поддерживали на заданном уровне. Для этого в исследуемую воду добавляли водный раствор хлорида марганца (II)  $MnCl_2$  до получения требуемой концентрации, следует отметить, что при этом изменялся показатель pH в сторону кислой среды (в среднем pH 3-4).

## **Выводы:**

1. Установлено, что исследуемые образцы торфов характеризуются разной степенью разложения органического вещества. Показано, что выход гуминовых кислот из торфов, зависит от степени разложения их органического вещества. Сопоставление полученных данных с литературными показывает, что с повышением степени разложения торфа выход гуминовых кислот увеличивается. Торф месторождения «Лейпи» характеризуется максимальным выходом гуминовых кислот.

2. Для определения содержания влаги в торфяной массе разработана методика, позволяющая определить распределение воды по формам. Установлено, что в исследуемых образцах торфа содержание связанной влаги практически одинаково.

3. Установлено, что сточные воды ОАО «Ковдорский ГОК» являются слабощелочными (рН 7,7-8,1). Содержание в них ионов марганца и стронция значительно превышает ПДК, установленные для рыбохозяйственных водоемов.

4. Годовой мониторинг сточных вод ОАО «Ковдорский ГОК» показал, что концентрация марганца имеет ярко-выраженный сезонный характер с пиками в зимне-весенний период, содержание стронция в течение года остается постоянным и превышает ПДК. В течение всего года показатель рН воды слабощелочной.

### **Глава 3. Влияние способов активации гуминовых кислот торфа на их сорбционные свойства**

В главе 1 были описаны наиболее распространенные способы активации гуминовых кислот твердых горючих ископаемых. Такие способы, как деминерализация, щелочной гидролиз, механо- и механохимическая активация будут рассмотрены ниже применительно к объектам исследований настоящей работы.

#### **3.1 Активация гуминовых кислот в составе торфа**

Деминерализацию исходного торфа 1 естественной влажности проводили путем обработки раствором соляной кислоты (концентрация 1,8 %) при нагревании на водяной бане в течение 2-х часов. После обработки твердый остаток отфильтровывали и промывали горячей дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлор-анионы. Затем высушивали на воздухе до воздушно-сухого состояния.

В остатке после деминерализации (ДТ) определяли содержание влаги, зольность, содержание общей серы, выход гуминовых кислот, а так же содержание функциональных групп (таблица 3.1)

Деминерализация приводит к изменению состава торфа. Зольность торфа и содержание влаги снижаются. При этом отметим, что после деминерализации сера не обнаружена. Деминерализация приводит не только к удалению минеральных примесей, но и к изменению химического состава торфа: содержание карбоксильных групп увеличивается в 10 раз, при этом содержание фенольных и карбонильных групп снижается в среднем вдвое. Деминерализация приводит к незначительному увеличению выхода ГК (в среднем на 3 %).

**Таблица 3.1** – Влияние деминерализации на состав торфа 1

Название пробы	W <sup>a</sup> , %	A <sup>d</sup> , %	S <sub>t</sub> <sup>d</sup> , %	Содержание функциональных групп, мг-экв/г				Выход свободных ГК, %
				СК	КБС	ФГ	КБН	
Исходный торф	9,4	9,7	0,68	1,96	0,16	1,8	0,93	60,7
Деминерализованный торф	6,9	8,4	-	2,29	1,69	0,6	0,48	63,6

Исследование золы торфа и торфа после деминерализации показали заметное перераспределение элементов (таблица 3.2). Деминерализация приводит к снижению содержания натрия, калия, кальция, магния, железа, марганца. При этом в золе ДТ увеличивается содержание алюминия, меди, фосфора, ванадия и других элементов.

**Таблица 3.2** – Изменение содержания химических элементов в золе торфа 1 после деминерализации (по данным ICP-MS анализа)

Элемент	Содержание элемента (на золу), %	
	Исходный торф	Деминерализованный торф
1	2	3
Ag	0,0000103	0,0000053
Al	2,4889408	6,0982283
As	0,0007321	0,0017126
Au	0,0000006	0,0000016
B	0,0024299	0,0006496
Ba	0,02581	0,0141142
Be	0,0000295	0,00012
Bi	0,0000005	0,0000293
Br	0,0003349	0,000126
Ca	7,5981308	0,1732283
Cd	0,0000005	0,0000106
Ce	0,001555	0,0186974
Co	0,0003098	0,0004112
Cr	0,0000692	0,023622
Cs	0,0000388	0,000049

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3
Cu	0,0067617	0,0113012
Dy	0,0000933	0,0006297
Er	0,0000511	0,0003343
Eu	0,000031	0,0002557
Fe	2,6292835	0,6653543
Ga	0,0021308	0,0017283
Gd	0,0001275	0,0010234
Ge	0,0004408	0,0012657
Hf	0,0000019	0,0000049
Hg	0,0000173	0,0000159
Ho	0,0000186	0,0001219
I	0,0000312	0,0000453
In	0,0000019	0,0000057
Ir	0	0,0000001
K	0,1448598	0,0748031
La	0,0007773	0,0070847
Li	0,0003517	0,0002083
Lu	0,0000069	0,0000412
Mg	7,3165109	0,1519685
Mn	0,0652648	0,0169291
Mo	0,0002759	0,0006439
Na	0,1028037	0,0433071
Nb	0,000012	0,0000219
Nd	0,0006636	0,0059961
Ni	0,0028567	0,0043976
Os	0,0000002	0,0000006
P	0,3515576	0,6411417
Pb	0,0011869	0,0010866
Pd	0,0000275	0,0000564
Pr	0,000171	0,0016728
Pt	0,0000002	0,0000007
Rb	0,0010561	0,000685
Re	0,0000003	0,0000007
Rh	0,0000008	0,0000003
Ru	0,0000006	0,0000035
S	2,8037383	0
Sb	0,0000062	0,0000018
Sc	0,0003097	0,0027535

Окончание таблицы 3.2

1	2	3
Se	0,0015576	0,0019685
Si	0,0669782	0,023622
Sm	0,0001369	0,0011219
Sn	0,0001754	0,0002217
Sr	0,0480218	0,0036024
Ta	0,0000001	0,0000009
Tb	0,0000185	0,0001297
Te	0,0000218	0,0000073
Th	0,0004408	0,0014429
Ti	0,0839844	0,1238543
Tl	0,0000004	0,0000104
Tm	0,0000071	0,0000452
U	0,0001681	0,0010982
V	0,0021807	0,0267717
W	0,0000151	0,000023
Y	0,0008629	0,0043189
Yb	0,000045	0,0002754
Zn	0,0068536	0,0033465

Щелочную активацию раствором гидроксида натрия проводили с использованием воздушно-сухого торфа. Для этого навеску торфа обрабатывали 1 % раствором NaOH в течение 30 минут при постоянном перемешивании. В аналогичных условиях проводили обработку с использованием гидроксида калия.

Щелочную активацию гидроксидом кальция проводили в присутствии дистиллированной воды, смешивая сухой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с торфом природной влажности. Полученный реагент выдерживали в течение 1 часа, при постоянном перемешивании.

Механическую активацию торфа природной влажности проводили в лабораторной шаровой мельнице (рис. 3.1).



**Рисунок 3.1** – Лабораторная шаровая мельница

Механоактивацию вели в присутствии дистиллированной воды, соотношение торф:вода 1:1 (по объему). Размер стальных шаров 1,5-2 мм, время активации в интенсивном режиме – 30 минут. Торф после МА высушивали до воздушно-сухого состояния, и определяли выход гуминовых кислот. В аналогичных условиях проводили механохимическую активацию (МХА) торфа в присутствии гидроксида кальция (гидроксид кальция добавляли в виде порошка).

Далее торф, подготовленный с использованием описанных методов активации, будем называть реагент.

### **3.2 Сорбционные свойства гуминовых кислот торфа при взаимодействии с тяжелыми металлами**

Исследования сорбционной способности гуминовых кислот в составе торфа проводили, как на модельных (имитационных) кислых растворах индивидуальных солей марганца и стронция, так и водах ОАО «Ковдорский ГОК». В некоторых случаях использовали воду ОАО «Ковдорский ГОК», концентрацию марганца в которой искусственно поддерживали на заданном уровне. Для этого в исследуемую воду добавляли водный раствор хлорида

марганца (II) до получения требуемой концентрации. Следует отметить, что при этом pH изменялся до 3-4 единиц, т.е. вода приобретала кислую реакцию среды.

В водные растворы, содержащие ионы стронция и марганца, добавляли подготовленный указанными в разделе 3.1 способами реагент. При опытах со слабощелочными водами в реагент дополнительно добавляли растворы минеральных или органических кислот до расчетной нейтрализации.

Полученную таким образом смесь выдерживали в течение суток, затем отфильтровывали осадок. Химический состав воды до и после взаимодействия с реагентом определяли методом индукционно-связанной плазмы ICP MS.

### **3.2.1 Влияние деминерализации торфа на сорбционные свойства гуминовых кислот**

В таблице 3.3 приведены результаты очистки с применением деминерализованного торфа (ДТ), расход торфа на очистку составил 2 г/л.

Данные по составу исходной воды № 1 отличаются от приведенных в таблице 2.3, главы 2. Как указывалось ранее, при хранении состав воды может изменяться, в частности содержание марганца уменьшается за счет естественного окисления.

**Таблица 3.3 – Влияние деминерализации торфа на результаты очистки воды АО «Ковдорский ГОК»**

Элемент	Концентрация элемента в воде, мг/л		
	исходная вода №1 pH 7,9	вода после очистки исходным торфом	вода после очистки ДТ
1	2	3	4
Ag	≤0,00003	≤0,00003	0,00005
Al	0,037	0,12	0,21
As	0,00075	0,00096	0,0014
B	0,011	0,015	0,015

Окончание таблицы 3.3

1	2	3	4
Ba	0,11	0,074	0,05
Be	$\leq 0,00005$	$\leq 0,00005$	$\leq 0,00005$
Bi	$\leq 0,000005$	0,000014	0,00011
Br	0,058	0,067	0,062
Ca	19	19	20
Cd	0,00015	0,00022	0,00036
Cl	8	8	9
Co	0,00029	0,00031	0,00032
Cr	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
Cu	0,0061	0,0074	0,0084
Fe	0,49	0,36	0,32
Hg	$\leq 0,0001$	0,0001	$\leq 0,0001$
I	$\leq 0,001$	0,001	0,002
K	32	21	18
Li	0,00052	0,00073	0,00073
Mg	46	39	36
Mn	0,0031	0,0086	0,0072
Mo	0,0047	0,0055	0,0058
Na	110	110	130
Nb	0,000026	0,000033	0,000032
Ni	0,0021	0,0017	0,0021
P	0,63	0,22	0,21
Pb	0,00055	0,0011	0,0012
S	360	350	380
Sb	0,000019	0,000082	0,000087
Se	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
Si	6,5	5,9	5,7
Sr	2,2	1,4	1,3
Te	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0003$
Ti	0,0014	0,0017	0,00079
Tl	0,00006	0,00011	0,00016
U	0,0028	0,0016	0,0019
V	0,00051	0,032	0,033

Данные таблицы 3.3 показывают, что деминерализация торфа не оказывает существенного влияния на его способность связывать ионы стронция и марганца. Интересно отметить, что использование, как исходного торфа, так и ДТ приводит к переходу в раствор ионов алюминия, свинца, ванадия, вольфрама, висмута, меди, мышьяка. Это скорей всего связано с

гидролизом органико-минеральных веществ в торфе и переходу при этом металлов в раствор. Как видно из таблицы 3.2 деминерализация торфа приводит к перераспределению металлов.

### 3.2.2 Сорбционные свойства гуминовых кислот полученных щелочной активацией

В таблице 3.4 приведены результаты очистки воды №1 реагентом, полученным при щелочной обработки торфа гидроксидом натрия. После добавления реагента снижали рН воды до значений 6 и 7,5 путем добавления 1 % раствора HCl. Расход торфа составлял 0,8 г/л на сухой торф.

**Таблица 3.4** – Результаты очистки воды торфом после экстракции гидроксидом натрия

Элемент	Концентрация элемента в воде, мг/л		
	исходная вода №1 рН 7,9	рН 6,0	рН 7,5
1	2	3	4
Ag	≤0,00003	≤0,00003	≤0,00003
Al	0,037	4,1	4,8
As	0,00075	0,0016	0,0013
B	0,011	0,01	0,013
Ba	0,11	0,12	0,11
Be	≤0,00005	0,0001	0,00015
Bi	≤0,000005	0,0001	0,000027
Br	0,058	0,069	0,069
Ca	19	20	19
Cd	0,00015	0,00025	0,00019
Cl	8	140	10
Co	0,00029	0,00085	0,00092
Cr	≤0,001	0,009	0,0071
Cu	0,0061	0,015	0,018
Fe	0,49	0,9	0,9
Hg	≤0,0001	≤0,0001	0,0001
I	≤0,001	0,003	0,004

Окончание таблицы 3.4

1	2	3	4
K	32	30	28
Li	0,00052	0,00063	0,00083
Mg	46	45	41
Mn	0,0031	0,038	0,041
Mo	0,0047	0,0053	0,0056
Na	110	220	220
Nb	0,000026	0,00015	0,00021
Ni	0,0021	0,006	0,0068
P	0,63	0,65	0,72
Pb	0,00055	0,0025	0,0027
S	360	380	380
Sb	0,000019	0,00015	0,00012
Se	≤0,01	≤0,01	≤0,01
Si	6,5	6,4	6,2
Sr	2,2	2	1,8
Te	≤0,0003	≤0,0003	≤0,0003
Ti	0,0014	0,032	0,047
Tl	0,00006	0,00015	≤0,00002
U	0,0028	0,0049	0,0052
V	0,00051	0,027	0,025

Использование реагентов, полученных путем щелочной обработки гидроксидом натрия приводит к сильному окрашиванию очищаемой воды. Последнее указывает на образование в результате активации фульвокислот. После очистки содержание ионов марганца в воде увеличивается, а стронция незначительно снижается. Применение указанных выше реагентов приводит к изменению концентрации других элементов в воде. С увеличением рН очищаемой воды от 6 до 7,5 увеличивается содержание в воде алюминия, хрома, меди, железа, молибдена, никеля, свинца, сурьмы, титана и ванадия. Также увеличивается содержание висмута, кобальта и мышьяка. Увеличение концентраций хлора и натрия связано с применением в качестве компонентов реагента соляной кислоты и гидроокиси натрия.

Полученные результаты могут быть связаны с частичным гидролизом органо-минеральных компонентов торфа в процессах его щелочной

обработки и переходом элементов в растворимые соли, в том числе с фульвокислотами.

В качестве щелочного реагента для активации использовали также гидроокись кальция. Известно, что ионы кальция могут блокировать образующиеся при активации торфа фульвокислоты, с образованием соответствующих труднорастворимых солей. В связи с этим, в качестве щелочного реагента для активации использовали гидроокись кальция. В таблицы 3.5 приведены данные по очистки воды №2 АО «Ковдорский ГОК». Для получения требуемой концентрации в воду №2 добавляли водный раствор хлорида марганца (II)  $MnCl_2$ . Отмечено, что добавление реагентов к очищаемой воде не приводит к окрашиванию растворов. Использование активированного гидроокисью кальция торфа приводит к существенному снижению концентрации в воде марганца (до 99 %); снижение концентрации стронция достигает 67 %.

**Таблица 3.5** – Результаты очистки воды торфом, активированным гидроокисью кальция

Расход торфа, г/л	Соотношение $Ca(OH)_2$ на 1 г сухого торфа	Концентрация, мг/л	
		$Mn^{2+}$	$Sr^{2+}$
исходная вода №2, рН = 3,5		1,71	2,02
2	0,1	0,052	1,53
	0,2	0,051	1,2
	0,4	0,0081	0,46
4	2,5	0,025	1,08
	5	0,051	0,93
	6,25	0,0064	0,36

Однако, такие результаты достигаются при условии больших расходов компонентов реагента, что может быть связано с плохой растворимостью  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в воде. Применение больших количеств гидроксиды кальция нежелательно, т.к. это приводит к повышению жесткости воды и осолонению почв. Выборочный анализ воды после очистки показал отсутствие существенного изменения концентраций других элементов, за исключением алюминия, концентрация которого в воде возросла в среднем до 0,5-0,7 мг/л, и кальция.

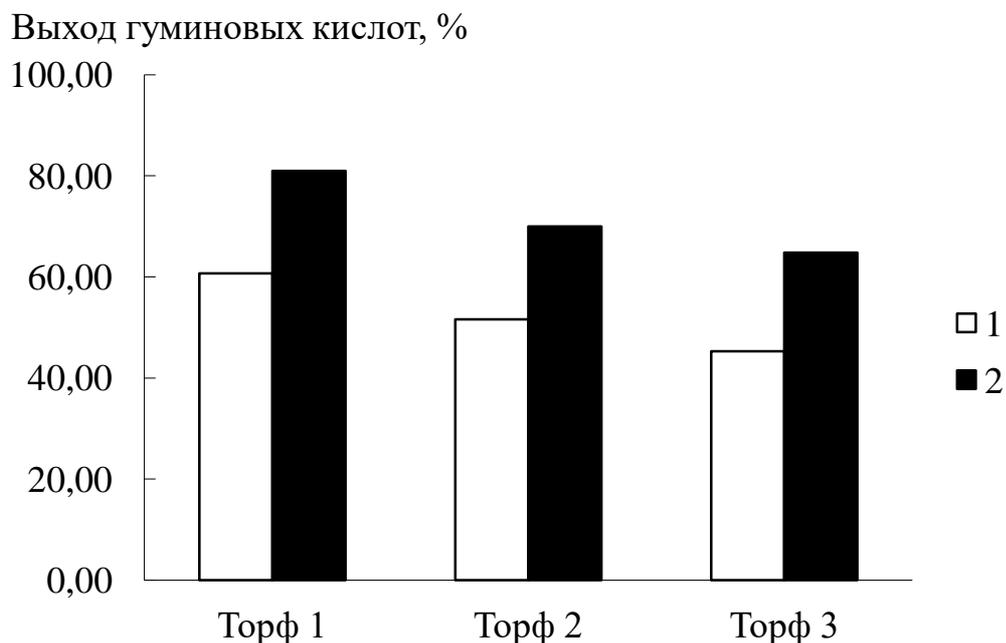
Таким образом, использование деминерализации торфа и его обработки гидроксидами щелочных металлов для получения реагентов, приводит к дополнительному увеличению в очищаемой воде потенциально вредных элементов и окрашиванию воды при достаточно низкой степени очистки от марганца и стронция. Активация гуминовых кислот торфа гидроксидом кальция позволяет снизить концентрацию ионов стронция и марганца, не увеличивая в воде концентрации прочих элементов. Недостатком этого способа активации является высокий расход реагента и связанное с этим увеличение концентрации кальция в воде. Для повышения эффективности активации ГК были проведены эксперименты по механохимической активации торфа совместно с гидроксидом кальция.

### **3.2.3 Влияние условий механо- и механохимической активации гуминовых кислот на их выход и сорбционные свойства**

На первом этапе исследований были проведены опыты по механической обработке торфа по методике, описанной разделе 3.1 настоящей главы. После МА пробы торфа были высушены до воздушно-сухого состояния. В пробах торфа после МА определяли содержание влаги, зольность и выход гуминовых кислот.

На рисунке 3.2 показаны результаты определения выхода ГК после механической обработки торфов. Механоактивация приводит к увеличению

выхода гуминовых кислот во всех исследованных образцах: в среднем суммарный выход ГК после МА увеличивается для всех торфов на 20% [111].



**Рисунок 3.2** – Выход гуминовых кислот из торфа: 1 – без МА; 2 – после МА

Были проведены эксперименты по очистки имитационных кислых растворов солей марганца и стронция, предварительно МА торфом 1. Торф после МА ( в виде суспензии) добавляли в растворы соответствующих солей. Результаты, приведенные в таблице 3.6 показывают, что применение МА гуминовых кислот торфа приводит к существенному снижению концентрации марганца и стронция в растворах. При этом увеличение расхода торфа с 2 до 4 г/л приводит к увеличению степени очистки от указанных металлов.

На следующем этапе были проведены опыты по механохимической обработке торфа 1 с различными количествами гидроксида кальция. Такая механохимическая обработка торфа позволила снизить концентрацию марганца до 0,1 мг/л, стронция – до 0,7 мг/л, что соответствует степени очистки 98,9 и 90,1% соответственно.

**Таблица 3.6** – Влияние механической и механохимической активации торфа на изменение концентрации стронция и марганца в растворах индивидуальных солей

Реагент	Расход торфа, г/л	Соотношение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 г сухого торфа	Концентрация, мг/л	
			$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$
Исходные растворы, рН=2,8-3,2			8,87	7,07
МА торф	4	-	2,0	2,8
МХА торф с $\text{Ca}(\text{OH})_2$	4	0,1	0,1	0,7
МА торф	2	-	3,0	3,5
МХА торф с $\text{Ca}(\text{OH})_2$	2	0,1	0,4	1,0

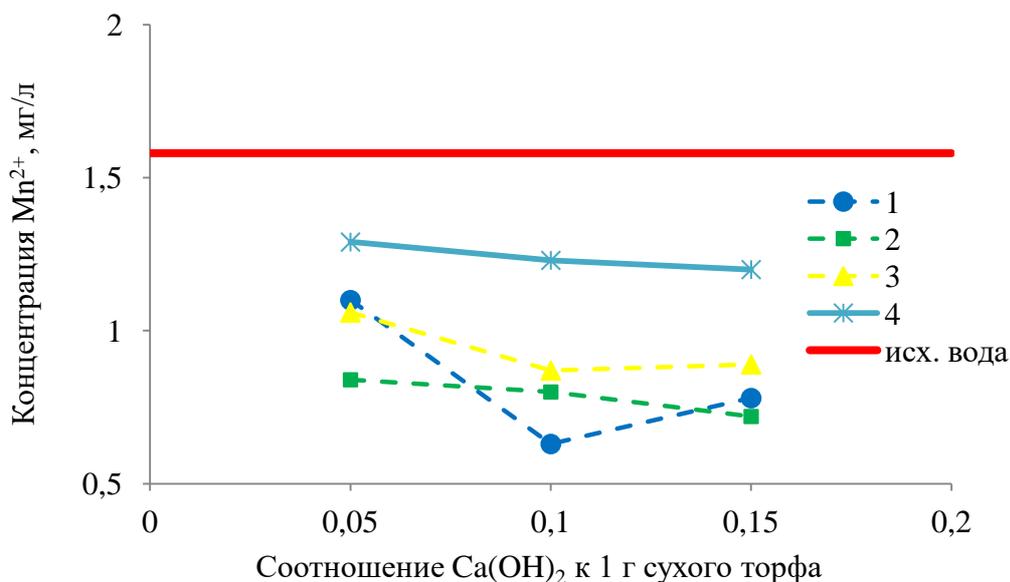
Полученный эффект связан по всей вероятности с дезактивацией фульвокилот гидроксидом кальция. Увеличение содержания прочих элементов в воде не наблюдалось.

Сопоставление данных по очистке воды от стронция и марганца реагентом, полученным при щелочной активации торфа  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (таблица) и реагентом, полученным путем МХА торфа с гидроксидом кальция показали, что применение МХА позволяет получить сопоставимые результаты очистки, при существенном снижении расхода  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . По результатам эксперимента была рассчитана активная сорбционная емкость реагента по марганцу и стронцию в расчете на один грамм торфа активированного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в различных условиях. Так, при перемешивании она составила 0,17 мг/г по марганцу и 0,049 мг/г по стронцию, при механоактивации 2,2 мг/г и 1,6 мг/г по марганцу и стронцию соответственно.

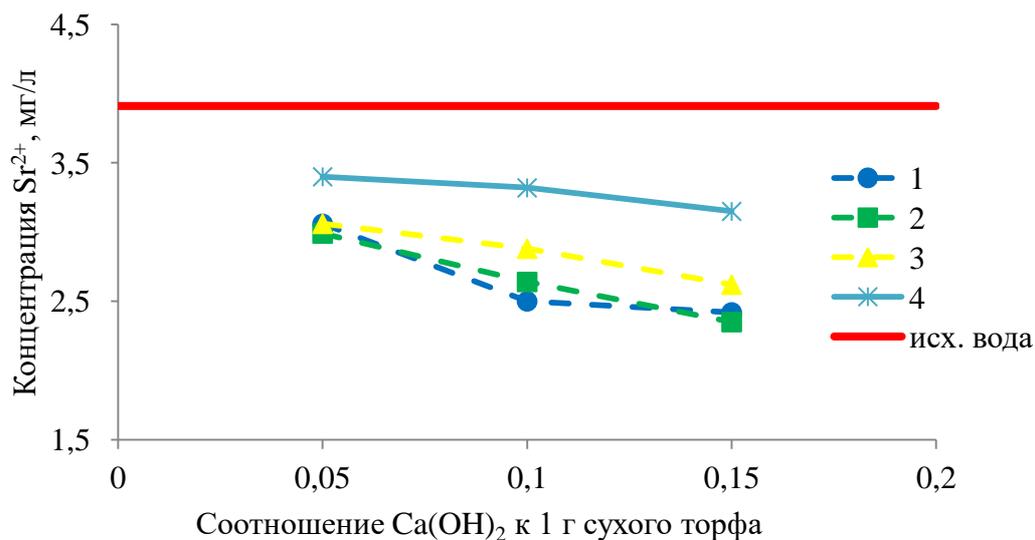
При очистке слабощелочных вод ОАО «Ковдорский ГОК» в реагент, полученный путем МХА торфа в присутствии гидроксида кальция добавляли расчетное количество соляной (2 % раствор) и щавелевой (3 % раствор) кислот до полной (расчетной) нейтрализации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Полученные результаты (рисунки 3.3, 3.4) показали, что максимальная степень очистки достигается при расходе торфа 2 г/л и соотношении  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{торф}$  равном 0,15. Дальнейшее увеличение расхода щелочи в реагенте практически не влияет на изменение содержания стронция и марганца в очищаемом растворе. Содержание торфа в реагенте оказывает существенное влияние, однако увеличение его выше 2 г/л не приводит к снижению концентраций марганца и стронция.

Применение для нейтрализации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  соляной кислоты приводит к существенно меньшему снижению концентраций марганца и стронция, по сравнению со щавелевой кислотой.



**Рисунок 3.3** – Влияние состава МА реагента с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на степень очистки воды от марганца: 1 – расход торфа 1 г/л; 2 – расход торфа 2 г/л; 3 – расход торфа 3 г/л; 4 – расход торфа 2 г/л, нейтрализация  $\text{HCl}$



**Рисунок 3.4** – Влияние состава МА реagenta с  $\text{Ca(OH)}_2$  на степень очистки воды от стронция: 1 – расход торфа 1 г/л; 2 – расход торфа 2 г/л; 3 – расход торфа 3 г/л; 4 – расход торфа 2 г/л, нейтрализация  $\text{HCl}$

Щавелевая кислота является сильной органической кислотой, обладающей свойствами связывать ионы кальция, стронция и других металлов в нерастворимые соли. В связи с этим проводили исследования для установления механизма влияния компонентов реagenta на степень связывания ионов марганца и стронция.

Полученные данные (табл. 3.7) показали, что степень очистки воды от стронция и марганца пропорциональна количеству добавляемой щавелевой кислоты. Применение в качестве реagenta смеси, полученной нейтрализацией  $\text{Ca(OH)}_2$  щавелевой кислотой (в таких же соотношениях как и в торфяных реagentaх) приводит только к снижению содержания марганца на 22 %, содержание стронция при этом не изменяется. Это свидетельствует о том, что при выбранном соотношении компонентов, щавелевая кислота полностью расходуется на нейтрализацию гидроксида кальция в реагенте, а снижение содержания ионов стронция и марганца происходит в первую очередь за счет взаимодействия с гуминовыми кислотами торфа.

**Таблица 3.7** – Результаты очистки воды отдельными компонентами реагента

№	Ca(OH) <sub>2</sub> , г/л	3 % р-р C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , мл/л	Концентрация элемента, мг/л	
			Mn <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
исходная вода №3	-	-	1,58	3,91
1	-	3,2	1,45	2,27
2	-	5,6	1,35	1,36
3	-	7,6	1,32	1,08
4	0,1	4,0	1,23	3,91

Таким образом, для очистки слабощелочных вод ОАО «Ковдорский ГОК», оптимальным является реагент, полученный при расходе торфа 2 г/л и соотношении Ca(OH)<sub>2</sub>/торф равном 0,15. Нейтрализацию реагента следует вести с использованием щавелевой кислоты.

## **Выводы:**

1. Активация гуминовых кислот в составе торфа путем деминерализации не оказывает существенного влияния на их сорбционную активность по отношению к стронцию и марганцу. Такой способ активации, так же, как и при использовании исходного торфа, приводит к переходу в воду, ионов алюминия, свинца, ванадия, вольфрама, висмута, меди и мышьяка.

2. Обработка торфа гидроокисью натрия приводит к активированию, наряду с гуминовыми кислотами, фульвокислот. В результате вода после очистки такими реагентами, приобретает интенсивную окраску и в ее составе увеличивается содержание алюминия, меди, хрома и других тяжелых металлов.

3. Применение для щелочной активации гидроокиси кальция позволяет в значительной степени снизить содержание марганца и стронция в воде. Однако при достаточно высоких расходах реагентов.

4. Механоактивация образцов торфов приводит к повышению выхода гуминовых кислот в среднем на 20 % и их сорбционной активности по отношению к марганцу и стронцию.

5. По сравнению со щелочной активацией гидроксидом кальция, механохимическая активация гуминовых кислот приводит к повышению сорбционной емкости торфа от 0,17 до 2,2 мг/г по марганцу и от 0,049 до 1,6 мг/г по стронцию.

6. Применение для нейтрализации щелочного реагента, полученного при механохимической обработке торфа с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , щавелевой кислоты позволяет повысить степень очистки от марганца и стронция и предотвратить переход в растворы других элементов.

7. Определены оптимальные составы реагента для очистки слабощелочных вод ОАО «Ковдорский ГОК»: расход торфа 2 г/л и соотношение  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{торф}$  равное 0,15. Показано, что при выбранном соотношении компонентов, щавелевая кислота полностью расходуется на

нейтрализацию гидроксида кальция, и снижение содержания ионов стронция и марганца происходит за счет взаимодействия с гуминовыми кислотами торфа.

## **Глава 4. Разработка способов получения реагента для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах**

### **4.1 Принципиальная технологическая схема получения реагента для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах**

На основе данных, приведенных в главе 3 была разработана принципиальная технологическая схема подготовки реагента на основе торфа (рисунок 4.1).

Принципиальная технологическая схема подготовки реагента для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах состоит из трех блоков. Первый блок – блок предварительной подготовки компонентов реагента. При помощи дозаторов заданное количество торфа, гидроксида кальция и воды поступает в смеситель. Полученная смесь поступает во второй блок, представленный активатором любого типа. Так, могут быть использованы шаровые мельницы или шнековые диспергаторы. Активацию ведут в интенсивном режиме, до достижения гомогенного состояния смеси (ориентировочно 1 час). При необходимости возможна дополнительная подача воды непосредственно в активатор. Третий блок представлен реактором, в котором проводят нейтрализацию реагента предварительно подготовленной щавелевой кислотой. Реактор должен быть оборудован мешалкой, датчиком температуры и pH.

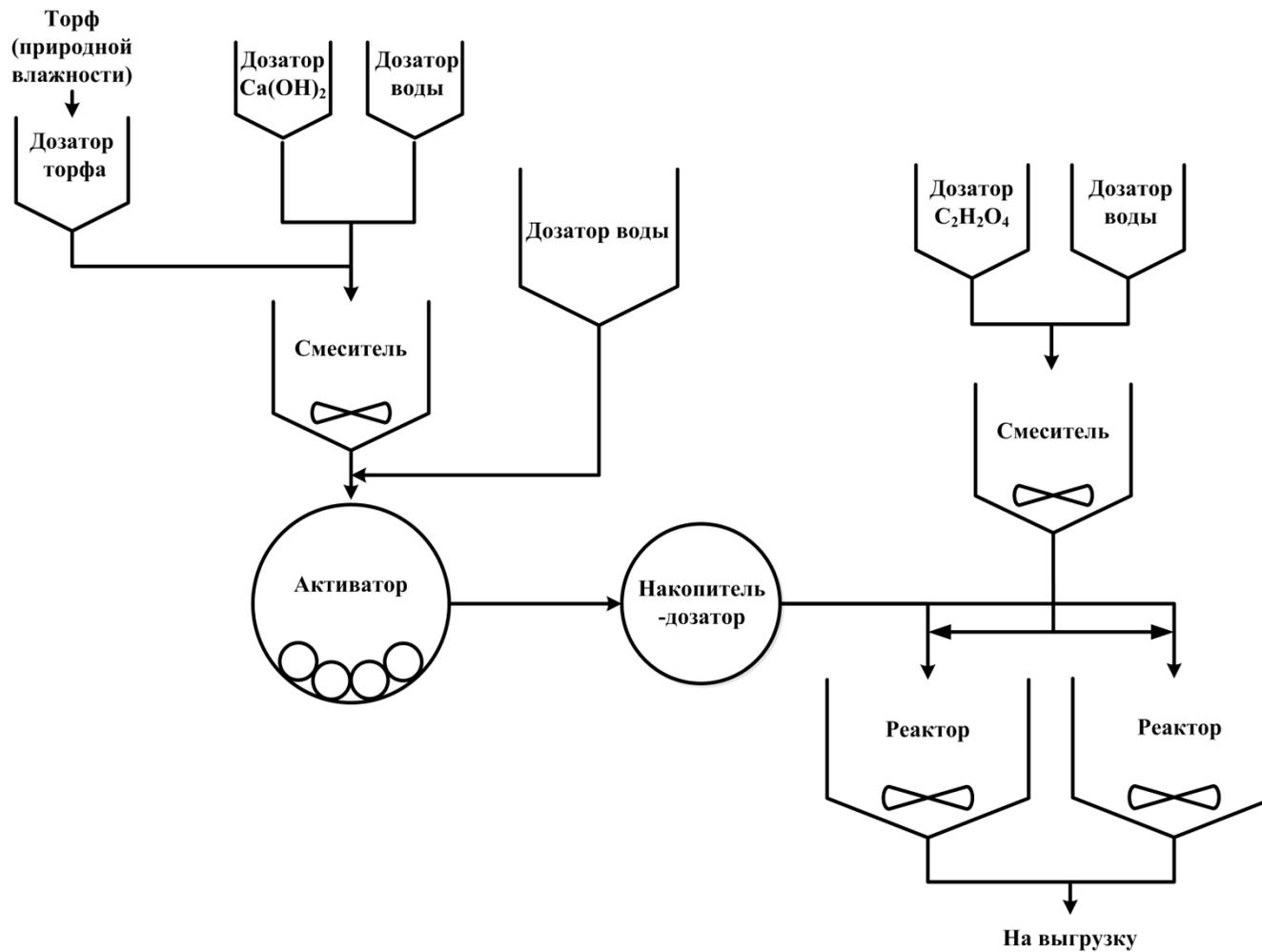
Готовый реагент представляет собой гомогенную смесь с содержанием свободных гуминовых кислот не менее 60 % и показателем pH 7,0. В среднем подготовка реагента занимает два часа. Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 4.1.

Также был рассчитан материальный баланс получения 1000 кг реагента, с использованием торфа, естественная влажность которого составляла 80 %.

**Таблица 4.1** – Материальный баланс получения 1000 кг реагента

Наименование продукта	Содержание	
	%	кг
Торф природной влажности	31,70	317,03
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,63	6,34
H <sub>2</sub> O для приготовления раствора щелочи	15,85	158,51
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,77	7,70
H <sub>2</sub> O для приготовления раствора кислоты	25,68	256,80
H <sub>2</sub> O для активатора	25,36	253,62
Реагент	100,00	1000,00

Для получения реагента используется торф природной влажности целиком, без выделения гуминовых кислот. Таким образом при производстве реагента не образуются дополнительных отходов. Механическая активация и щелочная экстракция проводятся одновременно. Реализация разработанного способа предполагает использование типового отечественного оборудования (приложение Б).



**Рисунок 4.1** – Принципиальная технологическая схема подготовки реагента для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах

## 4.2 Опытные опробования реагента на площадке ОАО «Ковдорский ГОК»

В соответствии с разработанной схемой были приготовлены реагенты для опытных опробований. Опытные опробования проводили на площадке предприятия ОАО «Ковдор», г. Ковдор, Мурманская область. Для приготовления реагента использовали свежесобранный торф, месторождения «Лейпи», Мурманская область. Воду из фильтрационного отстойника отбирали непосредственно перед проведением эксперимента.

Перед нейтрализацией подготовленный по схеме реагент разделяли на две части. Одну часть нейтрализовали 3% раствором щавелевой кислоты, а во вторую 2% раствором соляной кислоты. Готовые реагенты добавляли в емкости с водой из фильтрационного отстойника (объем каждой емкости составлял 100 л). Очистку осуществляли в статических условиях. Исходная вода имела рН среды 8,25. После добавления реагента в течение часа показатель рН снижался до 6,2, и в ходе дальнейшей очистки оставался постоянным.

Через 4,5 суток из каждой емкости отбирали по 2 л воды. Вода была непрозрачная, с примесью взвешенных частиц. Пробы анализировали параллельно в заводской лаборатории ОАО «Ковдорский ГОК» и в НУИЛ «Физико-химии углей» НИТУ «МИСиС» методом ICP-MS. Полученные результаты по составу вод представлены в таблицах 4.2 и 4.3.

**Таблица 4.2** – Состав воды ОАО «Ковдорский ГОК» после очистки торфяным реагентом (метод ICP-MS)

Элемент	Концентрация элементов в воде, мг/л		
	Исходная вода	после очистки реагентом, нейтрализованным щавелевой кислотой	после очистки реагентом, нейтрализованным соляной кислотой
1	2	3	4
Ag	≤0,02	≤0,02	≤0,02
Al	0,34	1,1	1,2

Окончание таблицы 4.2

1	2	3	4
As	≤0,02	≤0,02	≤0,02
B	0,017	0,08	0,082
Ba	0,2	0,086	0,21
Be	≤0,0003	≤0,0003	≤0,0003
Bi	≤0,05	≤0,05	≤0,05
Ca	79	26	160
Cd	≤0,002	≤0,002	≤0,002
Co	≤0,006	≤0,006	≤0,006
Cr	0,009	0,015	0,012
Cu	≤0,02	≤0,02	≤0,02
Fe	0,036	0,093	0,27
Ga	≤0,2	≤0,2	≤0,2
Hg	≤0,012	≤0,012	≤0,012
In	≤0,3	≤0,3	≤0,3
K	49	37	45
Li	0,0076	0,011	0,023
Mg	54	41	50
Mn	1,8	0,9	1,4
Mo	≤0,007	≤0,007	≤0,007
Na	130	110	120
Ni	≤0,008	≤0,008	≤0,008
P	0,8	0,03	0,02
Pb	≤0,03	≤0,03	≤0,03
S	120	130	120
Sb	≤0,03	≤0,03	≤0,03
Se	≤0,04	≤0,04	≤0,04
Si	5	4,5	4,6
Sn	≤0,03	≤0,03	≤0,03
Sr	3,9	1,6	3,2
Ti	≤0,008	≤0,008	≤0,008
Tl	≤0,13	≤0,13	≤0,13
V	≤0,03	≤0,03	≤0,03
W	≤0,02	≤0,02	≤0,02
Zn	0,0042	0,038	0,028

**Таблица 4.3** – Результаты очистки воды по данным ОАО «Ководорский ГОК»

Показатель	Значение(мг/л)		
	Исходная вода	после очистки реагентом, нейтрализованным щавелевой кислотой	после очистки реагентом, нейтрализованным соляной кислотой
Взвешенные вещества сухие, мг/л		27	19
Плотность сухого остатка, мг/л		802	1465
Нитрат-ион, мг/л	0,3	0,39	0,18
БПК5, мг/л	1,6	7,5	3,9
Хлорид-ион	7,76	7,76	312,4
Сульфат-ион, мг/л	378	351	359
Жесткость общая, мг-экв/л	8,65	5	13,2
Кальций-ион, мг/л	80,16	26,05	170,3
Магний-ион, мг/л	56,54	45	57,2
Марганец, мг/л	1,921	0,95	1,325
Фосфор, мг/л	0,758	0,04	0,032
Фенолы, мг/л	-	0,0092	0,0091
Стронций, мг/л	4,051	1,563	3,252

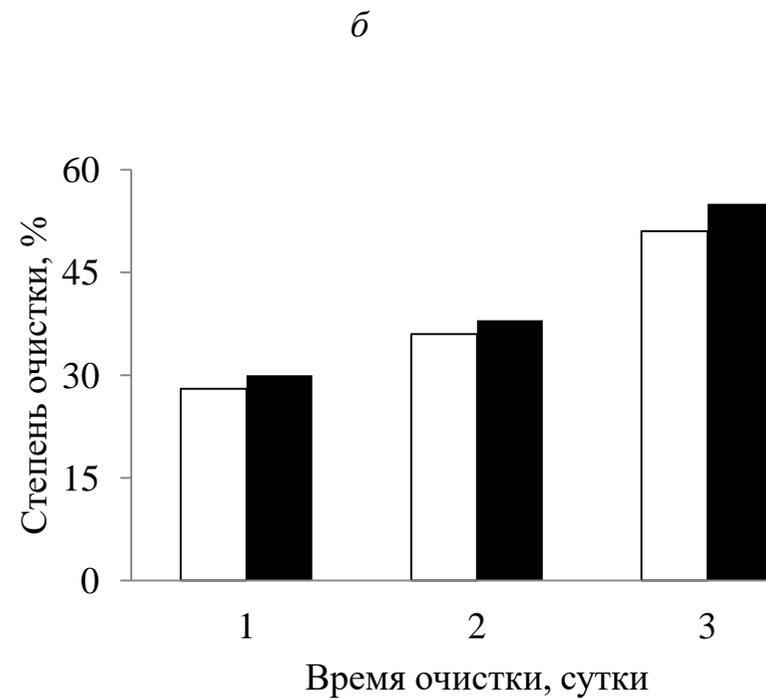
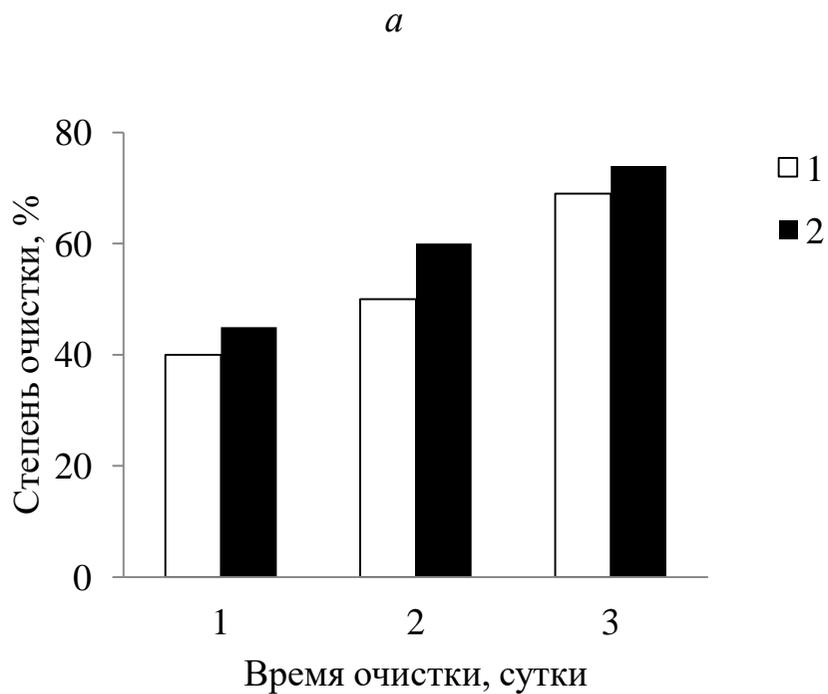
Полученные при опытных опробованиях данные подтверждают эффективность очистки вод реагентом с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Применение для нейтрализации реагента щавелевой кислоты позволяет повысить степень очистки от большинства элементов, не увеличивая общую жесткость воды.

Концентрация марганца и стронция, также уменьшается при применении щавелевой кислоты в большей степени, чем при применении соляной. Степень очистки воды от марганца возрастает на 32 %, от стронция на 41% и составляет 52 % и 59 % соответственно. Это подтверждает полученные ранее данные о том, что сорбция стронция интенсифицируется применением щавелевой кислоты.

Полученные при опытных опробованиях данные подтверждают эффективность очистки вод МА торфом с добавлением гидроксида кальция.

В реальных условиях отстойников процесс очистки происходит не в статичных, а в динамичных условиях ламинарных и турбулентных потоков. Для определения влияния режима очистки использовали реагент, приготовленный с предварительной механохимической активацией торфа гидроксидом кальция. Для очистки использовали воду ОАО «Ковдорский ГОК» №3, в объеме 1 л для каждого опыта. Очистку проводили в двух режимах: статическом и динамическом (постоянное перемешивание на магнитной мешалке). Время очистки составляло 1, 2 и 3 суток.

Результаты показали (рис. 4.2), что перемешивание приводит к существенному увеличению степени очистки воды от марганца, однако повышение этого показателя для стронция практически не наблюдается. Увеличение времени очистки в условиях статического режима повышает эффективность очистки воды от марганца и стронция [113].



*1* – статический режим; *2* – динамический режим

**Рисунок 4.2** – Влияние условий перемешивания на степень очистки воды: а – от марганца; б – от стронция

### 4.3 Обоснование способов получения твердых сорбентов на основе торфа

Была проведена предварительная оценка возможности получения твердого сорбента на основе торфа. Принципиальная схема получения твердого сорбента, так же, как и принципиальная схема (рисунок 4.1) получения жидкого реагента предусматривает проведение механохимической активации торфа с гидроксидом кальция. Полученная таким образом смесь поступает в экструдер, где происходит обезвоживание и формование твердого сорбента (рисунок 4.3). После этого сорбент сушат при нормальных условиях в течение суток. Полученный сорбент имеет следующие характеристики (таблица 4.4).



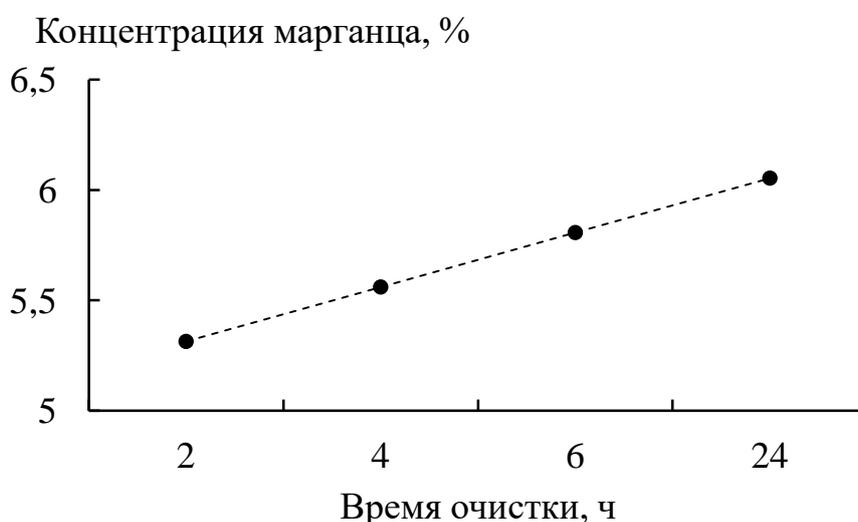
Рисунок 4.3 – Общий вид твердого сорбента

Таблица 4.4 – Результаты испытаний

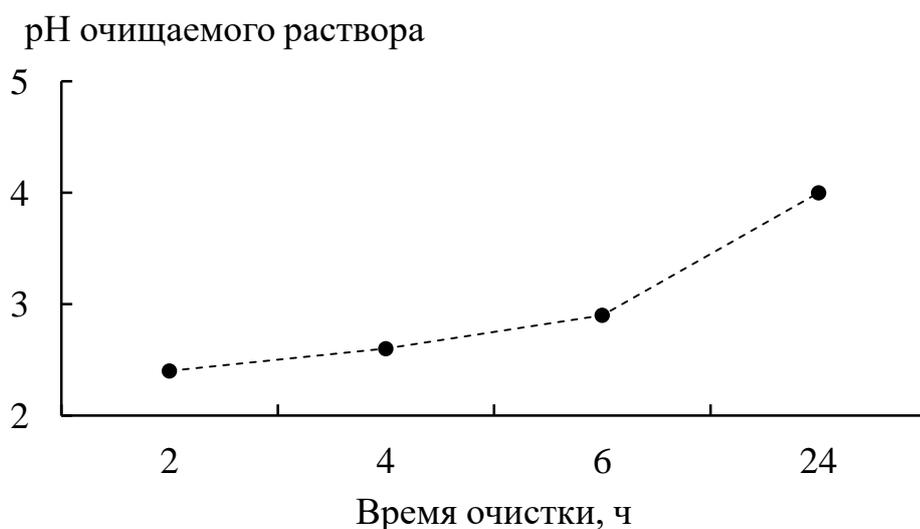
Время вылежки, суток	$W^a$ , %	$A^d$ , %	Выход свободных гуминовых кислот, %	Предел сжатия, кг/см <sup>2</sup>	Потеря массы, при 2-х кратном сбросе с высоты 2 м, и просеивании через сито 25 мм, %
7	15,1	22	38,7	235	0

Также определяли водопоглощение полученными сорбентами по ГОСТ 21290 – 75 [114]. Водопоглощение после 2-ух часов выдерживания в воде составило 98,34 %, после суток – 106, после четырех суток – 111 %.

Проводили исследования по определению эффективности очистки водных растворов марганца твердым сорбентом. Для этого навеску твердого сорбента помещали в цилиндр с водным раствором сульфата марганца, расход сорбента 4 г/л. Очистку проводили в условиях барботажа. Всего было проведены исследования на четырех временных интервалах очистки – 2, 4, 6 и 24 часа. После окончания эксперимента концентрацию марганца определяли по методике выполнения измерений содержания марганца в пробах природных и очищенных сточных вод (рисунок 4.4). В течение эксперимента вели контроль изменения величины pH (рисунок 4.5).



**Рисунок 4.4** – Влияние времени очистки на концентрацию марганца



**Рисунок 4.5** – Влияние времени очистки на показатель pH

Использование твердых сорбентов позволяет добиться удовлетворительных показателей очистки от ионов марганца. Основное количество марганца связывается в первые несколько часов очистки, а затем медленно увеличивается.

Также определяли время эффективной работы сорбента (таблица 4.5). Для этого навеску сорбента помещали в цилиндр с водным раствором сульфата марганца. Каждые сутки раствор отфильтровывали и анализировали, а твердый остаток помещали в свежий раствор с концентрацией сульфата марганца 10 мг/л. Показано, что время эффективной работы сорбента составляет трое суток.

**Таблица 4.5** – Время эффективной работы сорбента при ежесуточном обновлении раствора

Время, сут	Расход сорбента, г/л	Концентрация марганца в воде, мг/л	
		Исходная вода	Вода после очистки
0,08	1	10	4,31699
1	1	10	4,87203
2	1	10	4,502
3	1	10	5,18039
5	1	10	9,86741

На основании полученных данных по показателям механической прочности и эффективности очистки вод можно дать оптимистический прогноз о целесообразности разработки метода экструдерного формования с предварительной дезинтеграцией и механоактивацией высоковлажного торфа с целью получения окускованного сорбента.

Таким образом, предварительные данные открывают перспективы получения формированных твердых сорбентов для очистки кислых сточных вод от тяжелых металлов.

## **Выводы:**

1. Разработана принципиальная технологическая схема получения реагента на основе торфа для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах. Схема включает: смешивание компонентов реагента, механохимическую обработку полученной смеси и ее дальнейшую нейтрализацию. Реагент, полученный по разработанной схеме представляет собой гомогенную смесь с содержанием свободных гуминовых кислот не менее 60 % и показателем рН 7,0.

2. Проведены опытные опробования реагента, подготовленного по разработанной схеме, на площадке ОАО «Ковдорский ГОК». Показана эффективность применения реагента для снижения в воде фильтрационного отстойника содержания марганца и стронция на 52 % и 59 % соответственно.

3. Применение для нейтрализации реагента щавелевой кислоты позволяет повысить степень очистки от большинства элементов, не увеличивая общую жесткость воды. Использование соляной кислоты приводит к увеличению жесткости воды более чем в 1,5 раза, содержания ионов кальция в 2 раза, хлоридов в 44 раза. Концентрации прочих элементов остаются на уровне исходной воды.

4. Показана принципиальная возможность получения твердого сорбента для очистки кислых вод промышленных предприятий. Схема получения сорбента включает механохимическую активацию в присутствии гидроксида кальция с последующим формованием смеси в шнековом экструдере.

## Глава 5. Технологические решения по использованию осадков, образующихся при очистке сточных вод реагентом на основе торфа

После очистки вод с использованием торфяных реагентов образуются органоминеральные осадки, накапливающиеся в отстойниках. Для определения возможных путей использования осадков были проведены исследования их вещественного и химического состава, определена теплота сгорания и реакционная способность при сжигании.

Для исследования состава и свойств осадков использовали образцы, полученные после очистки вод на площадке ОАО «Ковдорский ГОК» и контрольный образец исходного торфа №1.

Осадки были высушены до воздушно-сухого состояния, измельчены до крупности менее 250 мкм. В таблице 5.1 представлены данные о составе образцов. По сравнению с исходным торфом в осадке возрастает содержание углерода, водорода и серы, а содержание азота снижается. Зольность осадка значительно больше по сравнению с торфом.

**Таблица 5.1** – Состав осадка

Образец	Технический состав, %		Химический состав, %			Общая сера, $S_t^d$ , %
	$W^a$	$A^a$	$N^{daf}$	$C^{daf}$	$H^{daf}$	
Осадок	7,64	21,20	2,26	65,03	7,35	0,77
Исходный торф	7,64	12,15	2,90	60,2	6,86	0,62

Данные по определению теплоты сгорания осадков приведены в таблице 5.2. Осадок характеризуется более высокой, чем исходный торф теплотой сгорания. Это хорошо согласуется с увеличением в составе осадка содержания углерода. Методом термогравиметрии (ТГА) был исследован процесс горения осадка по сравнению с исходным торфом (таблица 5.3). Для осадка характерна меньшая потеря массы в интервале горения, при этом сам процесс идет с большей скоростью. Интервал интенсивного горения осадка

смещен в область более высоких температур. Полученные данные указывают на возможность использования осадков в энергетических целях в качестве компонентов печного топлива или при производстве окускованного топлива.

**Таблица 5.2** – Данные о теплоте сгорания осадков

Образец	Высшая теплота сгорания $Q_s^a$ , ккал/г	Высшая теплота сгорания $Q_s^{daf}$ , ккал/г
Осадок	3681,42±0,63	5058,28±0,87
Исходный торф	3608,05±7,34	4437,90±9,03

**Таблица 5.3** – Данные термографического исследования осадков

Образец	I интервал потери массы				II интервал потери массы (окисления - горения)								III интервал потери массы			
	Tн-Tк, °C	Tmax °C	Vmax %/min	ΔG %	Tн-Tк, °C	Tmax °C	Vmax %/min	Tmax °C	Vmax %/min	Tmax °C	Vmax %/min	ΔG %	Tн-Tк, °C	Tmax °C	Vmax %/min	ΔG %
Осадок	30-185	75	1,45	10,5	185-555	288	4,65	415	2,05	490	2,8	63,5	675-765	745	0,85	5
Исходный торф	30-160	65	1,2	8,2	160-515	278	4,1	392	3	465	2,85	75				

Примечание – Tн-Tк- интервал потери массы, Tmax и Vmax соответственно температуры и скорости в точке максимальной потери массы, ΔG – потеря массы в соответствующем интервале, %.

В таблице 5.4 приведены результаты определения химических элементов в золе осадков. Полученные данные пересчитаны на осадок (мг/на 1 кг сухого осадка). Осадки характеризуются высоким содержанием кальция, алюминия, магния и других золообразующих элементов.

В правой колонке таблицы 5.4 указаны ПДК по основным токсичным элементам для почв в соответствии с Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве» [115]. Концентрации основных элементов в осадках не превышают ПДК.

**Таблица 5.4** – Содержание отдельных элементов в осадках

Элемент	Осадок		ПДК, мг/кг
	зола осадка, %	мг/кг (на осадок)	
1	2	3	4
Ag	0,0002	0,424	
Al	3,169	6718,28	
As	0,0007321	1,552052	2
Au	0,0000006	0,001272	
B	0,0024299	5,151388	
Ba	0,0156	33,072	
Be	0,00008	0,1696	
Bi	0,000006	0,01272	
Br	0,0003349	0,709988	
Ca	44,63	94659,65	
Cd	0,00002	0,0424	
Ce	0,01	21,2	
Co	0,00076	1,6112	
Cr	0,0076	16,112	
Cs	0,00001	0,0212	
Cu	0,0091	19,292	
Dy	0,0004	0,848	
Er	0,0002	0,424	
Eu	0,0001	0,212	
Fe	0,833	1765,96	
Ga	0,00031	0,6572	
Gd	0,0005	1,06	
Ge	0,0004408	0,934496	
Hf	0,00005	0,106	

Продолжение таблицы 5.4

1	2	3	4
Hg	0,00004	0,0848	2,1
Ho	0,00008	0,1696	
I	0,0000312	0,066144	
In	0,0000019	0,004028	
Ir	0	0	
K	0,418	886,16	
La	0,00419	8,8828	
Li	0,0003	0,636	
Lu	0,00002	0,0424	
Mg	1,462	3099,44	
Mn	0,0937	198,644	1500
Mo	0,0006	1,272	
Na	0,826	1751,12	
Nb	0,00003	0,0636	
Nd	0,0037	7,844	
Ni	0,0057	12,084	
Os	0,0000002	0,000424	
P	0,239	506,68	
Pb	0,0004	0,848	32
Pd	0,0000275	0,0583	
Pr	0,001	2,12	
Pt	0,0000002	0,000424	
Rb	0,0003	0,636	
Re	0,0000003	0,000636	
Rh	0,0000008	0,001696	
Ru	0,0000006	0,001272	
Sb	0,00008	0,1696	4,5
Sc	0,0016	3,392	
Se	0,0003	0,636	
Si	0,0669782	141,993784	
Sm	0,0007	1,484	
Sn	0,00009	0,1908	
Sr	0,0699	148,188	
Ta	0,000002	0,00424	
Tb	0,00008	0,1696	
Te	0,0000218	0,046216	
Th	0,0007	1,484	
Ti	0,0325	68,9	
Tl	0,0000004	0,000848	
Tm	0,00003	0,0636	

Окончание таблицы 5.4

1	2	3	4
U	0,0007	1,484	
V	0,008	16,96	150
W	0,00001	0,0212	
Y	0,0019	4,028	
Yb	0,0002	0,424	
Zn	0,0142	30,104	
Zr	0,0018	3,816	

ГОСТ Р 17.4.3.07–2001 [116] регламентирует требования к осадкам сточных вод при использовании их в качестве удобрений. В соответствии с данным стандартом осадки, применяемые в качестве органических или комплексных органоминеральных удобрений должны соответствовать указанным в стандарте требованиям по агрохимическим показателям, содержанию тяжелых металлов и мышьяка, а также санитарно-бактериологическим и санитарно-паразитологическим показателям.

В таблицах 5.5 и 5.6 приведено сопоставление параметров, регламентированных ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 [116] с показателями, полученными для осадков полученных при очистке вод.

**Таблица 5.5** – Агрохимические показатели осадков

Наименование показателя	Норма	Показатель для полученных осадков
Массовая доля органических веществ, %, на сухое состояние	20	78
Реакция среды (рН <sub>сол</sub> )	5,5-8,5	7,8
Массовая доля общего азота (N), % на сухое вещество, не менее	0,6	2,9
Массовая доля общего фосфора (P), % на сухое вещество, не менее	1,5	1,1

**Таблица 5.6** – Допустимое валовое содержание тяжелых металлов и мышьяка в осадках

Наименование металла	Концентрация, мг/кг сухого вещества, не более, для осадков группы		Показатель для полученных осадков
	I	II	
Свинец (Pb)	250	500	0,85
Кадмий (Cd)	15	30	0,04
Никель (Ni)	200	400	12,08
Хром (Cr <sub>общ</sub> )	500	1000	16,11
Цинк (Zn)	1750	3500	30,10
Медь (Cu)	750	1500	19,29
Ртуть (Hg)	7,5	15	0,08
Мышьяк (As)	10	20	1,55

Полученные данные относят осадки по содержанию тяжелых металлов к I группе, единственный агрохимический показатель, который ниже нормы – фосфор. Тот факт, что осадки были образованы при очистке сточных вод промышленного предприятия горнообогатительного комплекса, существенно снижает возможность их использования как удобрений. Поэтому в настоящей работе предложен вариант использования полученных осадков для создания почвенного слоя на отвалах и хвостохранилищах с целью их рекультивации.

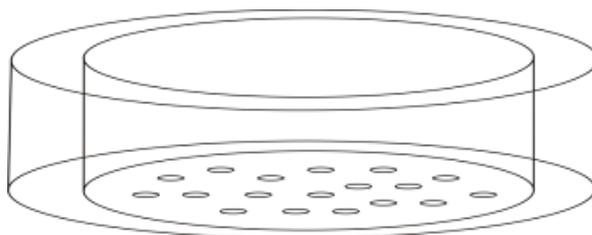
Для подтверждения возможности использования полученных осадков для создания почвенного слоя проводили испытания, связанные с определением всхожести сельскохозяйственных культур. Задача экспериментов сводилась к определению потенциальной возможности прорастания семян сельскохозяйственных культур на торфяном реагенте и его смеси с инертным грунтом.

Остаток отработанного торфяного реагента (далее осадок) после очистных мероприятий высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы. Затем осадок измельчали в ступке до порошкообразного состояния. Часть осадка испытывали как почвенную основу. Для этого использовали метод аналогичный ГОСТ 12038 – 84 [117]. Для экспериментов использовали клевер луговой (красный) и также овсяницу луговую. Выбор этих растений обусловлен тем, что они рекомендуются для биологической рекультивации

земель, нарушенных в ходе производственной деятельности на предприятиях угольной и нефтяной промышленности [118, 119], для создания гумусовой основы.

Процедуру определения всхожести овсяницы и клевера, а также энергии прорастания данных растений проводили в соответствии с ГОСТ 12038 – 84 [117]. При отборе семян клевера и овсяницы руководствовались ГОСТ 12036 [120], выбирая одинаковые по цвету, размеру и массе.

Для анализа использовали пластиковые чашки Петри различного диаметра (рисунок 5.1). Чашки были вымыты в горячей воде с моющими средствами, ополоснуты 1% раствором перманганата калия, а затем дистиллированной водой. При проращивании семян на ложе из фильтровальной бумаги посуду дезинфицировали спиртом.



**Рисунок 5.1 – Чашка Петри**

При проращивании семян использовали песок. Песок промывали слабым раствором кислоты, затем дистиллированной водой, высушивали, прокаливали до обугливания помещенных в него полосок бумаги и просеивали.

Основу для проращивания располагали в чашке Петри с отверстиями, затем ее помещали в чашку большего диаметра, в которой поддерживали постоянный уровень воды. На основу для проращивания укладывали семена, принимая во внимание ориентацию зародыша. В каждую чашку помещали 25 семян. Всего было высажено 400 семян (каждое исследование выполнялось с параллельным опытом).

Использовали следующие варианты основы для проращивания:

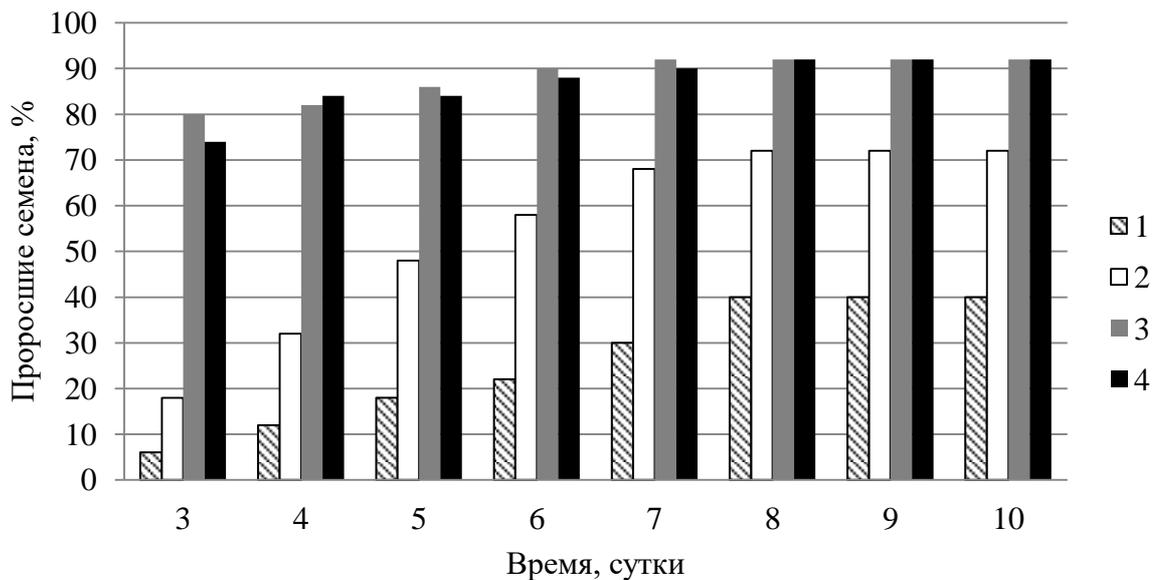
- фильтровальная бумага

- фильтровальная бумага, с добавлением осадка
- песок
- смесь песка и осадка (в равных количествах).

Все чашки были установлены в помещении с естественным освещением, температуру и влажность в помещении поддерживали на постоянном уровне.

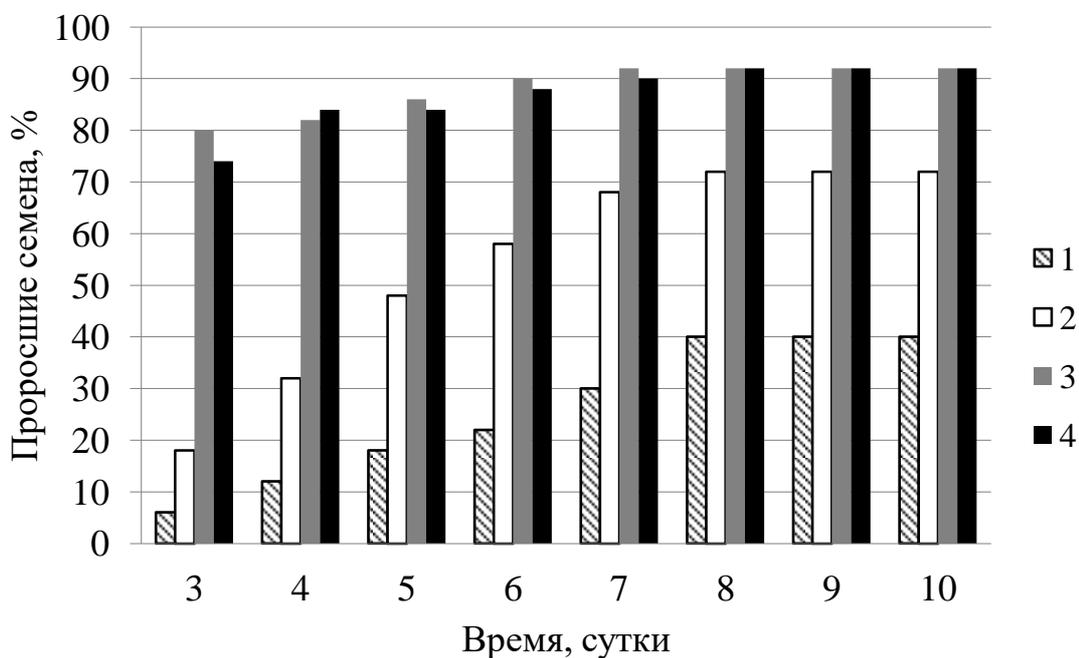
После высадки семена находились в контролируемых, идентичных условиях. Ежедневно проверяли состояние увлажненности основы для проращивания. Прорастание проходило в естественных условиях – в дневное и ночное время, без дополнительного освещения.

Оценку и учет проросших семян при определении энергии прорастания и всхожести проводили в сроки, характерные для овсяницы и клевера. Скорость прорастания клевера оказалась выше по сравнению с овсяницей. Первые всходы овсяницы луговой появились на 5 день, клевера лугового на 3 день. Общее время проращивания было принято 10 суток (рисунки 5.2 и 5.3).



Основы для проращивания: 1 – фильтровальная бумага; 2 – фильтровальная бумага с осадком; 3 – песок; 4 – смесь песка с осадком

**Рисунок 5.2** – Всхожесть семян овсяницы луговой



Основы для проращивания: 1 – фильтровальная бумага; 2 – фильтровальная бумага с осадком; 3 – песок; 4 – смесь песка с осадком

**Рисунок 5.3** – Всхожесть семян клевера лугового

В ходе эксперимента учитывали, что к всхожим относят нормально проросшие семена. Развитие проростков было достаточно интенсивным (рисунок 5.4).



а



б



в



г

а, в – овсяница луговая; б, г – клевер луговой

**Рисунок 5.4** – Внешний вид взошедших семян

Присутствие торфяного осадка приводит к увеличению всхожести семян и сокращению времени прорастания. Наиболее ярко это проявляется при использовании в качестве основы прорастания фильтровальной бумаги (таблица 5.7).

По истечении десяти дней продолжали наблюдать за проросшими семенами. Ростки клевера достигали 8 сантиметров почти на каждом ложе, за исключением фильтровальной бумаги. После этого побеги измерить было

невозможно, т.к. они наклонялись под действием собственного веса. Побеги овсяницы увеличивались по высоте в течение 20 дней и далее [121].

**Таблица 5.7** – Характеристика всхожести семян на различных основах

Тип основы для проращивания	Средняя всхожесть семян, %		Средняя энергия прорастания, овсяницы луговой, см
	овсяница луговая	клевер луговой	
Фильтровальная бумага	26	40	1,79
Фильтровальная бумага с осадком	66	72	3,69
Песок	66	92	4,44
Смесь песка с осадком	70	92	5,87

Полученные результаты показали, что состав осадков, образующихся после использования реагентов на основе торфа, позволяет использовать их для рекультивации отвалов и хвостохранилищ путем создания почвенного слоя и дальнейшего озеленения.

### **Выводы:**

1. Осадки, образующиеся при очистке сточных вод ОАО «Ковдорский ГОК» от стронция и марганца, имеют более высокое, чем в торфе, содержание углерода, большую зольность и содержание серы, а также характеризуются большей теплотой сгорания и скоростью горения. Полученные данные указывают на возможность использования осадков в энергетических целях в качестве компонентов печного топлива или при производстве окускованного топлива.

2. Содержание токсичных элементов в осадках, их агрохимические показатели и характеристики всхожести семян на субстратах, содержащих осадки, позволяют использовать их для рекультивации отвалов и хвостохранилищ путем создания почвенного слоя и дальнейшего озеленения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, представляющей собой научно-квалификационную работу, на основе проведенных автором экспериментальных и теоретических исследований, решена актуальная научная задача обоснования и разработки новых технологических решений, обеспечивающих повышение выхода и сорбционной способности получаемых из торфа гуминовых кислот для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах горных предприятий.

**Основные научные результаты, выводы и рекомендации, полученные лично автором, заключаются в следующем:**

1. Разработан способ подготовки реагента для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах горных предприятий на основе торфа природной влажности, включающий механохимическую активацию торфа в присутствии гидроксида кальция, с последующей его нейтрализацией щавелевой кислотой.

2. Установлено влияние различных способов активации на выход и сорбционные свойства гуминовых кислот торфов. Показано, что деминерализация торфа и активации гидроксидами щелочных металлов приводит к дополнительному увеличению в очищаемой воде потенциально вредных элементов и окрашиванию воды при достаточно низкой степени очистки от марганца и стронция. Активация торфа гидроокисью кальция позволяет снизить концентрацию ионов стронция и марганца, не увеличивая в воде концентрации прочих элементов. Недостатком этого способа активации является высокий расход реагента и связанное с этим увеличение концентрации кальция в воде.

3. Показано, что механоактивация способствует увеличению выхода гуминовых кислот для всех исследованных торфов: в среднем суммарный выход гуминовых кислот после механоактивации повышается на 20%. Подготовка торфа путем механохимической активации в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  позволяет повысить степень очистки растворов разной кислотности от

марганца и стронция. Полученный эффект связан с дезактивацией фульвокислот в составе торфа гидроксидом кальция. Увеличение содержания потенциально вредных элементов и окрашивание воды при этом не происходит.

4. Опытные опробования реагента, подготовленного по разработанной методике, на ОАО «Ковдорский ГОК» подтвердили эффективность его применения для очистки слабощелочных сточных вод предприятия от ионов стронция и марганца.

5. Показано, что использование осадков, образующихся в процессе очистки сточных вод торфяным реагентом, в качестве почвенной основы повышает всхожесть и среднюю энергию роста семян овсянницы луговой и клевера лугового.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдохин В.М. Основы обогащения полезных ископаемых: Учебник для вузов: В 2 т. Т. 2. Технологии обогащения полезных ископаемых.– М.: МГГУ, 2008. — 310 с.
2. Богданов О.С. Справочник по обогащению руд. В 4 т. Т. 3. Специальные и вспомогательные процессы, испытания обогатимости, контроль и автоматика. – М.: Недра, 1983 г. – 376 с.
3. Сластунов С.В., Королева В.Н., Коликов К.С. и др. Горное дело и окружающая среда: Учебник. – М.: Логос, 2001. – 272 с.
4. Шадрунова И. В., Самойлова А. С., Орехова Н. Н. Закономерности формирования медьсодержащих стоков на горных предприятиях // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2008. № 8. –С. 304-311.
5. Чуянов Г.Г. Хвостохранилища и очистка сточных вод: Учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 1998. – 246 с.
6. Горшков В.А. Очистка и использование сточных вод предприятий угольной промышленности. – М: Недра, 1981. – 263 с.
7. Милованов Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1971. – 384 с.
8. Бочаров В.А. Игнаткина В.А. Видуецкий М.Г.Факторы, определяющие формирование ионного состава жидкой фазы пульпы и технологической воды при флотации сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006 – №8. – С. 385-392.
9. Жарменов А.А. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана (состояние, проблемы, решения). В 10 т. Т. 8. Экологические проблемы горно-металлургических производств. – Астана: Фолиант, 2003. – 272 с.
10. Приказ Федерального агентства по рыболовству «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов, рыбохозяйственного значения, в

том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов», от 18 января 2010 г. N 20.

11. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.

12. Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И. Тяжелые металлы: Экотоксикология и проблемы нормирования Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 2005. – 165 с.

13. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. — М.: Недра, 1976. – 248 с.

14. Протасов В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России: справочное и учебное пособие. – М.: Финансы и статистика, 2001. – 607 с.

15. Lesmana SO, Febriana N, Soetaredjo FE, Sunarso J, Ismadji S. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater // Biochemical Engineering Journal. – 2009. – №44(1). – pp. 19–41.

16. Яковлев С.В. Ласков Ю.М., Калищун В.И. Водоотведение и очистка сточных вод: Учебник для вузов. – М.:Стройиздат, 1996.– 591 с.

17. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод: Учебник для вузов. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.

18. Романов Г.А., Семенов В.П. Механическая очистка сточных вод ЦБП. – М.: 1985. – 112 с.

19. Shi, Wen-jian, Meng-cheng Peng. Removal from heavy metals from wastewater by sulfhydryl cellulose treatment of heavy-metal wastewater with sulfhydryl cellulose // Chem. and Ind. forest Prod. - 2004. - Vol. 24, № 2. - P. 65-68.

20. Щеголев К.В. Химическая очистка промышленных сточных вод. / К.В.Щеголев, А.С.Козюра, Ю.А.Хайлович – Киев: Гос. изд-во литературы по строительству и архитектуре УССР, 1961. – 91 с.

21. Хенце М.,-Армоэс П., Ля-Кур-Янсен И., Арван Э. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. М.: Мир. -2004.-480 с.

22. Ксенофонтов Б.С. Очистка сточных вод: флотация и сгущение осадков.- М.:Химия, 1992.- 144 с.
23. Яковлев С.В., Скирдов И.В., Швецов В.Н. и др. Биологическая очистка производственных сточных вод. Процессы, аппараты и сооружения. - М.: Стройиздат, 1985. -208 с..
24. Швецов В.Н. Развитие биологических методов очистки производственных сточных вод. // Водоснабжение и санитарная техника. №2. 2004.
25. Беликов С.Е. Водоподготовка (справочник). М.: ООО «Издательский дом «Аква-Терм». 2008 г. – 240 с.
26. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. — Л.: Химия, 1983 г. — 295 с, ил.
27. книга Природные Цеолиты, Крюков В. Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.,
28. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л., Исследование извлечения цеолитовым туфом ионов La, Pr, Yb из смешанных растворов методом симплекс-решетчатого планирования // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. №3. С.439-444.
29. Badawy S.M., Sokker H., Othman S.H., Hashem A. // Radiat. Phys. and Chem. 2005, v. 73, p. 125-130.,
30. Seko N., Tamada M., Yoshii T. // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Research. Sec. B, 2005, v. 236, № 1-4, p. 21-25.
31. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: «Химия», 1982. – 168 с .
32. Покопова Ю.В. Эффективные адсорбенты для очистки и выделения тяжёлых металлов из водных растворов – Л.: ЛДНТП, 1991. – 67 с.
33. Козырев Е. Н., Величко Л. Н., Рубановская С. Г., Пастухов А. В. Очистка стоков промышленных предприятий глинистыми минералами // ГИАБ №5, 200

34. Свительский В.П. Применение бентонитовых глин для очистки сточных вод / В.П.Свительский, Б.Ф.Омецинский, Ю.И.Тарасевич и др. //Химия и технология воды. – 1981. – т. 3, №4. – с. 374 – 377.
35. Pokidko, B. V. An influence of different Fe-species on the rheological properties of bentonitesuspensions / B. Pokidko, V. Krupskaya, L. Voevodin // Abstracts of Mineralogia Special Papers. 4thMid-European Clay Conference. – Zakopane, Poland, 2008. – Vol.33. – P.133.2008.
36. Покидько Б.В., Буканова Е.Ф., Титорский И.А., Ильина М.Б. Влияние ионов кальция на адсорбцию ионных и неионных ПАВ на бентоните // «Вестник МИТХТ», 2009, т. 4, № 1.
37. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность,1983. 200 с.
38. Еремина, А.О.; Головина, В.В.; Чесноков, Н.В.; Кузнецов, Б.Н. Углеродные адсорбенты из гидролизного лигнина для очистки сточных вод от органических примесей // Серия «Химия», 2011, т. 4, №1.
39. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Никонова В.Ю., Спиридонова Е.А., Шевкина А.Ю. Сорбирующиесматериалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб: Наука, 2009. 271 с.,
40. Пат. 2401804 Российская Федерация, В01J20/30 Способ получения сорбента для очистки сточных вод от тяжелых металлов / Т.А.Запорожских Я.К. Третьякова и др. № 2006126112/15; заявл18.07.2006.; опубл. 20.05.2008.
41. Проскурина И.И., Сеергузова С.В., Василевич Н.Н. Использование металлургических шлаков для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов //Экология и промышленность России. Май, 2006.– С. 16–18.
42. Юсупова А.И. Очистка сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, сорбентами и экстрактами из таннинсодержащих отходов: дис. ... канд. тех. наук. КНИТУ, Казань, 2015.
43. Передерий М.А., Носкова Ю.А. Получение углеродных сорбентов из некоторых видов биомассы/Химия твердого топлива. 2008. № 4. С. 30-36.

44. Домрачева В.А. Очистка сточных вод от тяжёлых металлов при использовании сорбентов из бурых углей Иркутского угольного бассейна. //Безопасность жизнедеятельности. – 2005. –№6 – С.11–14.
45. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог под общ. ред. В.М. Мухина. – М.: Руда и металлы, 2003. – 280 с.,
46. Мухин В.М. Разработка новых углеродных адсорбентов и их использование для решения экологических и технологических проблем. Дисс. докт. техн. наук. – М., 1997. – 331 с.
47. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М.:Химия, 1978.С.39.
48. Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И., Лукичева В.П. // ХТТ. 2004. №6. С. 43.
49. Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И. // ХТТ. 2000. №4. С. 17.
50. Сергеев В.И., Данченко Н.Н., Степанова Н.Ю., Шимко Т.Г., Малашенко З.П.//Научные технологии. 2005. №1. С. 57-64.
51. Превращения гуминовых кислот при механоактивации торфа в окислительно-восстановительных условиях Иванов А.А., Юдина Н.В., Савельева А.В. Химия твердого топлива. 2015. № 2. С. 65.
52. Ludwig G., Simon J. Очистка промышленных сточных вод от тяжелых металлов с помощью фильтров с гранулированным сорбентом на основе торфа. «Geol Jahrb» 1983.– № 6 – р. 365.
53. Косов В.И., Баженова Э.В. Исследование очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением модификации торфяных сорбентов//Вода и экология, 2001.– №1. – С.40–45.
54. Плеханов К.А. Использование торфяных сорбентов для очистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов / Г.Н. Рудой, А.Л. Суворов, Ю.Г.Ятлуг, Н.В.Гревцев, Б.М.Александров //Ресурсосберегающие технологии. Экспресс–информация, 2004.– № 18.–с.11–15.

55. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М: Изд-во МГУ, 1963.
56. Кононова М.М. Проблемы почвенного гумуса и современные задачи его изучения / М.М. Кононова. М., 1951.
57. Христева Л.А. Гуминовые кислоты углистых сланцев как новый вид удобрений. Автореф. дис. . д-ра с.-х. наук. Херсон, 1950. - 52 с.
58. Александрова Л.Н. Современные представления о природе гумусовых веществ почвы и их органоминеральных производных / Л.Н. Александрова // Проблемы почвоведения. М., 1962.
59. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. -М.: «Недра», 1972.-216 с.
60. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М., МГУ, 1974, 333с.
61. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., МГУ, 1990, 325с.
62. Орлов Д.С.//Химия почв. М., Изд-во МГУ, 1992, 259с.
63. Morales J, Manso JA, Cid A, Mejuto JC. Degradation of carbofuran and carbofuran-derivatives in presence of humic substances under basic conditions. Chemosphere 2012;89(11): 1267–71.
64. Biopolymers, Lignin, Humic Substances and Coal//Hofrichter M., Steinbuechel (Eds.), Wiley-VCH, 2001, 523p.
65. Перминова И.В., Жилин Д.М 2004: Гуминовые вещества в контексте зеленой химии. В: Зеленая химия в России, В.В. Лунин, П. Тундо, Е.С. Локтева (Ред.), Изд-во Моск. Ун-та, с. 146-162.
66. Kleinhempel D.//Albrecht-Thaer-Archiv. 1970. Bd. 14. N. 1. S. 3-14.
67. И. В. Перминова Гуминовые вещества - вызов химикам XXI века// Химия и жизнь - XXI век. - 2008. - N 1. - С. 50-55.
68. Stevenson F.J.//Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. John Wiley&Sons, New York, 1982, 443p.
69. ГОСТ 17070 Угли. Термины и определения. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 17 с.

70. Weng LP, Van Riemsdijk WH, Koopal LK, Hiemstra T. Adsorption of humic substances on goethite: comparison between humic acids and fulvic acids. *Environ Sci Technol* 2006;40(24):7494–500,
71. Güngör E, Bekbölet M. Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. *Geoderma* 2010;159(1–2):131–8
72. Zhang SJ, Shao T, Karanfil T. The effects of dissolved natural organic matter on the adsorption of synthetic organic chemicals by activated carbons and carbon nanotubes. *Water Res* 2011b;45(3):1378–86.
73. Weber JH. Binding and transport of metals by humic materials. In: F.H. Frimmel & R.F. Christman, editors. *Humic substances and their role in environment*. NY: John Wiley, 1988, p. 165-78
74. Lado LR, Hengl T, Reuter HI. Heavy metals in European soils: a geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. *Geoderma*, 2008, 148, p. 189 199.
75. Jones MN, Bryan ND. Colloidal properties of humic substances. In: *Adv. Colloids Int. Sci.*, 1999, 78, p. 1-48
76. Иванов А.А., Юдина Н.В., Ильина А.А. Кислотные и ионообменные свойства гуминовых кислот механоактивированных торфов//Химия растительного сырья, 2010, №4. С. 145-150.
77. Zhang H., Mo Y., Sun M. The influence of acid treatment on structure and property of coals / *Proceed. Int. Conf. Coal Sci. & Technol. Okinawa, Japan, 2005*. P. 102–104.
78. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Дружд М.А. Влияние химической модификации углей на их поведение в процессе переработки // *Химия твердого топлива*. 1995. № 3. С. 32–37.,
79. Бутузова Л.Ф., Коштонь А., Саранчук В.П. Структурно-химические превращения бурого угля при пиролизе и гидрогенизации // *Химия твердого топлива*. 1998. № 4. С. 36–45.,

80. Mochida I., Sakata R., Sakanishi K. Effects of deashing and low-pressure hydrogen on hydrogen transferring liquefaction at reduced solvent-coal ratio // *Fuel*. 1989. V. 68. № 3. P. 306–310.,
81. Торгашин А.С. Влияние минеральных компонентов и модифицирующих обработок на надмолекулярную организацию и реакционную способность бурых углей : автореф. дис. канд. хим. наук. Красноярск, 2009. 24 с
82. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа. М.: Недра, 1989. 304 с.
83. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993. 176 с.
84. Иванов А.А. Химические и структурные превращения органических компонентов торфов после механоактивации: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Томск, 2005. 23 с.
85. Yu.T.Pavlukhin, Ya.Ya.Medikov, V.V.Boldyrev. *Rev. Solid State Sci.*, 2, 603 (1988),
86. N.S.Stevulova, M.Balintova, K.TkacEova. *J. Mater. Synth. Proc.*, 8 (5/6), 265 (2000),
87. F.Delogu, C.Deidda, G.Mulas, L.Schiféni, G.Cocco. *J. Mater. Sci.*, 39, 5121 (2004).
88. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ/*Успехи химии*. 2006. №75 (3). С. 203-216.
89. Патент Японии N 52- 29996 кл. 13(9) F2, В 01 D 15/00, опубл.05.08.77
90. А. с. СССР 1736948 А1 МКИ С 02 F 1/62 опублик. 30.05.92 Б.И. N 20
91. А.с. СССР 1758023 А1 МКИ С 02 F 1/62 опублик. 30.08.92 Б.И. N 32
92. Способ нейтрализации и очистки сточных вод // Патент RU 2174107, опубликован 27.09.2001.

93. Способ получения адсорбента на основе торфа. // Патент RU 2102319, опубликован 20.01.1998.

94. Способ очистки сточных вод от солей металлов и устройство для его осуществления // Патент 2186036, опубликован 27.07.2002.

95. Bogush A.A., Voronin V.G. - Mine Water Environ J. / Springer Online first, 2010, DOI: 10.1007/s10230- 010-0132-2

96. Способ очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов // Патент 2497759, опубликован 10.11.201.

97. Гумино-минеральный реагент и способ его получения, способ санации загрязненных почв, способ детоксикации отходов добычи и переработки полезных ископаемых и рекультивации отвалов горных пород и хвостохранилищ, способ очистки сточных вод и способ утилизации осадков // Патент RU 2233293, МПК: C02F 1/54, опубл. 27.07.2004.

98. Гуминовый концентрат, способ его получения, устройство для электрохимического получения гуминового концентрата (варианты). способ очистки воды от примесей, способ обезвоживания вязкотекучих сред, способ детоксикации органических соединений, способ утилизации осадков сточных вод, способ создания почв из естественных и искусственных грунтов и восстановления плодородия деградированных почв, способ компостирования органических отходов, способ утилизации осадков водопроводных вод // Патент RU 2125039, опубликован 20.01.1999.

99. ГОСТ 11303–2013 Торф и продукты его переработки. Метод приготовления аналитических проб. – М.: Стандартинформ, 2014. – 8 с.

100. ГОСТ 28245-89 Торф. Методы определения ботанического состава и степени разложения. – М.: Стандартинформ, 2006. – 7 с.

101. ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 12 с.

102. ГОСТ 11306-2013 Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности. – М.: Стандартинформ, 2014. – 11 с.

103. Нестерова В.Г. Разработка методов определения признаков окисления углей на ранних стадиях их эндогенного самовозгорания: Дис. канд. хим. наук. Москва, 2011. 108 с.
104. ГОСТ 8930-70 Угли каменные. Методы определения окисленности.
105. Методика оценки склонности шахтопластов угля к самовозгоранию, 1997
106. ГОСТ 11305-2013 Торф и продукты его переработки. Методы определения влаги. – М: Стандартиформ, 2014. – 14 с.
107. ГОСТ Р 54244-2010 Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота. – М.: Стандартиформ, 2011. – 16 с.
108. ГОСТ 8606-93 Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка. – М.: Стандартиформ, 2006. – 11 с.
109. Эпштейн С.А., Минаев В.И., Нестерова В.Г., Мейдель И.М. Способ определения соотношения общего количества свободной влаги содержащейся в торфяной массе и влаги выделяемой из нее путем седиментации. Патент РФ RU 2507235, 20.02.2014 г.
110. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. М.: Недра, 1987. 231 с.
111. Мейдель И.М., Эпштейн С.А.// Влияние механоактивации на выход и сорбционные свойства гуминовых кислот. Химия твердого топлива. – 2014.- №5. С. 60-62.
112. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. -М.: Стройиздат, 1975. -176 с.
113. Эпштейн С.А., Мейдель И.М., Нестерова В.Г., Минаев В.И., Мелик-Гайказов Я.И. Очистка промышленных сточных вод реагентами на основе торфа// Горно-информационно-аналитический бюллетень. - 2012.-№5. – С. 307-311.
114. ГОСТ 21290 – 75 Брикетты угольные. Метод определения водопоглощения. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 2 с.

115. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве». Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 19 января 2006 г.

116. ГОСТ Р 17.4.3.07–2001 Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.

117. ГОСТ 12038 – 84 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. – М.: Стандартинформ, 2011. – 30 с.

118. Методические указания по проектированию рекультивации нарушенных земель на действующих и проектируемых предприятия угольной промышленности, ВНИИОСуголь. – Пермь, 1991.

119. РД 39-30-925-83 Методические указания по биологической рекультивации земель, нарушенных при сборе, подготовке и транспорте нефти. Утверждено приказом Министерства нефтяной промышленности от 17 ноября 1983 г. № 616.

120. ГОСТ 12036-85 Семена сельскохозяйственных культур. Правила приемки и методы отбора проб. – М.: Стандартинформ, 2011. – 14с.

121. Эпштейн С.А., Титорова Ю.А., Мейдель И.М. Утилизация осадков очистки промышленных сточных вод реагентами на основе торфа // Горно-информационно-аналитический бюллетень. - 2012.-№9. – С. 303-311.

## Приложение А

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования «Московский  
государственный горный университет»

**УТВЕРЖДАЮ:**

проректор МГГУ  
по научно-исследовательской  
и инновационной деятельности,  
д.э.н., профессор Романов С.М.

« 28 » \_\_\_\_\_ 2012 г.



### МЕТОДИКА

**определения свободной и связанной влаги в торфяной массе**

Москва  
2012

### Список исполнителей

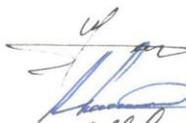
Научный руководитель:  
д.т.н., с.н.с.



Эпштейн С. А

Исполнители:

без ученой степени, без ученого звания



Мейдель И.М.

к.т.н., без ученого звания



Минаев В. И.

без ученой степени, без ученого звания



Нестерова В. Г.

без ученой степени, без ученого звания



Добрякова Н. Н.

Настоящая методика распространяется на торфа в естественном обводненном состоянии, торфяные пульпы и обводненные композиционные топлива. Методика устанавливает порядок количественной оценки содержания свободной и связанной влаги в пробе, а также методику отбора проб торфяной массы.

### **Методика отбора проб торфяной массы**

Для отбора представительной пробы торфяную массу тщательно перемешивают. Затем отбирают из общей пробы 5-6 порций суспензии (по 0, 5 л) из разных сегментов общей пробы (средняя проба) и переносят в специальную емкость объемом 5 л, откуда при тщательном перемешивании отбирают установленное количество пробы торфяной массы необходимой для проведения исследований.

#### **1. Определение свободной влаги**

Методы определения свободной влаги основаны на разделении торфяной массы на дисперсную фазу (вода) и дисперсную среду (торф) путем седиментации и центрифугирования. Применение разных методов связано с различными технологическими способами обезвоживания торфяной массы: осаждение в статических отстойниках и механическое обезвоживание в поле центробежной силы.

#### ***Проведение испытаний:***

1.1 Определение свободной влаги в торфяной массе методом седиментации.

Испытания проводят при нормальных условиях окружающей среды. Для испытания необходимы мерные цилиндры объемом не менее 250 мл, диаметром не более 2,5 см.

Торфяную массу помещают в мерный цилиндр и отслеживают расслоение в течение 24 часов. Одновременно проводят не менее 3-х параллельных испытаний. Первые восемь часов объем отслоившейся смеси фиксируют с частотой один раз в час, затем еще один раз через 16 часов, для оценки динамики расслоения.

Степень расслоения  $N$  рассчитывают по следующей формуле

$$N = \frac{V - V_0}{V} \times 100\%,$$

где  $V$  – общий объем исследуемой смеси, мл;

$V_0$  – объем отслоившейся жидкости, мл.

**Пример обработки результатов измерений:**

1 – торфяная масса на основе торфа «Лейпи», Мурманская область;

2 – торфяная масса на основе торфа «Васильевский мох», Тверская область;

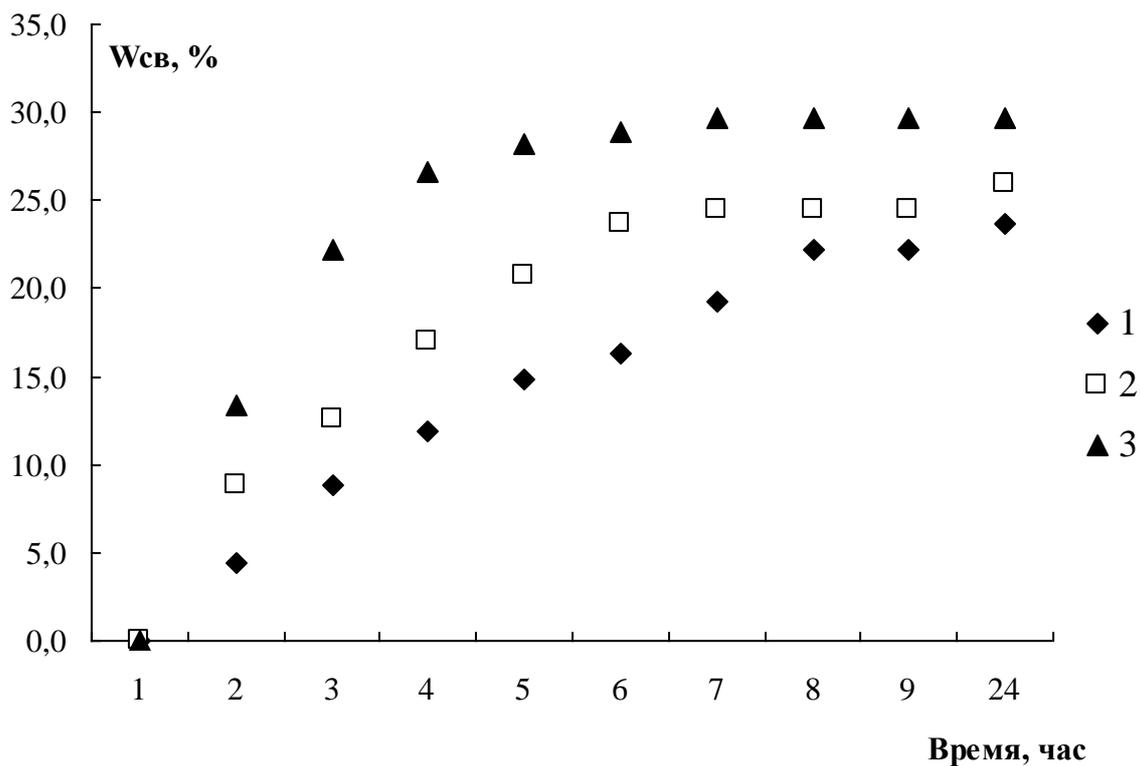
3 – торфяная масса на основе торфа «Владимирский», Владимирская область.

В таблице 1 приведены средние (по трем параллельным испытаниям) результаты определения содержания дисперсной фазы (воды) в образцах торфяных масс 1-3. Расхождения между параллельными результатами составляют не более 1 % абс.

Таблица 1

**Средние показатели содержания дисперсной фазы в торфяной массе**

Время, час	Количество дисперсной фазы (воды), % об. в образцах торфяной массы:		
	1	2	3
1	0,0	0,0	0,0
2	4,4	8,9	13,3
3	8,9	12,6	22,2
4	11,9	17,1	26,7
5	14,8	20,8	28,2
6	16,3	23,7	28,9
7	19,3	24,4	29,6
8	22,2	24,4	29,6
9	22,2	24,4	29,6
через 24 часа от начала эксперимента	23,7	25,9	29,6



**Рисунок 1.** Динамика расслоения торфяных смесей

1.2. Определение свободной влаги в торфяной массе методом центрифугирования

Испытания проводятся на лабораторной центрифуге EIMI Sky Line CM-6M, обеспечивающей скорость вращения 2000 об/с.

Для центрифугирования используют среднюю пробу торфяной массы, из которой при перемешивании отбирают по 25 мл торфяной массы для каждой пробы и производят взвешивание отобранной торфяной массы. Одновременно проводят не менее 3-х параллельных испытаний. Исследуемые пробы объемом 25 мл подвергают центрифугированию в течение 40 минут, при режиме работы центрифуги 2000 об/мин.

После центрифугирования отделившуюся жидкую фазу помещают в предварительно взвешенный стеклянный стакан и определяют массу воды.

Содержание свободной влаги рассчитываем по формуле:

$$W_{\text{св}} = \frac{m_{\text{ж}}}{m} \times 100\%,$$

где  $m_{\text{ж}}$  – масса жидкой фазы, выделенной в процессе центрифугирования;

$m$  – общий вес торфяной массы.

***Пример обработки результатов измерений:***

Испытания проводят на торфяных смесях, используемых для определения свободной влаги (см.п.1.1 пример обработки результатов).

В таблице 2 приведены средние (по трем параллельным испытаниям) результаты определения содержания дисперсной фазы (воды) в образцах торфяных масс 1-3. Расхождения между параллельными результатами составляют не более 1 % абс.

Таблица 2

**Средние показатели содержания свободной влаги ( $W_{\text{св}}$ ) в торфяной массе**

Торфяная масса	Вес торфяной массы, г	Масса дисперсной среды (торфа), г	Масса дисперсной фазы (воды), г	Содержание свободной влаги $W_{\text{св}}$ , % мас.
1	21,5	11	10,5	48,8
2	21,5	12,2	9,3	43,2
3	21,5	9,7	11,8	54,9

## 2. Определение связанной влаги в торфяной массе

Метод основан на выделении влаги из образцов термическим способом. При разработке методики определения содержания связанной влаги за основу принимаем ГОСТ 11305-83 (Торф. Методы определения влаги). Для проведения испытаний необходим шкаф сушильный с электрическим обогревом, с отверстиями для естественной и дополнительной вентиляции, с устойчивой температурой нагрева до 200 °С.

### *Проведение испытаний:*

В качестве пробы используем твердую фазу (фугат), полученный при определении свободной влаги (см.п. 1.2 проведение испытаний). Пробу массой 2 г помещают в бюкс, бюкс с навесками помещают сушильный шкаф, предварительно нагретый до 105<sup>0</sup>С и сушат при этой температуре в течение 2 ч. После взвешивания навески проводят контрольные подсушивания продолжительностью 30 мин. Навески контрольно подсушивают до тех пор, пока разность в массе при двух последовательных взвешиваниях не будет превышать 0,001 г, или до увеличения массы. Все взвешивания производят с погрешностью не более 0,002 г.

Расчет содержания влаги ведется в соответствие с ГОСТ 11305-83.

$$W = \frac{m - m_1}{m} \times 100\%,$$

где  $m$  – масса навески торфяной массы до сушки, г;

$m_1$  – масса навески торфяной массы после сушки, г.

Определение массовой доли влаги производят параллельно в двух навесках.

### *Пример обработки результатов измерений:*

Испытания проводят на торфяных массах, используемых для определения свободной влаги (см.п.1.2 пример обработки результатов).

В таблице 3 приведены средние (по двум параллельным испытаниям) результаты определения содержания связанной влаги в образцах торфяных масс 1-3. Расхождения между параллельными результатами составляют не более 0,2 % абс.

Таблица 3

**Содержание связанной влаги ( $W_{\text{свз}}$ ) в торфяной массе**

Торфяная масса	Содержание связанной влаги $W_{\text{свз}}$ , %
1	81,2
2	81,2
3	79,8

## Приложение Б

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования «Московский  
государственный горный университет»

**УТВЕРЖДАЮ:**  
Проректор МГГУ по  
научно-исследовательской и  
инновационной деятельности,  
д.э.н., профессор Романов С.М.

«  »  2012 г.



### МЕТОДИКА

**Подготовки торфяного сырья для получения торфяного реагента  
для очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов**

Москва  
2012

### Список исполнителей

Научный руководитель:  
д.т.н., с.н.с.



Эпштейн С. А

Исполнители:

без ученой степени, без ученого звания



Мейдель И.М.

к.т.н., без ученого звания



Минаев В. И.

без ученой степени, без ученого звания



Нестерова В. Г.

без ученой степени, без ученого звания



Добрякова Н. Н.

Настоящая методика распространяется на торфа и другие природные горючие ископаемые, имеющие в своем составе гуминовые кислоты. Методика устанавливает порядок подготовки сырья для получения реагента для очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов.

Метод основан на действии гуминовых кислот, содержащихся в сырье в связанном виде. Гуминовые кислоты обладают способностью связывать тяжелые металлы, предотвращая их дальнейшую миграцию и поступление в растения.

В природном состоянии гуминовые кислоты имеют сравнительно низкую активность из-за того, что их реакционно способные центры блокированы примесями разного рода. С целью активации гуминовых кислот в составе природных горючих ископаемых используют щелочную активацию в условиях интенсивного механического воздействия в смесителях/экстракторах различного рода и последующую нейтрализацию растворами кислот.

#### ***Процедура подготовки:***

Для получения реагента используют торф природной влажности. Приготовление реагента включает механо-химическую активацию или экстракцию сорбента в присутствии щелочи, до получения гомогенной смеси и последующую нейтрализацию щавелевой или соляной кислотой.

Технологическая схема подготовки торфяного сырья состоит из шнековых смесителей, снабженных дозаторами сырья, раствора щелочи и воды. После усреднения в смесителе смесь через шнековый питатель поступает в активатор. После активатора/экстрактора смесь с помощью ленточного конвейера поступает в накопитель-дозатор, а затем в реакторы для смешения с раствором кислоты.

Длительность процесса подготовки определяется производительностью активатора/экстрактора. Время щелочной экстракции существенно зависит от интенсивности перемешивания раствора и температуры.

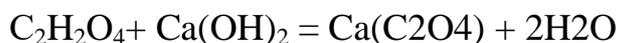
Технология приготовления реагентов не требует применения нагрева и охлаждения емкостей. Процесс не требует применения перекачивающего оборудования. Получение реагентов представляет собой замкнутую схему и не приводит к образованию отходов и дополнительных стоков.

Предварительные исследования показали, что реагент желательно готовить не более чем за несколько дней перед применением. Хранение реагента более 5 дней приводит к образованию плесени и снижению активности реагента.

***Пример схемы подготовки:***

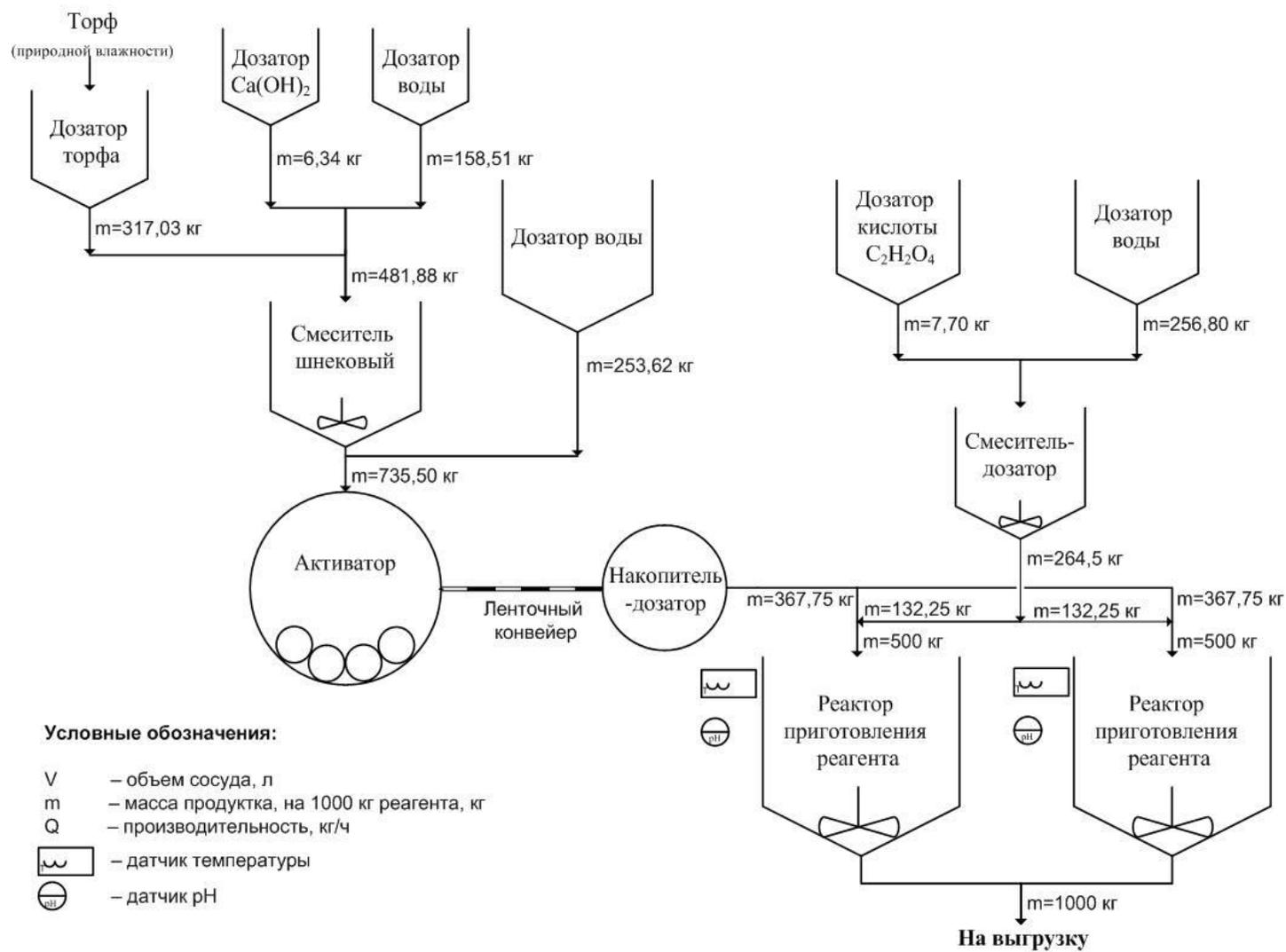
1) Схема подготовки с активацией

Расчеты приведены для торфа, природная влажность которого составляет 80 %. Механохимическую активацию торфа производят в присутствии щелочи  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Количество 3% щавелевой кислоты  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  необходимой для полной нейтрализации щелочи  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  рассчитывают из реакции



Зная молярные массы веществ  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (90 г) и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (74 г), а также содержание щелочи в смеси получали расчетные количества 3 % щавелевой кислоты необходимой для нейтрализации.

На рисунке 1 показано распределение материальных потоков, рассчитанных для получения 1000 кг торфяного реагента.

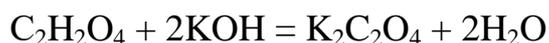


**Рисунок 1.** Принципиальная технологическая схема подготовки торфяного сырья с применением механохимической активации

## 2) Схема подготовки торф без активации

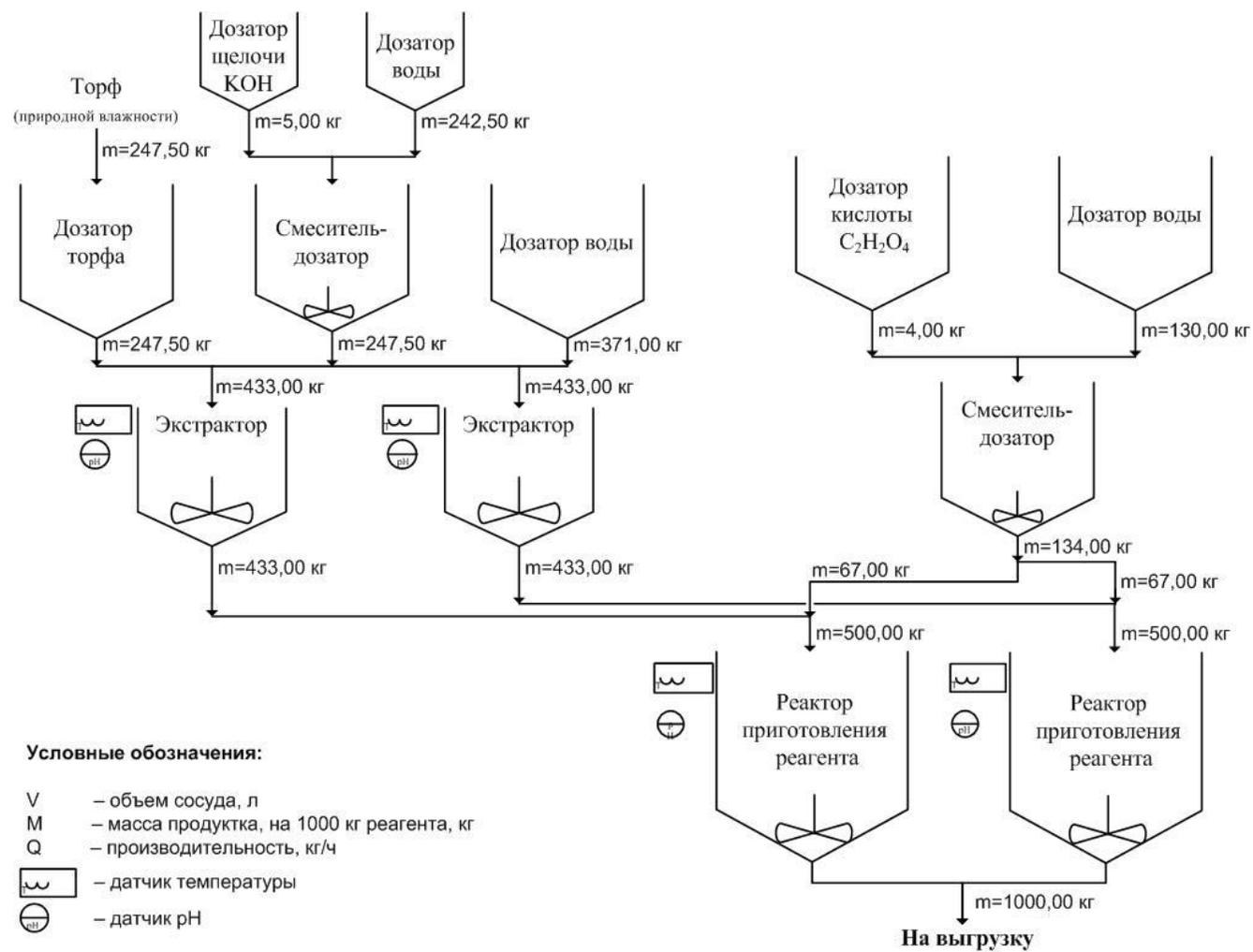
Использовали торф тот же, что и в п.1 примера схемы подготовки.

Щелочную экстракцию торфа проводят в присутствии щелочи КОН при постоянном перемешивании в аппаратах. Количество 3% щавелевой кислоты  $C_2H_2O_4$  необходимой для нейтрализации щелочи КОН рассчитывают из реакции, считая кислоту двуосновной:



Зная молярные массы веществ  $C_2H_2O_4$  (90 г) и КОН (56 г), а также содержание щелочи в смеси получали расчетные количества 3 % щавелевой кислоты необходимой для нейтрализации.

На рисунке 2 показано распределение материальных потоков, рассчитанных для получения 1000 кг торфяного реагента.



**Рисунок 2.** Принципиальная технологическая схема подготовки торфяного сырья без активации

Для реализации предложенных схем подготовки торфяного сырья рекомендуется к использованию следующее оборудование:

– **дозаторы ДХ, ДЗ, ДВ**

Дозаторы весовые тензометрического типа предназначены для автоматизированного дозирования (взвешивания) составляющих строительных растворов и бетонов: заполнителей (песок, щебень и т.д.), вяжущих (цемент, гипс и т.д.) и жидкостей (вода, химические добавки и т.д.). Дозаторы весовые состоят из весовой емкости (бункера) с выгрузочным затвором, оснащенный пневмоцилиндром. Бункер, в зависимости от типа дозатора, подвешен на одном или нескольких тензодатчиках с каналом управления от весового терминала или компьютера.

Обозначение дозаторов: ДЗ - дозатор заполнителей; ДХ - дозатор химических добавок.



**Рисунок 3.** Общий вид дозаторов типа ДЗ и ДХ.

**Основные технические характеристики дозаторов ДЗ-1000 и ДХ-30**

Наименование оборудования	Пределы дозирования, кг	Класс точности	Габариты, мм длина x ширина x высота
ДЗ-1000	100-1000	2,0	1300x1000x1890
ДХ-30	3-30	1,0	300x300x1200
ДВ-250	25-250	1-3	720x720x1375

**– дозатор ГАММА**

Дозатор работает под управлением весового преобразователя-контроллера, встроенного в шкаф автоматики, либо под управлением системы АСУ. Возможна работа в режиме грубо/точно.

В процессе работы весовой преобразователь-контроллер отображает текущий вес в весовом бункере, а также количество отвесов, суммарный вес отдозированного продукта и др. параметры.

В случае работы под управлением АСУ предоставляется возможность ведения базы рецептов, корректировки рецептов, задания количества циклов дозирования, ведения учета продукта и т.д. Имеется возможность управления другим оборудованием, в том числе другими дозаторами, смесителем и т.п.

**Рисунок 4. Общий вид дозаторов Гамма**

### Основные технические характеристики дозатора Гамма 500-1

Наименование оборудования	Пределы дозирования, кг	Класс точности	Габариты, мм длина x ширина x высота
Гамма 500-1	150-500	1,0	1990x840x920

#### – смеситель шнековый СШ

Смесители предназначены для приготовления всевозможных высокооднородных многокомпонентных смесей. Смесители могут устанавливаться на любых опорах, различных конфигураций, любой производительности. Смесители снабжены пультом управления, в котором находится пускатель перемешивающего устройства. Смесители выполнены из нержавеющей стали или из зеркальной нержавеющей стали.

Наряду со смешиванием сухих сыпучих продуктов возможно, смешивание сухих продуктов с жидкостью.

Смесители могут быть выполнены в различных вариантах: периодического действия с горизонтальным и вертикальным шнеком, непрерывного действия с наклонным шнеком.



Рисунок 5. Общий вид смесителя СШ

**Основные технические характеристики смесителей****СШ-200, СШ-500, СШ-1000**

Наименование оборудования	Объем, л	Мощность мотор-редуктора, кВт	Габариты, мм длина x ширина x высота
СШ-200	200	3	1600 x1200 x600
СШ-500	500	5,5	1800 x1200 x800
СШ-1000	1000	7,0	2800 x1400 x1550

**– измельчитель-дезинтегратор**

Измельчитель-дезинтегратор предназначен для мелкого дробления, среднего, тонкого и сверхтонкого помола, дезинтеграции, диспергирования, механоактивации и гомогенизации широкого диапазона твердых материалов органического и неорганического происхождения в сухом, влажном и мокром состоянии как в самостоятельном виде и в смесях, так и с добавкой жидких компонентов.

Измельчение с механоактивацией материала достигается за счет высокоскоростной передачи энергии при непрерывной его подаче через питающую трубу и центральную часть ротора.

При прохождении материала через центр ротора происходит его разделение на отдельные потоки.

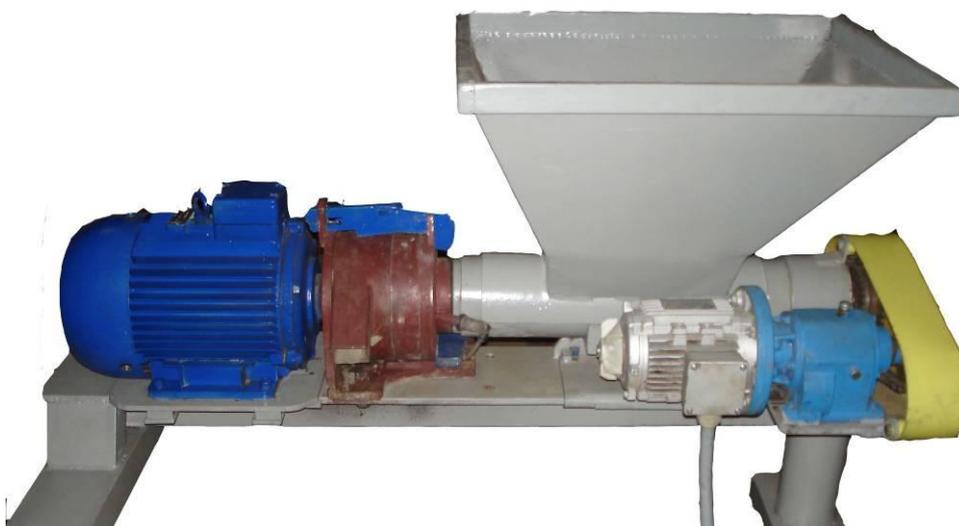
Частицы материала, выходящие из ротора по касательной траектории к направлению движения, попадают во вращающуюся с большой скоростью высоконасыщенную среду.

Под воздействием центробежной силы материал устремляется по каналам ротора в зону помола. В зоне помола образуется участок самоизмельчения материала посредством создания давления на материал. Давление производится центробежными силами при вращении ротора и взаимного сдвига материала за счет его механического торможения в периферийной камере измельчения.

Измельчитель-дезинтегратор состоит из рамы, загрузочной воронки, транспортирующего шнека для подачи сырья в измельчительный барабан и непосредственно измельчительного барабана.

С противоположной стороны от главного двигателя на раме расположен мотор редуктор подачи смеси. Крутящий момент с которого передается через муфту на шнек подачи.

Устройство может работать в непрерывном режиме.



**Рисунок 6.** Общий вид измельчителя-дезинтегратора

Таблица 4

**Основные технические характеристики измельчителя-дезинтегратора**

Наименование оборудования	Производительность, кг/час	Мощность электродвигателя, кВт	Габариты, мм длина x ширина x высота
Измельчитель-дезинтегратор	250-300	11	2100 x 650 x 650

**– экстрактор**

Емкость-экстрактор представляет собой сосуд с герметичными люками, подъемной крышкой с механическим подъемником, внутренними решетками. Циркуляция раствора-экстрагента осуществляется с помощью мешалки специальной конструкции.



**Рисунок 7.** Общий вид экстрактора периодического действия с мешалкой

Общий объем экстрактора – 650 л.

Мощность электродвигателя привода мешалки – 5 кВт.

Изготовлен из нержавеющей стали.

– **реактор химический**

Реактор химический предназначен для перемешивания водного раствора неорганических солей.

Представляет собой теплоизолированную емкость, состоящую из ванны внутренней, теплоизоляции, наружной облицовки. Для равномерного перемешивания продукта реактор оборудован винтовой мешалкой с приводом. Сверху расположен откидной технологический люк Ду-500.

Реактор химический оснащен обечайкой для сбора продукта, тремя регулируемыми опорами, датчиками температуры продукта, мешалкой винтовой, патрубком выхода продукта Ду-50, датчиком уровня продукта, патрубком налива Ду-50, патрубком ввода продукта Ду-50, патрубком Ду-50.



**Рисунок 8.** Общий вид реактора химического с винтовой мешалкой РВ-2

## Приложение В



Акционерное общество «Ковдорский горно-обогатительный комбинат»  
184141 Россия Мурманская область, г. Ковдор, ул. Сухачева, 5, тел (81535) 7-60-01; факс (81535) 7-27-63  
www.eurochemgroup.com; e-mail: fax\_kdr@eurochem.ru

11.02.15г. № 10/15-713

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### СПРАВКА

В 2010-2013 гг. ОАО «Ковдорский ГОК» совместно с НИИЛ «Физико-химии углей» Московского государственного горного университета (в настоящее время НИТУ «МИСиС») проводили исследования по разработке технологии очистки сточных вод предприятия с применением реагента на основе торфа. Методика подготовки торфяного реагента для очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов, созданная в рамках диссертационной работы Никитиной Изабеллы Михайловны «Разработка способа получения реагента на основе торфа для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах горных предприятий», используется на АО «Ковдорский ГОК» в опытно-промышленных исследованиях и разработке методов очистки сточных вод предприятия от стронция и марганца.



Исполнительный директор

И.В. Мелик-Гайказов

Исполнитель: Марюткин М.В.  
Тел.: (81535)7-60-59  
e-mail: Mikhail.Maryutkin@eurochem.ru