

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)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель

доктор технических наук, старший научный сотрудник

Эпштейн Светлана Абрамовна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Шпирт Михаил Яковлевич,

главный научный сотрудник

ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН»;

доктор технических наук, профессор

Мухин Виктор Михайлович,

начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов

ОАО «Электростальское Научно-Производственное

Объединение «Неорганика»

Ведущая организация:

ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится «___» декабря 2015 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.10 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте НИТУ «МИСиС» www.misis.ru.

Автореферат разослан «___» ноября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук

С.А. Эпштейн

Общая характеристика работы

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 «Углекислотная химия и экология Кузбасса» (Кемерово, 2014).

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

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, списка литературы из 121 источника, трех приложений, содержит 20 рисунков и 26 таблиц.

Основное содержание работы

В первой главе приведен аналитический обзор современных исследований и существующих методов использования гуминовых веществ в технологиях очистки сточных вод, загрязненных в ходе промышленной деятельности. Одним из видов загрязнений промышленных сточных вод горных предприятий являются водорастворимые соли тяжелых металлов. В последние десятилетия возрос интерес к созданию эффективных и экономичных поглотителей тяжелых металлов на основе гуминовых кислот (ГК) твердых горючих ископаемых (ТГИ). В работах отечественных ученых (Кухаренко Н.А., Лесникова Е.Б., Лиштван И.И., Перминова И.В., Шульгин А.А., Юдина Н.В. и др.) показана способность гуминовых кислот связывать ионы тяжелых металлов в устойчивые комплексы. Применение таких технологий существенно зависит от состава вод, в частности от их показателя кислотности (рН). Состав сточных вод горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий зависит от характеристик минерального сырья и типа применяемых технологий. Так, диапазон рН сточных вод горнодобывающих и горно-обогатительных предприятий составляет от 3 до 12. Основные технологические решения по использованию ГК для очистки сточных вод от тяжелых металлов разработаны для кислых вод. В работах Лесниковой Е.Б., Шульгина А.А. и др. показано, что применение гуминовых кислот в составе бурых углей, т.е. без их выделения, позволяет проводить эффективную очистку кислых почв и вод от тяжелых металлов. Данные о применении гуминовых кислот для очистки слабощелочных и щелочных сточных вод горных предприятий от тяжелых металлов в литературе практически отсутствуют.

В качестве источника ГК преимущественно используют бурые угли. Наряду с этим, перспективным источником гуминовых кислот, имеющим широкое распространение и большие запасы на территории России, является торф, содержание ГК в котором достигает 75%. В торфе, так же, как и в других ТГИ, гуминовые кислоты содержатся как в свободном, так и в связанном состоянии. Активация гуминовых кислот достигается путем щелочной, кислотной, механической, механохимической и др. обработки. Различные способы активации одновременно с увеличением выхода ГК могут приводить к увеличению выхода фульвокислот (ФК), которые обладают более высокой реакционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов, образуя с ними водорастворимые комплексы. Это оказывает существенное влияние на эффективность применения реагентов для целей очистки вод от тяжелых металлов.

Следует отметить, что при разработке технологических решений, связанных с применением гуминовых кислот торфа (и в целом ТГИ) для связывания тяжелых металлов, недостаточно внимания уделяется использованию осадков, образующихся в процессе очистки. В основном, предлагается сжигание или компостирование осадков.

Однако в современной литературе недостаточно освещены вопросы, касающиеся состава отходов, образующихся при использовании реагентов на основе гуминовых кислот, и их утилизации. 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.

С учетом вышесказанного сформулированы основные задачи для достижения цели 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.

Во второй главе приведена характеристика объектов исследования и описаны основные методы, использованные при выполнении работы.

В качестве объектов исследования были использованы торфы 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. Тип торфа 1 сфагновый переходный, с включениями корней, погребенной древесины, цвет пробы от темно-бурого до черно-коричневого. Также в работе исследовали: торф 2 – месторождение «Васильевский мох», Тверская область (тип – верховой, сосново-пушицевый, слабоминерализованный, с включениями погребенной древесины, цвет пробы коричневый); торф 3 – Владимирская область, ОАО «Владимирторф» (тип торфа – верховой, пушицево-сфагновый, с большим количеством неразложившихся остатков, цвет пробы коричневый).

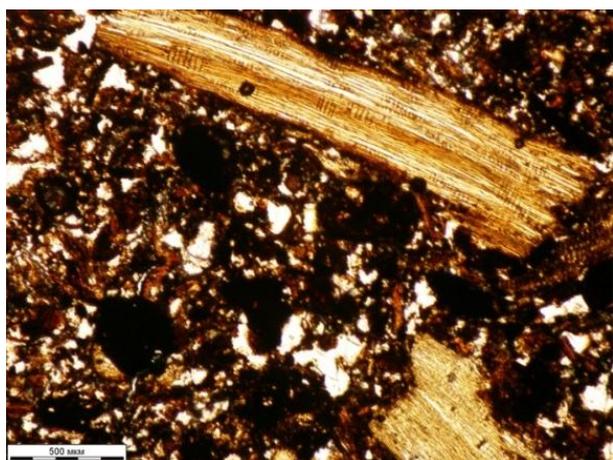
Данные о формах и содержании влаги в торфе природной влажности, особенно из обводненных месторождений, необходимы для выбора оптимального способа обезвоживания, а также при расчете материального баланса производства реагента. Для определения разных форм влаги в торфе была разработана специальная методика. Методика определения свободной ($W_{св}$) и свободно-связанной ($W_{св-свз}$) влаги основана на разделении торфяной массы на дисперсную фазу (вода) и дисперсную среду (торф) путем седиментации и центрифугирования соответственно. Применение разных методов связано с различными технологическими способами обезвоживания торфяной массы: осаждение в статических отстойниках и механическое обезвоживание в поле центробежной силы. Связанную влагу ($W_{свз}$) определяли из фугата после центрифугирования термическим способом, аналогично ГОСТ 11305-2013.

Для торфов 1, 2 и 3 количество свободной влаги, которая может быть отделена отстаиванием, составила 17,56 %, 19,20 % и 21,95 % соответственно. Величина свободно-связанной влаги, отделяемой под действием центробежной силы, составила 31,24 %, 24,00 % и 32,95 % соответственно. Содержание связанной влаги во всех торфах составляет около 80 %.

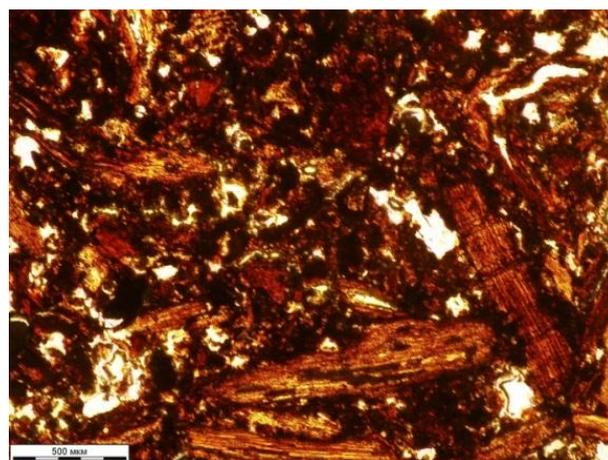
Основные характеристики торфов определяли с использованием стандартных и оригинальных методов. Аналитическую влагу торфа (W^a , %) определяли по ГОСТ 11305-2013, зольность на сухое состояние (A^d , %) по ГОСТ 11306-2013, элементный состав (С, Н, N) по ГОСТ Р 54244-2010, содержание общей серы по ГОСТ 8606-93. Выход свободных гуминовых кислот (НА, %) определяли по методике аналогичной ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85). Перед проведением анализов пробы были усреднены и доведены до воздушно-сухого состояния в соответствии с ГОСТ 11303-75.

Для характеристики химической структуры торфа определяли содержание активных функциональных групп: фенольных (ФК), карбоксильных (КБС) и карбонильных (КБН), а также суммарное содержание кислых групп (СК). КБС определяли по реакции торфа с ацетатом кальция; КБН по реакции веществ, содержащих карбонильную группу, с 1%-ым раствором фенилгидразина; СК по реакции с 0,06N раствором едкого бария. Содержание фенольных групп рассчитывали по разности между суммарными кислыми группами и карбоксильными.

Степень разложения органического вещества торфа (R, %) определяли аналогично ГОСТ 28245-89, но в качестве образцов использовали тонкие шлифы торфа. Использование тонких шлифов позволяет повысить информативность получаемых данных и представительность исследуемых проб. Тонкие шлифы торфов готовили по следующей методике: воздушно-сухую пробу торфа смешивали с расплавленным шеллаком, делали брикет методом горячего прессования, проваривали его в смеси канифоли и о-ксилола. Поверхность брикета шлифовали и полировали, затем приклеивали к предметному стеклу на эпоксидную смолу. После фиксации брикет шлифовали до получения тонкого шлифа. Образцы торфов характеризовались различным содержанием бесструктурного вещества и растительных остатков, имеющих сохраненную структуру (рис. 1). В ряду исследованных образцов, торф №1 характеризуется самой высокой степенью разложения.



Торф 1



Торф 3

Рис. 1. Микрофотографии тонких шлифов торфов

Характеристика исследованных торфов приведена в таблице 1. По содержанию золы они относятся к мало- и среднезольным, характеризуются аналитической влажностью от 7,0 % до 9,4 %. Элементный химический состав торфов 2 и 3 схожий, торф 1 отличается большим содержанием азота и серы.

Таблица 1 – Характеристика исследуемых торфов

Проба, №	W ^a , %	A ^d , %	Химический состав, %				R, %	(HA) _{daf} , %
			C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{td}		
Торф 1	9,4	9,7	59,05	6,72	2,85	0,68	67,60	60,70
Торф 2	7,0	2,8	58,12	6,32	1,03	-	55,30	51,60
Торф 3	7,3	6,0	60,33	6,13	1,23	-	37,00	45,30

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. Полученные результаты для исследованных торфов дают хорошую корреляцию с литературными данными (рис. 2): изменение степени разложения в ряду торф 3, торф 2 и торф 1 обуславливает разный выход из них гуминовых кислот.

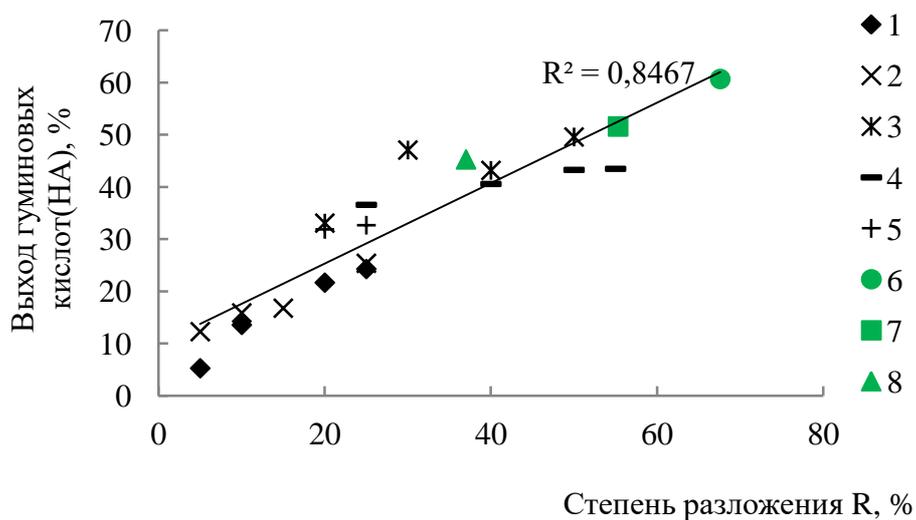


Рис. 2. Зависимость выхода ГК от степени разложения торфов по данным Раковского В.Е., Пигулевской Л.В. (1-5), и результатам исследования (6-8): 1–мегелланикум торф; 2– фускум торф; 3–пушинцевый торф; 4–тростниковый торф; 5–осоковый торф; 6–торф 1; 7– торф 2; 8–торф 3

Для исследования процессов взаимодействия ГК с ионами тяжелых металлов использовали как модельные (иммитационные) растворы солей различной концентрации, так и пробы воды ОАО «Ковдорский ГОК». Предприятие разрабатывает месторождение апатитовых и железных руд открытым способом. Хвостохранилище включает два поля. В отстойник второго поля поступает часть карьерных и дренажных вод (через фильтрационную дамбу) и хвосты обогатительной фабрики. Годовой мониторинг состава вод показал, что характер среды в течение года – слабощелочной, превышение ПДК характерно для марганца и стронция, причем концентрация марганца имеет ярко выраженный сезонный характер: пики концентраций приходятся на зимний и весенний периоды, что связано с меньшим контактом вод хвостохранилища с кислородом воздуха из-за снежно-ледового покрова. Сезонные колебания стронция не носят ярко выраженный характер, но во всех водах его концентрация превышает ПДК.

Пробы воды для исследования были отобраны в трех участках II поля хвостохранилища предприятия:

проба №1 – отстойник II поля хвостохранилища;

проба №2 – вход во вторичный отстойник;

проба №3 – выход из отстойника II поля хвостохранилища.

Пробы воды бесцветные, без запаха, с небольшим количеством почвенного осадка, слабощелочные (рН 7,7-8,1). Состав проб вод определяли

методом ICP-MS. Содержание марганца и стронция в водах существенно превышает предельно допустимые концентрации и составляет для воды №1 – 0,98 мг/л и 2,36 мг/л; №2 – 0,47 мг/л и 0,84 мг/л, №3 – 1,80 и 3,90 мг/л, соответственно. Отмечено, что при хранении воды показатель рН изменяется в пределах 10-15 %, а концентрация марганца снижается. В связи с этим при проведении экспериментов, содержание марганца и стронция в очищаемой воде постоянно контролировали.

В третьей главе рассмотрено влияние способов активации гуминовых кислот торфа на их сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов. В качестве способов активации были выбраны: деминерализация торфа, а также его щелочная, механо- и механохимическая обработка.

Деминерализацию исходного торфа проводили путем его обработки раствором соляной кислоты при нагревании на водяной бане в течение 2-х часов. Твердый остаток отфильтровывали, промывали до исчезновения реакции на хлорид-ионы. Деминерализованный торф (ДТ) высушивали до воздушно-сухого состояния, определяли выход гуминовых кислот и содержание функциональных групп.

Показано, что деминерализация торфа приводит к небольшому увеличению выхода ГК. При этом в составе торфа происходит изменение содержания функциональных кислородсодержащих групп (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние деминерализации на состав торфа 1

Название пробы	W ^a , %	A ^d , %	S _t ^d , %	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

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

Щелочную активацию раствором гидроксида натрия проводили с использованием воздушно-сухого торфа. Для этого навеску торфа обрабатывали небольшим количеством раствора NaOH в течение 30 минут. В аналогичных условиях проводили щелочную активацию гидроксидом 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.

Механическую активацию (МА) торфа проводили в лабораторной шаровой мельнице. Предварительно торф смешивали с дистиллированной водой в соотношении торф:вода 1:1 (по объему). Размер стальных шаров составлял 1,5-2 мм, время активации в интенсивном режиме – 30 минут. Торф после МА высушивали до воздушно-сухого состояния. 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. 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 водные растворы, содержащие ионы стронция и марганца, добавляли подготовленный 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.

В таблице 3 приведены результаты очистки воды №1 реагентами, полученными при деминерализации торфа 1, его щелочной обработке гидроксидом натрия, а также исходным торфом 1, высушенным до воздушно-сухого состояния и измельченным до аналитической крупности.

Таблица 3 – Влияние деминерализации и щелочной активации торфа №1 на изменение концентрации стронция и марганца в очищаемой воде

Реагент	Расход торфа*, г/л	Концентрация, мг/л	
		Mn^{2+}	Sr^{2+}
Вода №1, pH=7,8		0,98	2,2
Торф №1	2	0,86	1,1
ДТ	2	0,72	1
Торф обработанный NaOH (pH 6,0)	0,8	0,38	2
Торф обработанный NaOH (pH 7,5)	0,8	0,41	1,8

* Здесь и далее, расход сухого торфа на 1 литр очищаемой воды

Деминерализация торфа не оказывает существенного влияния на его способность связывать ионы стронция и марганца. Активация гуминовых кислот торфа гидроксидом натрия приводит к сильному окрашиванию очищаемой воды, при этом содержание ионов марганца снижается вдвое, а стронция практически не изменяется. Появление интенсивного окрашивания воды, при использовании торфа, обработанного гидроокисью натрия, указывает на образование в процессе активации фульвокислот. Применение указанных выше реагентов приводит к изменению концентрации других элементов в воде (табл. 4). Использование торфа и деминерализованного торфа приводит к увеличению содержания в воде алюминия, свинца, ванадия, вольфрама, висмута, меди, мышьяка. Аналогично происходит увеличение в воде концентраций этих элементов при использовании активированного гидроокисью натрия торфа. При этом значительно увеличиваются концентрации алюминия, меди, железа, вольфрама, ванадия и никеля. Это может быть связано с частичным гидролизом органо-минеральных компонентов торфа в процессе его активации и переходом элементов в растворимые соли, в том числе с фульвокислотами.

Таблица 4 – Изменение содержания элементов в воде после взаимодействия с реагентами

Элемент	Концентрация элемента, мг/л				
	Вода №1	Вода после очистки реагентом			
		Торф №1	ДТ	Торф обработанный NaOH (pH 6,0)	Торф обработанный NaOH (pH 7,5)
Al	0,037	0,12	0,21	4,1	4,8
As	0,00075	0,00096	0,0014	0,0016	0,0013
Bi	0,000005	0,000014	0,00011	0,00010	0,000027
Cl	8	8	9	140	10
Cu	0,0061	0,0074	0,0084	0,015	0,018
Fe	0,49	0,36	0,32	0,90	0,90
Na	110	110	130	220	220
Ni	0,0021	0,0017	0,0021	0,0060	0,0068
Pb	0,00055	0,0011	0,0012	0,0025	0,0027
V	0,00051	0,032	0,033	0,027	0,025
W	0,00051	0,00064	0,0016	0,0016	0,0018

В качестве щелочного реагента для активации использовали также гидроокись кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Известно, что ионы кальция могут блокировать образующиеся при активации фульвокислоты, с образованием

соответствующих солей. Использование обработанного гидроксидом кальция торфа (табл. 5) приводит к существенному снижению концентрации в воде марганца (до 99 %); снижение концентрации стронция достигает 67 %. 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 составляла в среднем 0,5-0,7 мг/л и ионов кальция.

Таблица 5 – Результаты очистки воды торфом, активированным $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Расход торфа, г/л	Соотношение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 г сухого торфа	Концентрация, мг/л	
		Mn^{2+}	Sr^{2+}
вода №2, pH = 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

Таким образом, деминерализация торфа и его обработка 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 в составе 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 №1 совместно с гидроксидом кальция.

В работе были проведены исследования по механоактивации гуминовых кислот в составе торфов по ранее описанной методике. Механоактивация приводит к увеличению выхода гуминовых кислот во всех исследованных образцах: в среднем суммарный выход ГК после МА увеличивается для всех торфов на 20% (рис. 3).

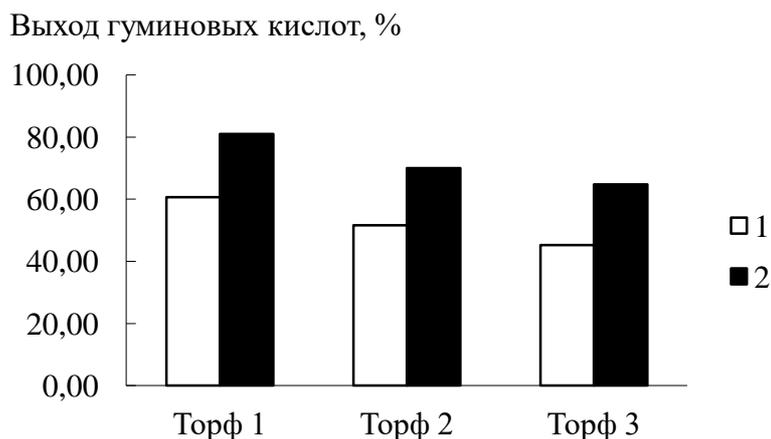


Рис. 3. Выход гуминовых кислот из торфа: 1 – без МА; 2 – после МА

Результаты, приведенные в таблице 6 показывают, что применение МА торфа приводит к существенному снижению концентрации марганца и стронция в кислых 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. Подготовка реагента таким способом 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 (табл. 6).

Таблица 6 – Влияние механической и механохимической обработки торфа на изменение концентраций стронция и марганца в имитационных растворах

Реагент	Расход торфа, г/л	Соотношение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 г сухого торфа	Концентрация, мг/л	
			Mn^{2+}	Sr^{2+}
Исходные растворы, pH=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

Подготовка реагента путем механохимической активации торфа в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ позволяет повысить степень очистки растворов от марганца и стронция. Полученный эффект связан, по всей вероятности, с дезактивацией фульвокислот в составе торфа 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (табл. 5) и реагентом, полученным путем МХА торфа с гидроксидом кальция (табл. 6), 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 торфа по марганцу и стронцию (мг/г сухого торфа). Так, при обычном перемешивании компонентов реагента она составила 0,17 мг/г по марганцу и 0,049 мг/г по стронцию, а при механоактивации 2,2 мг/г и 1,6 мг/г по марганцу и стронцию соответственно.

Проводили исследования по определению оптимального соотношения компонентов реагента, после механохимической активации. Реагент готовили по описанному выше способу. Для опытов использовали слабощелочную воду ОАО «Ковдорский ГОК» №3 (рН=8,1). Готовые реагенты нейтрализовали растворами кислот. В качестве кислот применяли соляную (2 % раствор) и щавелевую кислоту (3 % раствор). Щавелевая кислота является сильной органической кислотой, обладающей свойствами связывать ионы кальция в нерастворимые соли. Полученные результаты (рис. 4, 5) показали, что максимальная степень очистки достигается при расходе сухого 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.

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

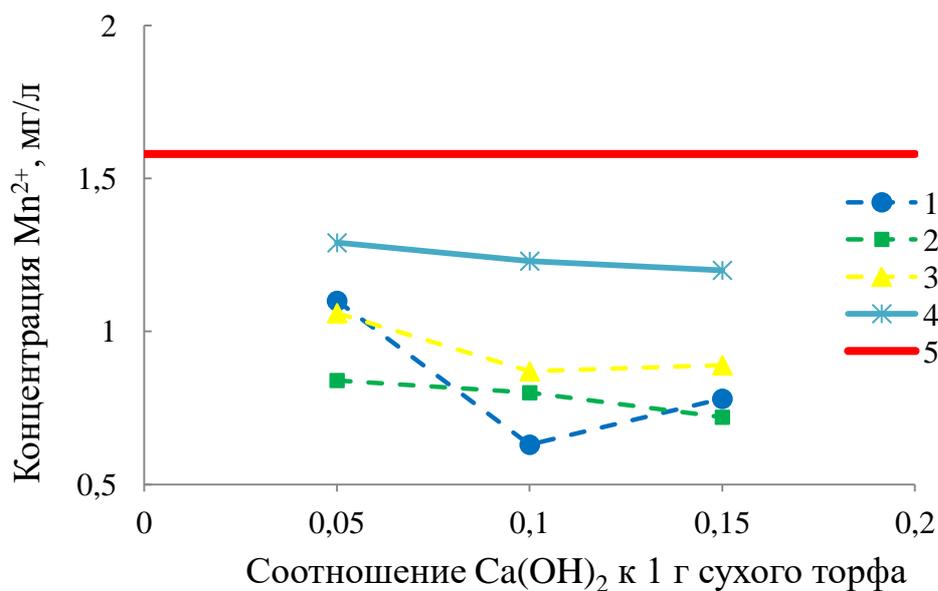


Рис. 4. Влияние состава МА реагента с Ca(OH)₂ на степень очистки воды от марганца: 1 – расход торфа 1 г/л; 2 – расход торфа 2 г/л; 3 – расход торфа 3 г/л; 4 – расход торфа 2 г/л, нейтрализация HCl; 5 – концентрация Mn²⁺ в очищаемой воде

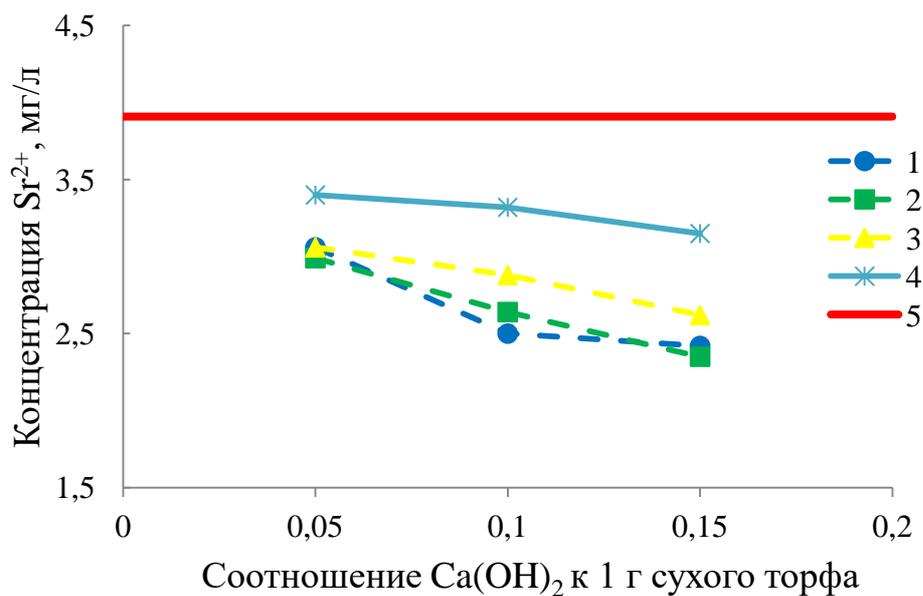


Рис. 5. Влияние состава МА реагента с Ca(OH)₂ на степень очистки воды от стронция: 1 – расход торфа 1 г/л; 2 – расход торфа 2 г/л; 3 – расход торфа 3 г/л; 4 – расход торфа 2 г/л, нейтрализация HCl; 5 – концентрация Sr²⁺ в очищаемой воде

В связи с высокой эффективностью использования щавелевой кислоты проводили опыты по определению ее взаимодействия с ионами марганца и стронция.

Полученные данные (табл. 7) показали, что степень очистки воды от стронция и марганца пропорциональна количеству добавленной кислоты. Применение в качестве реагента нейтрализованного щавелевой кислотой раствора щелочи приводит только к снижению содержания марганца на 22 %, содержание стронция при этом не изменяется. Это свидетельствует о том, что при данном соотношении компонентов щавелевая кислота полностью расходуется на нейтрализацию гидроокиси кальция, а снижение содержания ионов стронция и марганца при очистке торфяным реагентом происходит в первую очередь за счет взаимодействия с гуминовыми кислотами.

Таблица 7 – Результаты очистки воды отдельными компонентами реагента

№	Ca(OH) ₂ , г/л	3 % р-р C ₂ H ₂ O ₄ , мл/л	Концентрация элемента, мг/л		Степень очистки, %	
			Mn ²⁺	Sr ²⁺	Mn ²⁺	Sr ²⁺
вода №3	-	-	1,58	3,91	-	-
1	-	3,2	1,45	2,27	8,2	41,9
2	-	5,6	1,35	1,36	14,6	65,2
3	-	7,6	1,32	1,08	16,5	72,4
4	0,1	4,0	1,23	3,91	22,0	0

В четвертой главе представлена 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.

Опытные опробования реагента, подготовленного по разработанной схеме, проводили на площадке предприятия ОАО «Ковдорский ГОК», г. Ковдор, Мурманская область. Для приготовления реагента использовали свежееотобраный 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 было отобрано по 2 л воды. Вода была непрозрачная, с примесью взвешенных частиц. Полученные результаты по составу вод представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты определения состава вод после очистки реагентами, нейтрализованными щавелевой и соляной кислотами

Показатель	Исходная вода	Реагент с щавелевой кислотой	Реагент с соляной кислотой
Хлорид-ион	7,76	7,76	312,4
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
Стронций, мг/л	4,051	1,563	3,252

Применение для нейтрализации реагента щавелевой кислоты позволяет повысить степень очистки от большинства элементов, не увеличивая общую жесткость воды (в сравнении с нейтрализацией HCl).

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

Проводили предварительную оценку возможности получения твердого сорбента на основе торфа. Принципиальная схема получения твердого сорбента, так же, как и принципиальная схема 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. После этого сорбент сушат при нормальных условиях в течение суток. Твердый сорбент характеризуется высокими прочностными свойствами. Эффективность очистки твердым сорбентом определяли с использованием водных растворов марганца.

Данные предварительных испытаний показали возможность использования твердых сорбентов для очистки кислых сточных вод, в среднем степень очистки от марганца составила 55 %, при исходной концентрации 10 мг/л.

В главе 5 приведены результаты исследований осадков, образующихся при очистке сточных вод реагентом на основе торфа. В работе исследовали образцы, полученные в ходе опытных опробований.

Концентрация основных элементов, в том числе токсичных, ниже ПДК химических веществ в почве в соответствии с ГН 2.1.7.2041–06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве» (табл. 9). По сравнению с исходным торфом, в осадках возрастает содержание углерода, водорода, снижается содержание азота, калорийность осадков остается на том же уровне.

Таблица 9 – Сравнение характеристик торфа и осадка реагента

Показатель	Высшая теплота сгорания Q^a_s , ккал/г	Элементный состав на сухое беззольное состояние, %				Сопутствующие элементы-загрязнители, мг/кг				
		C	H	N	S	Mn	Sr	Hg	Pb	Sb
ПДК	-	-	-	-	-	1500	-	2,1	32	4,5
Исходный торф	3608,05	59,05	2,85	6,72	0,62	-	-	-	-	-
Осадок	3681,42	65,03	7,35	2,26	0,77	198,64	148,19	0,08	0,85	0,17

ГОСТ Р 17.4.3.07–2001 «Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений» регламентирует использование осадков, образующихся в процессе очистки хозяйственно-бытовых, городских, а также близких к ним по составу производственных сточных вод в качестве удобрений.

В соответствии с этим стандартом, осадки, полученные в результате очистки вод торфяным реагентом, по содержанию тяжелых металлов можно отнести 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 удобрения. Поэтому в настоящей работе предложен вариант использования полученных осадков для создания почвенного слоя на отвалах и хвостохранилищах с целью их рекультивации.

При оценке возможности использования осадков как почвенного слоя в качестве критерия использовали показатели всхожести семян сельскохозяйственных культур в соответствии с ГОСТ 12038–84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести». Для этого осадки, полученные после опытных опробований, высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы, затем измельчали до порошкообразного состояния. Для высадки использовали семена клевера лугового и овсяницы луговой. Выбор этих растений обусловлен тем, что они рекомендуются для биологической рекультивации земель, нарушенных в ходе производственной деятельности на предприятиях угольной и нефтяной промышленности для создания гумусовой основы. В качестве основы для проращивания были выбраны: фильтровальная бумага, фильтровальная бумага, с добавлением осадка, а также смесь песка и осадка (в равных количествах). Общее время проращивания составляло 10 суток.

Данные о средней всхожести семян приведены в таблице 10. Показано, что добавление осадка к основам, регламентированным ГОСТ 12038–84 увеличивает среднюю всхожесть семян и их среднюю энергию прорастания.

Таблица 10 – 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
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.

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 овсяницы луговой и клевера лугового.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. Эпштейн С.А., Мейдель (Никитина) 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.

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

3. Мейдель (Никитина) И.М., Эпштейн С.А. // Влияние механоактивации на выход и сорбционные свойства гуминовых кислот. Химия твердого топлива. – 2014. -№5. С

4. Эпштейн С.А., Широчин Д.Л., Минаев В.И., Нестерова В.Г., Мейдель (Никитина) И.М. // Способ получения реагента для очистки промышленных вод от тяжелых металлов. Патент РФ RU 2509060, 10.03.2014 г.

5. Эпштейн С.А., Минаев В.И., Нестерова В.Г., Мейдель (Никитина) 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.

В прочих изданиях:

1. Мейдель (Никитина) И.М., Эпштейн С.А. Влияние механоактивации на состав и свойства торфа. // В книге: Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции, научное электронное издание. Редакционная коллегия: В.И. Клишин, З.Р. Исмагилов, С.И. Протасов, Г.П. Дубинин; Институт угля СО РАН . 2014. С. 286.