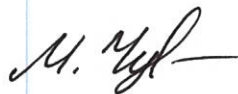


*На правах рукописи*

ЧУКАЕВА Мария Алексеевна



**ОЧИСТКА МНОГОТОННАЖНЫХ РУДНИЧНЫХ ВОД ОТ  
ИОНОВ МОЛИБДЕНА**

*Специальность 25.00.36 – Геоэкология  
(в горно-перерабатывающей промышленности)*

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

**Научный руководитель**

доктор технических наук, профессор

*Пашкевич Мария Анатольевна*

**Официальные оппоненты:**

*Орехова Наталья Николаевна*

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», кафедра геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых, профессор

*Филимоненко Екатерина Анатольевна*

кандидат геолого-минералогических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», отделение геологии Инженерной школы природных ресурсов, старший преподаватель

**Ведущая организация – НПК «Механобр-техника» (АО)**

Защита состоится 26 сентября 2018 г. в 11 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.224.06 при Санкт-Петербургском горном университете по адресу: 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, дом 2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru).

Автореферат разослан 26 июля 2018 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
диссертационного совета



СИДОРОВ  
Дмитрий Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Активное развитие промышленности предопределило рост потребления воды, поэтому большое внимание специалистов во всем мире привлекает проблема количественного и качественного истощения водных ресурсов. Водоёмкость валового внутреннего продукта Российской Федерации составляет около 2,4 млн м<sup>3</sup> / тыс. руб, что значительно превышает аналогичные показатели стран — лидеров в области ресурсосбережения. По данным Федерального агентства водных ресурсов, в водные объекты Российской Федерации ежегодно сбрасывается до 45 000 млн м<sup>3</sup> сточных вод, из них 15 000 млн м<sup>3</sup> не подвергаются очистке. Вместе со сточными водами в поверхностные водные объекты РФ ежегодно поступает около 11 млн т загрязняющих веществ.

На долю предприятий горнопромышленного комплекса в РФ приходится до 25 % общего объёма сброса загрязнённых сточных вод. Сточные воды, образующиеся в результате их деятельности, характеризуются содержанием широкого спектра загрязняющих веществ, среди которых особое место занимают тяжелые металлы, обладающие высокой токсичностью для живых организмов в относительно низких концентрациях.

Особую значимость решение этой проблемы приобретает для территорий интенсивного техногенеза с локальной концентрацией производств горнодобывающих и горно-перерабатывающих отраслей промышленности, в частности, для района расположения крупнейшего в России производителя апатит-нефелинового концентрата АО «Апатит».

Ежегодно предприятие сбрасывает около 70 млн м<sup>3</sup> недоочищенных рудничных вод, содержание молибдена в которых в десятки раз превышает предельно допустимую концентрацию для водных объектов рыбохозяйственного назначения (ПДК<sub>р.х.</sub>). При этом в сложившихся природно-техногенных условиях района молибден обладает повышенной миграционной способностью, что приводит к образованию значительных по протяженности гидрохимических потоков загрязнения.

Проблемы выщелачивания и водной миграции молибдена нашли отражение в трудах ученых и специалистов различных стран (Сулименко Л.П., Мингалева Т.А., Макаров Д.В., Крайнов С.Р.,

Kawakubo S., Rahaman W. и др.). Большое внимание уделялось вопросам очистки сточных вод от молибдена, в том числе с использованием природных материалов (Щербакова Е.В., Тарасевич Ю.И., Воропанова Л.А., Дистанов У.Г., Лыгина Т.З.) и отходов производства (Лотош В.Е., Григорян М.Г.). Тем не менее, несмотря на изученность вопроса, нерешенным остается ряд проблем, связанных с разработкой экологически эффективной и экономически выгодной технологии очистки рудничных многотоннажных молибденсодержащих вод предприятий горнопромышленного комплекса в северных районах.

В связи с этим **целью работы** является снижение техногенной нагрузки производственных объектов по добыче и переработке горнохимического сырья на поверхностные воды путем внедрения комплекса инженерно-технических решений, направленных на очистку вод от молибдена.

**Идея работы:** очистку рудничных вод следует осуществлять с применением хемосорбционной технологии, основанной на использовании железосодержащих отходов металлообработки.

#### **Основные задачи исследований:**

1. Мониторинг поверхностных вод в зоне влияния производственных объектов предприятия АО «Апатит» и исследование трансформаций рудопоявлений молибденита при отработке Хибинского месторождения, как источника появления экстремально высоких концентраций молибдена (VI) в природных водах.

2. Анализ существующих механизмов очистки вод от тяжелых металлов, в том числе молибдена, и обоснование выбора сорбционного метода очистки многотоннажных рудничных вод, производственных объектов предприятия АО «Апатит».

3. Изучение в лабораторных условиях реакционной способности железосодержащего хемосорбента из отходов металлообработки по отношению к молибдену (VI).

4. Разработка комплекса инженерно-технических решений по очистке многотоннажных рудничных вод от молибдена с использованием железосодержащих отходов металлообработки.

#### **Научная новизна работы:**

1. Выявлены причины и закономерности трансформации химического состава горных пород, рудничных и природных вод при разработке Хибинского месторождения апатит-нефелиновых

руд, способствующие формированию высококонтрастных потоков загрязнения молибденом в бассейне озера Имандра.

2. Установлена зависимость между эффективностью очистки модельных растворов рудничных вод от ионов молибдена (VI) и удельной поверхностью железосодержащего хемосорбента, временем его контакта с раствором, а также составом и свойствами очищаемых вод.

#### **Основные защищаемые положения:**

1. Добыча апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения сопровождается ежегодным образованием 70 млн м<sup>3</sup> рудничных вод, насыщенных растворимыми формами молибдена вследствие окисления и выщелачивания молибденита из рудовмещающих пород, что приводит к формированию техногенных гидрохимических потоков в бассейне озера Имандра с коэффициентом контрастности ( $K_{\text{Mo}^{6+}}^{\text{ПДКр.х.}}$ ) достигающим 100.

2. Извлечение ионов молибдена (VI) из модельного раствора рудничных вод с эффективностью свыше 99 % достигается в динамических условиях при использовании в качестве хемосорбента активированного железосодержащего отхода металлообработки с удельной поверхностью не менее 15 см<sup>2</sup>/г.

3. Очистку рудничных вод производственных объектов предприятия АО «Апатит» от ионов молибдена (VI) до нормативных значений следует проводить в фильтре непрерывного действия с комбинированной загрузкой, представленной железосодержащим хемосорбентом и кварцевым песком в массовом соотношении 1 : 2,5.

**Методы исследований.** В качестве основных методов исследований применялись:

– системный анализ источников и факторов техногенного воздействия производственных объектов предприятия АО «Апатит» на поверхностные воды;

– аналитические, гидрохимические, экспериментальные работы в лабораторных и полевых условиях, с использованием базы научного оборудования Центра коллективного пользования Горного университета;

– моделирование очистки рудничных и сточных вод производственных объектов предприятия АО «Апатит» с использованием различных типов сорбентов.

### **Практическая значимость работы:**

- предложена комплексная система мониторинга водных объектов Апатитского района;
- выполнена оценка состояния природных вод в зоне воздействия производственных объектов предприятия АО «Апатит»;
- разработан комплекс инженерно-технических решений очистки многотоннажных рудничных вод от молибдена с целью снижения техногенной нагрузки на водные экосистемы;
- обоснована эколого-экономическая эффективность применения разработанной технологии очистки рудничных вод.

**Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций** обусловлена проведением комплексного экологического мониторинга водных объектов рассматриваемого района, значительным объемом лабораторных исследований образцов водных проб, а также сорбционных свойств природных материалов и отходов производства в аккредитованных лабораториях с применением современного высокотехнологичного оборудования. Результаты экспериментальных исследований показывают воспроизводимость и удовлетворительную сходимость с теоретическими исследованиями.

**Апробация работы.** Основные и отдельные положения работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных и научно-технических конференциях и симпозиумах, в том числе: на международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Опыт прошлого – взгляд в будущее» (г. Тула, 2012 г.; 2015 г.; 2016 г.; 2017 г.), на Международном симпозиуме им. Академика М.А. Усова студентов и молодых ученых (г. Томск, 2013 г.; 2016 г.; 2018 г.), на Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.; 2016 г.), на IV молодежной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Шаг в будущее: теоретические и прикладные исследования современной науки» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.), на международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблема освоения недр в XXI веке глазами молодых» (г. Москва, 2015 г.), на всероссийской научной конференции «Геохимия ландшафтов (к 100-летию А.И. Перельмана)» (г. Москва, 2016 г.), на шестнадцатой

международной молодежной научной конференции «Экологические проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2016 г.), на VIII международном молодежном экологическом конгрессе «Северная пальмира» (г. Санкт-Петербург, 2017 г.).

**Личный вклад автора** заключается в: постановке цели, формулировке задач и разработке методик исследований; проведении комплексного экологического мониторинга водных объектов в зоне воздействия исследуемого объекта; проведении экспериментальных работ по изучению сорбционных свойств природных материалов и отходов производства по отношению к молибдену (VI) в лабораторных условиях; обоснованном выборе хемосорбента для очистки рудничных вод; разработке хемосорбционной технологии очистки рудничных молибденсодержащих вод производственных объектов предприятия АО «Апатит»; оценке эколого-экономической эффективности предлагаемой хемосорбционной технологии.

**Реализация работы:**

– разработанный комплекс инженерно-технических решений по снижению техногенной нагрузки на поверхностные воды может быть использован при проектировании природоохранных мероприятий предприятия АО «Апатит»;

– результаты работы могут быть использованы в учебном процессе Санкт-Петербургского горного университета при проведении лабораторных занятий по дисциплинам «Природопользование» и «Экология».

**Публикации.**

По теме работы опубликовано 24 печатных труда, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России, 3 входящих в базу данных Scopus и 1 патент на изобретение.

**Объем и структура работы.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Содержит 199 страниц машинописного текста, 61 рисунок, 39 таблиц, 34 формулы и список литературы из 164 наименований.

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю профессору, д.т.н. М.А. Пашкевич за научное руководство работой. За помощь в проведении исследований автор благодарен заведующей лабораторией моделирования

экологической обстановки, к.т.н. В.А. Матвеевой и ведущему инженеру И.П. Сверчкову. Искреннюю благодарность автор приносит сотрудникам кафедры геоэкологии и центра коллективного пользования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулированы актуальность, основная цель, идея, научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлены результаты комплексного гидрохимического мониторинга водных объектов, находящихся в зоне воздействия производственных объектов предприятия АО «Апатит», с выделением рудничных вод как источника аномально высоких концентраций катионов молибдена (VI) в исследуемых природных водах. Показана необходимость разработки экологически эффективных и экономически обоснованных водозащитных мероприятий, позволяющих снизить уровень техногенного воздействия производственных объектов горного предприятия АО «Апатит» на водные ресурсы.

Во **второй главе** проведено исследование сорбционной способности природных материалов и отходов производства по отношению к молибдену и обоснование использования железосодержащих отходов металлообработки (стружки стали) в качестве хемосорбента для очистки молибденсодержащих рудничных вод производственных объектов предприятия АО «Апатит», подкрепленное комплексом лабораторных исследований.

В **третьей главе** изучена кинетика процесса очистки молибденсодержащих вод с использованием железосодержащих отходов металлообработки, определен расход хемосорбента и обоснована необходимость проведения процесса в динамических условиях с использованием комбинированной загрузки из хемосорбента и кварцевого песка.

**Четвертая глава** посвящена разработке аппаратного оформления хемосорбционной технологии очистки рудничных вод производственных объектов АО «Апатит» и обоснованию ее эколого-экономической эффективности.

В **заключении** сформулированы основные научные и практические выводы по работе.



Основные результаты исследований отражены в следующих защищаемых положениях.

**1. Добыча апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения сопровождается ежегодным образованием 70 млн м<sup>3</sup> рудничных вод, насыщенных растворимыми формами молибдена вследствие окисления и выщелачивания молибденита из рудовмещающих пород, что приводит к формированию техногенных гидрохимических потоков в бассейне озера Имандра с коэффициентом контрастности ( $K_{\text{Mo}^{6+}}^{\text{ПДК}_{\text{р.х.}}}$ ) достигающим 100.**

Промышленная деятельность одного из крупнейших горных предприятий Мурманской области АО «Апатит» является источником нарушения и загрязнения всех компонентов природной среды, однако наиболее значительной антропогенной нагрузке подвергаются поверхностные воды. Так, разработка месторождений, приуроченных к Хибинскому горному массиву, приводит к ежегодному образованию и сбросу в водные объекты 70 млн м<sup>3</sup> недоочищенных рудничных вод.

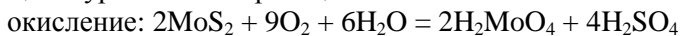
С целью определения реального уровня загрязнения природных вод в исследуемом районе были проведены мониторинговые полевые и лабораторные исследования, включающие отбор и анализ природных и рудничных вод.

Проведенные исследования выявили повышенное содержание фторидов (до 10 ПДК<sub>р.х.</sub>), нитратов (до 2 ПДК<sub>р.х.</sub>), нитритов (до 4 ПДК<sub>р.х.</sub>) и железа (до 3 ПДК<sub>р.х.</sub>) в природных водах. Эта проблема на сегодняшний день детально изучена Институтом проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН. Однако кроме вышперечисленных загрязняющих веществ, в природных водах рассматриваемого района были обнаружены аномально высокие содержания молибдена (до 100 ПДК<sub>р.х.</sub>). Результаты проведенных исследований позволили установить границы и протяженность потока загрязнения в бассейне озера Имандра, который составляет более 40 км. Кроме того, сравнительно недавно молибден вошел в число контролируемых показателей на предприятии, поэтому на сегодняшний день для самого АО «Апатит» эта проблема является одной из основных.

Результаты анализа поверхностных вод вне зоны воздействия производственных объектов предприятия АО «Апатит» показали,

что в фоновых районах концентрации молибдена не превышают предельно допустимой и находятся в диапазоне 0,4 - 0,9 ПДК<sub>р.х.</sub>, а следовательно основной вклад в загрязнение природных вод вносит сброс многотоннажных рудничных вод с коэффициентом контрастности  $K_{\text{Мо}^{6+}}^{\text{ПДКр.х.}} = 12 - 353$ . Поэтому задачей дальнейших исследований стало выявление причин возникновения столь высоких значений концентрации молибдена в рудничных водах.

Анализ литературных данных и результатов дополнительно проведенных мониторинговых исследований, позволил установить, что основным источником поступления молибдена в рудничные воды являются обширные рудопроявления молибденита ( $\text{MoS}_2$ ) во вмещающих и вскрышных породах Хибинского месторождения. Поступление молибдена в рудничные воды происходит в результате окисления и растворения молибденита в соответствии со следующими уравнениями реакций:



гидролиз и щелочное растворение:  $\text{MoS}_2 + 4\text{OH}^- = \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{S}$ , вследствие специфических кислотно-щелочных, окислительно-восстановительных и гидрологических условий, создающихся при вскрытии месторождений. Процессу выщелачивания молибдена способствует рН подземных вод, сдвинутый в щелочную область (значения рН от 7 до 9). Преимущественной формой нахождения молибдена в рудничных и природных водах согласно диаграмме состояния Пурбе (рисунок1) является молибдат-ион ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), что также было подтверждено качественной реакцией на  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Таким образом, результаты проведенного комплексного мониторинга природных вод, находящихся в зоне воздействия производственных объектов АО «Апатит», доказывают необходимость снижения техногенной нагрузки на поверхностные и подземные воды исследуемого района путем управления сбросами рудничных вод предприятия и разработкой экологически эффективной и экономически обоснованной технологии их очистки.

**2. Извлечение ионов молибдена (VI) из модельного раствора с эффективностью свыше 99 % достигается в динамических условиях при использовании в качестве хемосорбента активированного железосодержащего отхода металлообработки с удельной поверхностью не менее 15 см<sup>2</sup>/г.**

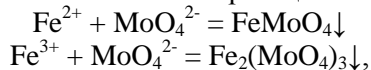
К основным методам очистки сточных вод от ионов молибдена относятся обратный осмос и ультрафильтрация, электродиализ, а

также реагентные методы, сорбция и ионный обмен. С учетом многотоннажности рудничных и шахтных вод (70 млн м<sup>3</sup>/год) и диапазона концентраций молибдена в них (12 – 353 мкг/дм<sup>3</sup>), внедрение первых трех способов приведет к высоким экономическим затратам и (или) низким показателям очистки. Существующие технологические схемы очистки, базирующиеся на сорбционных и ионообменных методах, требуют существенной доработки и проведения дополнительных исследований, связанных с выявлением экономически целесообразных природных и техногенных сорбентов.

Оценка сорбционной способности минеральных сорбентов по отношению к молибдену проводилась на модельных растворах в статических условиях. Для приготовления модельных растворов молибдена был использован аммоний молибденовокислый химически чистый (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, который при диссоциации дает молибдат-ион MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Модельные растворы готовились с концентрацией C<sub>Mo</sub> = 100 мкг/дм<sup>3</sup>, которая соответствует среднему содержанию молибдена в рудничных водах АО «Апатит».

На первом этапе экспериментальных исследований в качестве сорбента были рассмотрены: вермикулит и аналоги глин Печенгского, Урагубского и Кильдинского месторождений Мурманской области (таблица 1). Максимальная эффективность очистки от молибдена 69% была достигнута при использовании аналога глин Печенгского Месторождения, что является недостаточным для достижения значений ПДК<sub>р.х.</sub> в очищаемых водах.

Исследование очистки сточных вод от молибдена с использованием глинистых пород показало, что основной вклад в очистку вносит процесс образования соединений Mo и Fe согласно следующим уравнениям химических реакций:



с дальнейшей сорбцией полученных соединений на развитых поверхностях и их соосаждение. Исходя из этого, на следующем этапе экспериментальных исследований были рассмотрены железосодержащие природные материалы и отходы производства (таблица 1).

Оценка сорбционных свойств железосодержащего аргиллита при очистке растворов от молибдена не дала положительных

результатов. В ходе исследования сорбентов на основе отходов производства высокую эффективность (98-99%) показали шлак сернокислого производства и отходы металлообработки. Однако, в результате дополнительных исследований шлака сернокислотного производства была зафиксирована десорбция ряда компонентов в процессе очистки (Zn, Cu, Fe, Mn и др), поэтому его использование в качестве сорбента является нецелесообразным. Таким образом, наиболее перспективным стал способ очистки рудничных вод с использованием отходов металлообработки (стружки стали), обеспечивающий эффективность  $\Xi = 99,9\%$ .

Следующая серия экспериментов была посвящена установлению механизма очистки модельных растворов от молибдена с использованием железосодержащих металлических отходов. Для этого был исследован состав осадка, образующегося после очистки модельного раствора от молибдена с использованием отхода металлообработки (стружки стали Ст3сп1). По результатам рентгенофлуоресцентного анализа, полученный осадок состоит из 38 масс.% Fe и 62 масс.% Mo (рисунок 2), что свидетельствует об образовании химического соединения. По результатам рентгенофазового анализа продукт, образующейся в результате очистки модельного раствора от молибдена частично представлен рентгеноаморфной фазой, однако, идентификация кристаллической фазы позволяет сделать вывод о ее соответствии библиотечному рентгеновскому спектру  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (рисунок 3).

Проведенная серия лабораторных исследований позволила сделать вывод о том, что механизм очистки модельных растворов от молибдена с использованием железосодержащих отходов металлообработки основан на процессе хемосорбции и протекает с формированием нерастворимых молибдатов железа и их последующей сорбцией на развитой прокорродированной поверхности стружки стали.

На следующем этапе лабораторных исследований была изучена кинетика процесса очистки модельных растворов от молибдена и построены изотермы хемосорбции (рисунок 4). В качестве образцов хемосорбентов были использованы образцы стружки стали марки Ст3сп1 с различными значениями удельной площади поверхности (30, 25, 15 и 8 см<sup>2</sup>/г). Результаты исследований показали, что статическая обменная емкость (СОЕ) отходов металлообработки по отношению к молибдену ограничивается процессом пассивации

железа, происходящим при формировании молибдатов железа на поверхности стружки стали с удельной поверхностью менее  $15 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Таким образом, скорость хемосорбции молибдена из растворов будет зависеть от интенсивности процесса образования оксидов железа, формирующих с молибденом нерастворимые соединения. В свою очередь интенсивность образования оксидов железа определяется скоростью коррозии, которая зависит от температуры, pH раствора и содержания растворенного кислорода в воде, поэтому следующая серия экспериментов была посвящена изучению влияния этих параметров на эффективность очистки модельных растворов от молибдена. Для наиболее репрезентативного представления результатов, значение концентрации модельного раствора было увеличено до  $1000 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ . Полученные результаты представлены на рисунках 5 - 7 и свидетельствуют о возможности применения железосодержащих металлических отходов для очистки рудничных и карьерных вод предприятия АО «Апатит».

Учитывая сложные геологические условия исследуемой территории, реализация очистки рудничных вод предприятия АО «Апатит» в статических условиях является практически неосуществимой задачей. В связи с этим следующим этапом лабораторных исследований стала оценка эффективности очистки модельных растворов от молибдена с использованием хемосорбента в динамических условиях.

Для определения динамической емкости хемосорбента была собрана лабораторная установка, которая была заполнена  $15 \text{ г}$  стружки стали СтЗсп1 с удельной площадью поверхности  $25 \text{ см}^2/\text{г}$ . Модельный раствор ( $C_{\text{Mo}} = 100 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ ) пропускаялся с расходом  $3 \text{ см}^3/\text{мин}$ . В течение всего времени эксперимента (31 сутки) эффективность очистки оставалась постоянной с незначительными флуктуациями от 99,2% до 99,9%. Это объясняется тем, что скорость образования оксидов железа происходит быстрее процесса пассивации стружки стали из-за формирования на ее поверхности пленки молибдатов железа. Следовательно, динамическая емкость хемосорбента будет лимитироваться только скоростью коррозии стружки стали и теоретически будет достигнута после ее полного растворения. Также было установлено отсутствие процессов десорбции молибдена из продуктов хемосорбции.

Недостатком рассмотренной загрузки является наличие слишком крупных поровых каналов (из-за низкой насыпной плотности загрузки), которые сокращают площадь и время контакта хемосорбента с модельным раствором, и, как следствие, снижают эффективность работы хемосорбционной колонки при увеличении расхода. Поэтому для более равномерного контакта была использована комбинированная загрузка из хемосорбента и кварцевого песка. Результаты исследования трех типов загрузок, представленных кварцевым песком, стружкой стали и их смесью свидетельствуют о сохранении эффективности очистки ( $\bar{\varepsilon} = 99,2\% - 99,9\%$ ) при увеличении расхода до  $9 \text{ см}^3/\text{мин}$  в случае использования комбинированной загрузки, из хемосорбента и кварцевого песка.

В случае загрузки, состоящей только из железосодержащих металлических отходов, в модельном растворе после очистки наблюдалось превышение ПДК<sub>р.х.</sub> по железу в 5-10 раз. В результате использования комбинированной загрузки не происходит обогащения модельного раствора ионами железа в процессе очистки, благодаря протекающим процессам коагуляции и адгезии продуктов коррозии стружки стали, не принимающих участие в процессе очистки модельного раствора от молибдена, на поверхности кварцевого песка.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования подтвердили возможность использования хемосорбента на основе отходов металлообработки для очистки рудничных вод производственных объектов АО «Апатит» от ионов молибдена (VI).

**3. Очистку рудничных вод производственных объектов предприятия АО «Апатит» от ионов молибдена (VI) до нормативных значений следует проводить в фильтре непрерывного действия с комбинированной загрузкой, представленной железосодержащим хемосорбентом и кварцевым песком в массовом соотношении 1 : 2,5.**

С целью моделирования процесса очистки в условиях приближенных к реальным, на завершающей стадии исследований хемосорбента были проведены укрупненные лабораторные испытания на стенде Gunt Hamberg CE 581 Water Treatment Plant 1 (рисунок 8). Результаты позволили установить, что требуемая эффективность очистки (не ниже 95%) достигается при расходе очищаемых вод  $65 \text{ дм}^3/\text{час}$  через комбинированную загрузку

объемом  $0,011 \text{ м}^3$ , представленную хемосорбентом и кварцевым песком фракцией 1–2 мм с массовым соотношением 1 : 2,5, соответственно. При этом расход стружки стали составит 0,35 г на  $1 \text{ м}^3$  очищаемой воды.

В настоящее время нормирование молибдена в водах, находящихся в зоне воздействия производственных объектов предприятия АО «Апатит», осуществляется только на выпуске №4, который представлен стоками от Кировского и Расвумчоррского рудников. Объемы их водопритоков согласно данным предприятия и концентрации молибдена в рудничных водах представлены на рисунке 9.

При разработке технологии очистки рудничных и карьерных вод Объединенного Кировского и Расвумчоррского рудников предприятия АО «Апатит» были заложены принципы минимизации затрат за счет использования имеющихся природно-экологических и технологических условий, что впоследствии позволит снизить объем очищаемых вод и гибко управлять процессом очистки.

Так, для уменьшения капитальных и эксплуатационных затрат предлагается проводить выборочную очистку рудничных вод Кировского рудника горизонтов +320 м, +250 м, отдельно очистку горизонта +170 м, до смешения с карьерными водами. На Расвумчоррском руднике уменьшение объема очищаемых вод в среднем на 4 млн.  $\text{м}^3/\text{год}$  может быть достигнуто за счет снижения концентрации молибдена до фоновых значений ( $1 \text{ ПДК}_{\text{р.х}}$ ) в верхнем течении руч. Кристального, протекающего под отвалами забалансовой руды, путем его перехвата и отведения в искусственный канал.

Расчеты показали, что реализация системы разведения природных и рудничных вод, а также выборочная очистка рудничных вод позволит снизить концентрацию молибдена в контрольном створе выпуска №4, более чем в 25 раз до значения  $0,97 \text{ ПДК}_{\text{р.х}}$  (рисунок 9).

Для аппаратного оформления процесса очистки рудничных вод за основу был взят фильтр с зернистой загрузкой непрерывного действия. Расчет необходимого количества оборудования проводился по стандартной модели зернистого фильтра с высокой пропускной способностью. Технические характеристики фильтра представлены в таблице 2. По полученным экспериментальным данным в пересчете на объем загрузки одного фильтра ( $20 \text{ м}^3$ )

эффективность очистки не ниже 95 % будет достигаться при производительности фильтра 118 м<sup>3</sup>/час.

Для достижения значений ПДК<sub>р.х.</sub> в контрольном створе выпуска №4, очистку рудничных вод Кировского и Расвумчорского рудников предполагается производить на четырех участках. Расчет необходимого количества фильтров для очистки рудничных вод от молибдена производился для максимальных часовых расходов рудничных вод с учетом 10%-ого коэффициента запаса. Результаты представлены в таблице 3. В период половодья при максимальных расходах рудничных вод предусматривается работа всех фильтров (за исключением запасных), по мере уменьшения расходов часть фильтров выводится из работы. Фильтры, работающие в переменном режиме, выводятся из эксплуатации в конце октября и осушаются, затем вновь вводятся в эксплуатацию в марте – мае в зависимости от расхода рудничных вод каждого из участков. Периодичность работы фильтров на каждом из участков представлена в таблице 4.

Для оснащения всех фильтров комбинированной загрузкой потребуется 323 т стружки стали и 802 т кварцевого песка фракцией 1 - 2 мм. В процессе работы фильтра происходит непрерывная промывка загрузки, в связи с этим замена песка в течение всего срока службы оборудования не потребуется. Ежегодный расход хемосорбента составит 6,1 т, его дополнительную загрузку планируется производить 2 раза в год. На предприятии ежегодно образуется более 20 т стружки стали, которая может быть использована для приготовления хемосорбента.

В результате промывки фильтров происходит удаление продуктов коррозии и хемосорбции из толщи комбинированной загрузки вместе с промывной водой. Для очистки промывной воды фильтров предлагается объединить их с сепаратором, в котором происходит разделение очищенной воды и шлама, представленного нерастворимыми молибдатами, оксидами и гидроксидами железа, являющимися товарными полупродуктами для производства ферромолибдена.

В таблице 5 представлены суммарные капитальные и эксплуатационные затраты на каждом этапе разработанного водоохранного мероприятия, внедрение которого приведет к снижению платы за сброс молибдена на 17,36 миллиона рублей в год, а срок окупаемости составит 3,5 года.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Установлены, на основе многолетних натуральных наблюдений за состоянием поверхностных вод, закономерности формирования техногенных гидрохимических потоков в районе воздействия производственных объектов предприятия АО «Апатит», позволяющие определить спектр основных загрязняющих веществ.

2. Исследованы по оригинальным методикам процессы трансформации состава и свойств природных и рудничных вод, которые позволяют выделить источник аномально высоких концентраций молибдена (VI) в поверхностных водах исследуемого района.

3. Определены в лабораторных условиях сорбционные свойства природных материалов и отходов производства по отношению к молибдену (VI), позволяющие осуществить обоснованный выбор хемосорбента на основе железосодержащих отходов металлообработки.

4. Установлен механизм очистки рудничных вод от молибдена с использованием железосодержащих отходов металлообработки (стружки стали), а также изучена кинетика хемосорбции в зависимости от состава и свойств очищаемых вод и удельной площади поверхности стружки стали.

5. Разработана технология очистки молибденсодержащих вод в зернистых фильтрах непрерывного действия с комбинированной загрузкой из хемосорбента и кварцевого песка с массовым соотношением 1 : 2,5, соответственно.

6. Эколого-экономическими расчетами определен срок окупаемости природоохранного мероприятия с учетом капитальных и эксплуатационных затрат на внедрение разработанных водоохраных мероприятий, а также разности платежей за сброс молибдена (VI) до и после их реализации, составляющий 3,5 года.

## НАИБОЛЕЕ ЗНАЧИМЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Чукаева М. А., Пашкевич М. А. Мониторинг и снижение экологической опасности намывных техногенных массивов предприятия АО «Апатит» // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2017. – №4 (специальный выпуск 5-2). – С. 262 - 269.

2. Чукаева М. А., Пашкевич М. А. Причины и последствия загрязнения водных экосистем молибденом в зоне воздействия предприятия ОАО «Апатит» // Качество и жизнь. – 2015. – №4(8). – С. 84-88.

3. Чукаева М. А., Исаков А. Е. Мониторинг загрязнения сточных вод Объединенного Кировского рудника предприятия ОАО «Апатит» в зависимости от горизонтов добычи сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – №60-2. – С. 511-520.

4. Чукаева М. А., Пашкевич М. А. Оценка и снижение негативного воздействия ОАО «Апатит» на поверхностные воды // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – №10. – С. 377-381.

5. Isakov A. E., Chukaeva M. A. Ecological and geochemical peculiarities of surface water transformation in the area of the enterprise JSC “Apatit” impact // International Journal of Ecology and Development. – 2016. – №2 (31). – P. 90–98.

6. Isakov A. E., Chukaeva M. A., Matveeva V. A. Development of chemosorbent based on metallic waste for cleaning mine water from molybdenum // International Journal of Ecology and Development. – 2017. – №1 (19). – P. 42–47.

7. Матвеева В. А., Чукаева М. А., Петрова Т. А. Очистка дренажных вод хвостохранилищ АО «Апатит» от молибдена // Обогащение руд. – 2018. – №2 (374). – С. 54 - 57.

8. Патент на изобретение № 2 641 826 «Способ очистки сточных вод от ионов молибдена». Авторы работы: Пашкевич М. А., Смирнов Ю. Д., Петрова Т. А., Чукаева М. А., Сверчков И. П.

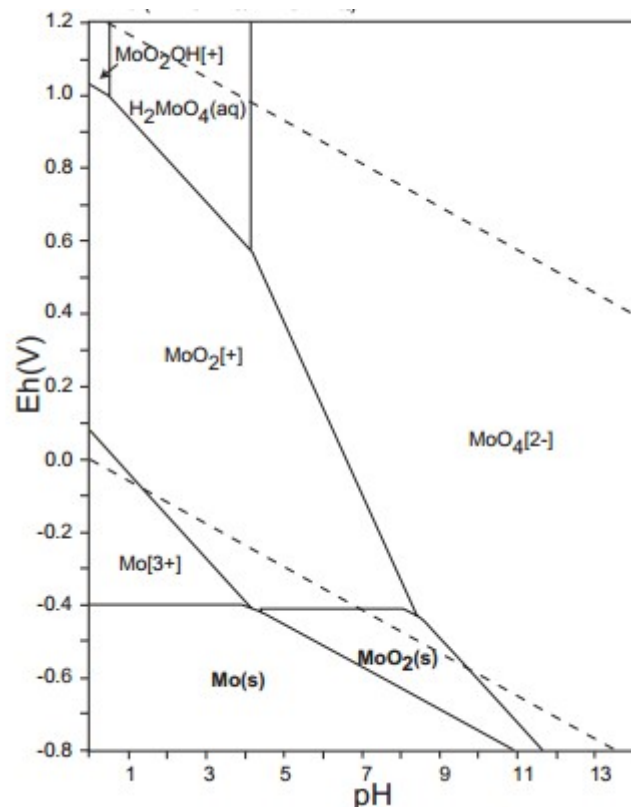


Рисунок 1 – Диаграмма существования различных форм молибдена в зависимости от Eh и pH (диаграмма Пурбе)

Таблица 1 – Эффективность очистки растворов от молибдена с использованием сорбентов на основе природных материалов и отходов производства

| Сорбент                                    | Эффективность очистки от Mo, %        |
|--|---------------------------------------|
| Сорбент природного происхождения           |                                       |
| Вермикулит (активация в роторной дробилке) | отсутствует                           |
| Аналог глины Печенгского месторождения     | 69                                    |
| Аналог глины Урагубского месторождения     | 23                                    |
| Аналог глины Кильдинского месторождения    | 3                                     |
| Аргиллит                                   | отсутствует                           |
| Сорбент техногенного происхождения         |                                       |
| Шлак сернокислотного производства          | 98,0 - 99,0 (десорбция Zn, Sr и т.д.) |
| Отходы металлообработки (стружка стали)    | 99,9                                  |

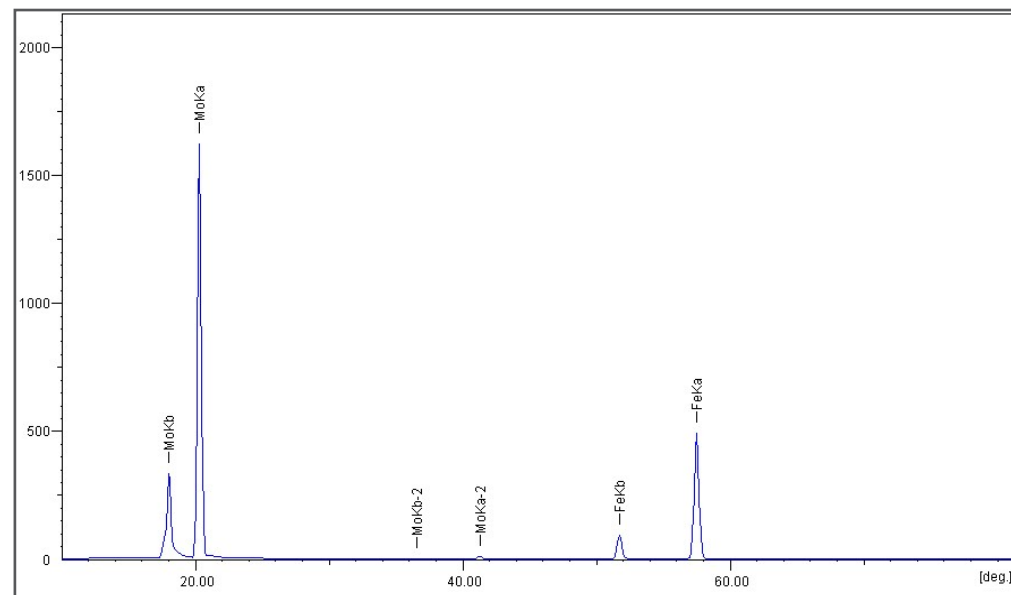


Рисунок 2 – Спектр продукта, образующегося в результате очистки модельного раствора от молибдена, снятый на XRF-1800



Рисунок 3 – Дифрактограмма продукта, образующегося в результате очистки модельного раствора от молибдена, и библиотечный спектр сравнения  $Fe_2(MoO_4)_3$

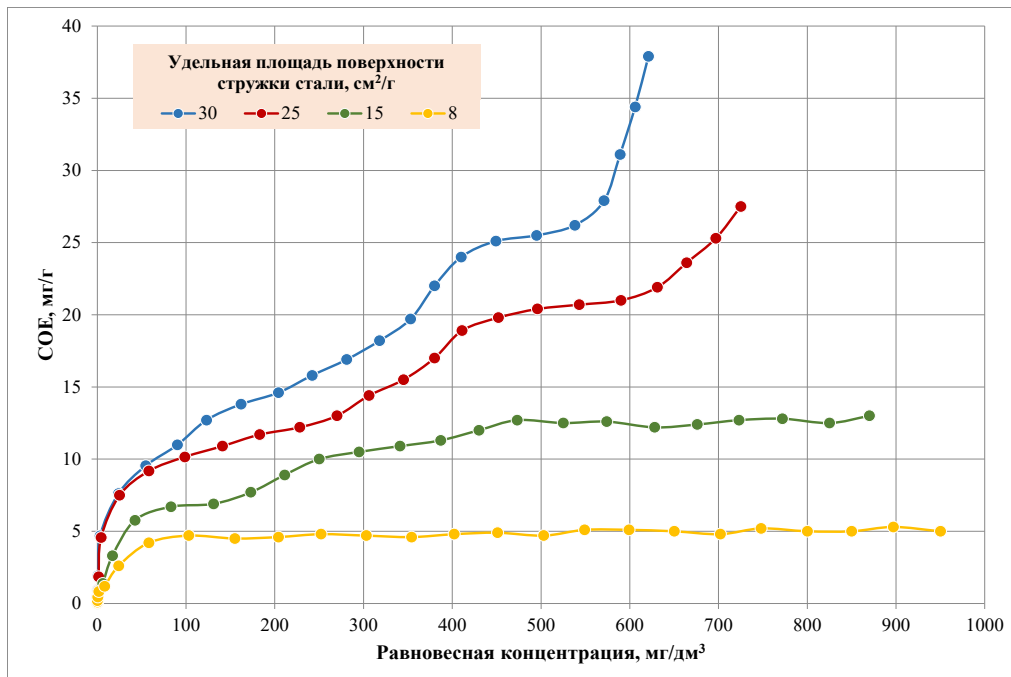


Рисунок 4 – Изотермы процесса хемосорбции молибдена из модельных растворов на стружки стали ( $t = 18^{\circ}\text{C}$ )

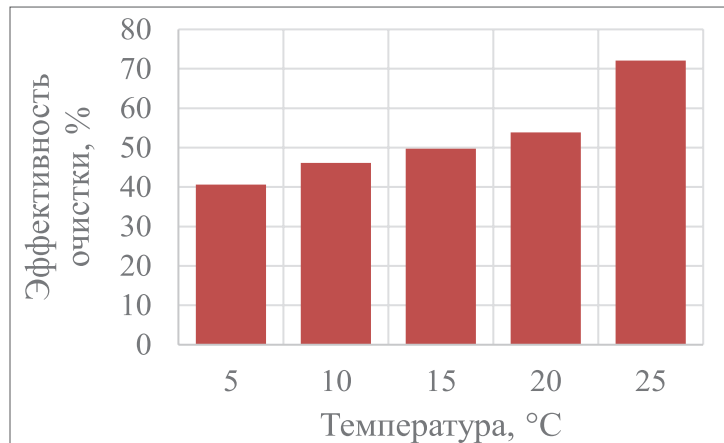


Рисунок 5 – Изменение эффективности очистки модельных растворов от молибдена в зависимости от температуры



Рисунок 6 – Влияние pH на степень извлечения ионов молибдена из модельного раствора

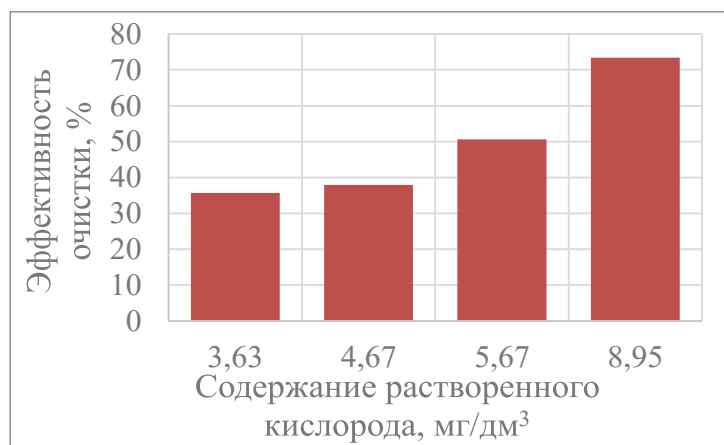


Рисунок 7 – Влияние содержания растворенного кислорода на эффективность очистки модельных растворов от молибдена



Рисунок 8 – Проведение укрупненных лабораторных испытаний по очистке модельных растворов от молибдена в динамических условиях

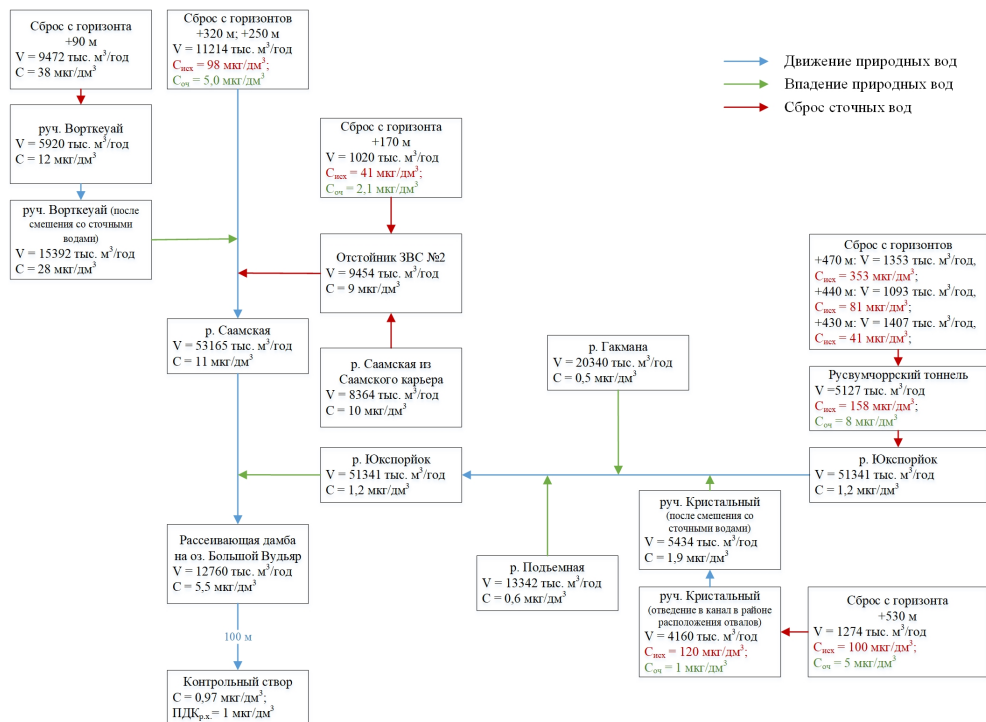


Рисунок 9 – Объемы водопритоков Кировского и Расвумчоррского и концентрации молибдена в рудничных и природных водах до и после очистки

Таблица 2 – Технические характеристики типовой модели непрерывного фильтра с зернистой загрузкой

| Материал корпуса  | Высота корпуса, мм | Внешний диаметр корпуса, мм | Толщина стенок, мм | Высота слоя загрузки, мм | Объем загрузки, м <sup>3</sup> | Максимальная производительность, м <sup>3</sup> /час | Количество требуемой промывной воды, м <sup>3</sup> /час |
|-------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--|--|
| Нержавеющая сталь | 6700               | 2800                        | 5                  | 4000                     | 20                             | 300  | 1% от расхода очищаемой воды                             |

Таблица 3 – Распределение объемов очищаемых рудничных вод по участкам и количество требуемых фильтров

| № участка | Горизонт | Максимальный расход рудничных вод, м <sup>3</sup> /час | Суммарный максимальный расход очищаемых вод участка, м <sup>3</sup> /час | Количество требуемых фильтров с учетом 10% коэффициента запаса, шт. |
|-----------|----------|--|--|---|
| 1         | +250 м   | 1857   | 2148   | 20 (18+2)   |
|           | +320 м   | 291  |  |   |
| 2         | +170 м   | 167  | 167  | 3 (2+1)   |
| 3         | +430 м   | 340  | 933  | 9 (8+1)   |
|           | +440 м   | 233  |  |   |
|           | +470 м   | 360  |  |   |
| 4         | +530 м   | 527  | 527  | 6 (5+1)   |

Таблица 4 – Периодичность работы фильтров на каждом из участков

| Режим работы | Участок                |    |    |    |
|--------------|------------------------|----|----|----|
|              | №1                     | №2 | №3 | №4 |
| Постоянный   | Кол-во фильтров, шт    |    |    |    |
| Переменный   | Кол-во фильтров, шт    |    |    |    |
|              | Число месяцев в работе |    |    |    |
|              | 8                      | 1  | 3  | 1  |
|              | 10                     | 1  | 5  | 4  |
|              | 6                      | 6  | 5  | 4  |

Таблица 5 – Капитальные и эксплуатационные затраты на внедрение разработанного водоохранного мероприятия

| Капитальные затраты, тыс. руб.                                     | Эксплуатационные затраты, тыс. руб. / год |
|--|---|
| Строительство водоотводной канавы                                  |   |
| 400,0  | 42,0                                      |
| Аппараты для очистки рудничных вод                                 |   |
| 41 600,0   | 3 114,5                                   |
| Затраты на приготовление хемосорбента                              |   |
| 4 088,0  | 480,0                                     |
| ИТОГО  |   |
| 46 088,0   | 3 636,5                                   |
| Утилизация отработанного хемосорбента - прибыль 38 тыс. руб. / год |   |
| Экономия на платежах 17,4 млн руб. / год                           |   |