

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский горный университет»



На правах рукописи

Чукаева Мария Алексеевна

**ОЧИСТКА МНОГОТОННАЖНЫХ РУДНИЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ
МОЛИБДЕНА**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология
(в горно-перерабатывающей промышленности)

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор **М.А. Пашкевич**

Санкт-Петербург – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ АО «АПАТИТ».....	11
1.1 Воздействие предприятия АО «Апатит» на водные объекты	11
1.1.1 Гидрологическая и гидрогеологическая характеристика Апатитского района.....	13
1.1.2 Характеристика предприятия как источника загрязнения водных объектов	21
1.2 Экологический мониторинг природных и сточных вод	27
1.2.1 Опробование природных, рудничных и сточных вод.....	27
1.2.2 Анализ проб воды в полевых условиях	39
1.2.3 Пробоподготовка и анализ водных проб в лабораторных условиях	42
1.3 Молибден в сточных водах предприятия АО «Апатит».....	54
1.3.1 Поведение молибдена в водной среде	57
1.3.2 Источник поступления молибдена в рудничные и сточные воды.....	62
Выводы к первой главе.....	67
ГЛАВА 2 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ РУДНИЧНЫХ ВОД.....	68
2.1 Классификация природных минеральных сорбентов	71
2.2 Исследование сорбционных свойств природных материалов по отношению к молибдену	75
2.2.1 Исследование сорбционных свойств глинистых пород по отношению к молибдену	78
2.2.2 Исследование сорбционных свойств аргиллита по отношению к молибдену	96

2.3 Исследование сорбционных свойств отходов производства по отношению к молибдену	98
2.3.1 Исследование сорбционных свойств шлака сернокислого производства по отношению к молибдену	98
2.3.2 Исследование сорбционных свойств железосодержащих отходов металлообработки по отношению к молибдену	101
2.3.3 Исследование механизма очистки модельных растворов от молибдена с использованием железосодержащих отходов металлообработк	103
Выводы ко второй главе	108
ГЛАВА 3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ РУДНИЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ АО «АПАТИТ».....	109
3.1 Оценка эффективности очистки модельных растворов от молибдена с использованием хемосорбента в статических условиях.....	109
3.2 Проведение лабораторных экспериментов по изучению эффективности очистки модельных растворов от молибдена с использованием хемосорбента в динамических условиях.....	126
3.3 Проведение укрупненных лабораторных испытаний по изучению эффективности очистки модельных растворов от молибдена с использованием хемосорбента	134
Выводы к третьей главе.....	139
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ РУДНИЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ АО «АПАТИТ».....	141
4.1 Разработка системы разведения рудничных и природных вод.....	141
4.2 Расчет аппаратов для очистки молибденсодержащих вод предприятия АО «Апатит».....	151
4.2.1 Расчет аппаратов для приготовления хемосорбента	160

4.2.2 Утилизация отработанного хемосорбента.....	161
4.3 Эколого-экономическая оценка организации водозащитных мероприятий	163
4.3.1 Расчет затрат на проведение работ по строительству водоотводного канала	163
4.3.2 Расчет затрат на аппараты для очистки молибденсодержащих вод.....	163
4.3.3 Расчет затрат на приготовление комбинированной загрузки	164
4.3.4 Расчет затрат на утилизацию отработанного хемосорбента	165
4.3.5 Определение величины предотвращенного экологического ущерба.....	166
4.3.6 Расчет платы за сброс молибдена в водные объекты после внедрения водоохраных мероприятий	168
Выводы к четвертой главе.....	171
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	172
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	174
ПРИЛОЖЕНИЕ А Гидрохимическая характеристика вод в районе расположения АО «Апатит».....	190
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Зависимость эффективности очистки модельного раствора от молибдена, полученная в ходе укрупненных лабораторных испытаний.....	198
ПРИЛОЖЕНИЕ В Схема потоков природных и рудничных вод Кировского и Расвумчоррского рудников	199

ВВЕДЕНИЕ

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 м³ / 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 м³ сточных вод, из них 15 000 млн м³ 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 м³ недоочищенных рудничных вод, содержание молибдена в которых в десятки раз превышает предельно допустимую концентрацию для водных объектов рыбохозяйственного назначения (ПДК_{р.х.}). 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 молибденосодержащих 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 рудопроявлений 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 м³ 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 см²/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 Министерства образования и науки 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.

Благодарности.

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю профессору, доктору технических наук М.А. Пашкевич за научное руководство работой. За помощь в проведении исследований автор благодарен заведующей лабораторией моделирования экологической обстановки, кандидату технических наук В.А. Матвеевой и ведущему инженеру И.П. Сверчкову. Искреннюю благодарность автор приносит сотрудникам кафедры геоэкологии и центра коллективного пользования.

Предполагаемое внедрение.

На предприятиях минерально-сырьевого комплекса с многотоннажными молибденсодержащими сточными водами.

ГЛАВА 1 МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ АО «АПАТИТ»

1.1 Воздействие предприятия АО «Апатит» на водные объекты

К важнейшим предприятиям горной промышленности Кольского полуострова относится предприятие АО «Апатит» - крупнейший в мире производитель высокосортного (с содержанием P_2O_5 более 35,7 %) фосфатного сырья - апатитового концентрата, единственный в России производитель нефелинового концентрата. АО «Апатит» является градообразующим предприятием для городов Кировск и Апатиты. Комбинат «Апатит» образован в 1929 г. на базе уникальных Хибинских месторождений апатит-нефелиновых руд.

Инфраструктура предприятия, в связи с разбросанностью эксплуатируемых месторождений и сложными условиями горного рельефа, развивается на значительной территории, простирающейся с запада на восток на 70 км и с севера на юг на 30 км, и занимает площадь более 140 км².

Доля хибинских месторождений в структуре мировых запасов апатитовых руд составляет около 30 %. К настоящему времени подробно изучено девять месторождений апатит-нефелиновых руд. Шесть месторождений — Кукисвумчорское, Юкспорское, Апатитовый цирк, плато Расвумчорр, Коашва и Ньоркпахк — согласно лицензии на право пользования недрами, АО «Апатит» разрабатывает четырьмя рудниками открытым и подземным способами (рисунок 1.1). При уровнях ежегодной добычи в 25 - 30 млн т месторождения могут эксплуатироваться не менее 75 лет. Месторождения Куэльпор, Партомчорр и Олений ручей детально разведаны, но в настоящее время не разрабатываются. Балансовые запасы апатит-нефелиновых руд по эксплуатируемым месторождениям составляют 2,4 млрд т с содержанием P_2O_5 15,2 %.

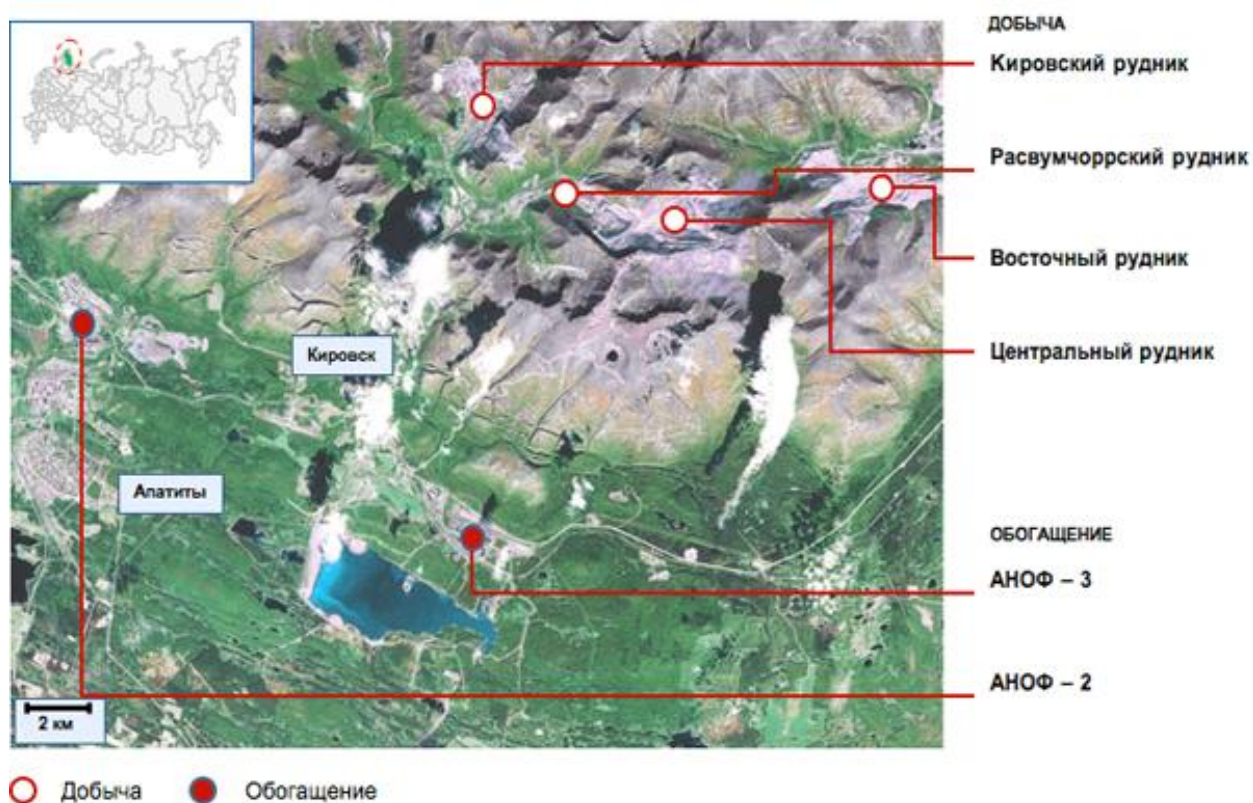


Рисунок 1.1 – Карта-схема расположения производственных объектов АО «Апатит»

Объединенный Кировский рудник образован в 1989 г. на базе двух подземных рудников - Кировского, ведущего отработку Кукисвумчорского месторождения с 1929 г. и Юкспорского, отрабатывающего одноименное месторождение с 1954 г. Расвумчоррский рудник, основанный в 1954 г. отрабатывает месторождение Апатитовый Цирк и подкарьерную часть месторождения Плато Расвумчорр. Восточный рудник, самый молодой рудник АО «Апатит», основан в 1978 году. Рудник расположен в юго-восточной части Хибинского массива и ведет отработку Коашвинского и Ньоркпахкского месторождений двумя одноименными карьерами.

Добываемая руда перерабатывается на двух апатит-нефелиновых обогатительных фабриках – АНОФ-2 и АНОФ-3, к которым она доставляется железнодорожным транспортом. АНОФ-1 была построена в городе Кировске в 1931 г. и выведена из эксплуатации 31 декабря 1992 г. АНОФ-2 введена в

эксплуатацию в 1963 г. АНОФ-3 – в 1984 г. обе фабрики расположены за пределами горного массива, на Прихлебинской равнине.

Апатитовый концентрат поступает в Череповец и Воскресенск, а также экспортируется за границу, в основном в Нидерланды, ФРГ, Скандинавские страны, Индонезию, Украину, Белоруссию и Литву. Развитые страны закупают хибинский апатитовый концентрат не столько для получения фосфорных удобрений, сколько для извлечения из него редкоземельных металлов: ниобия, лантана, церия, самария, неодима и многих других, которые в настоящее время в РФ не извлекаются.

Для оценки техногенного воздействия производственных объектов предприятия АО «Апатит» на природные воды, далее рассматриваются гидрографические условия территории.

1.1.1 Гидрологическая и гидрогеологическая характеристика Апатитского района

Реки Хибин имеют прерывистое течение, порожисты. Питание рек главным образом снеговое со значительной долей дождевого и малой подземного. Большое количество осадков, значительная влажность воздуха и малое испарение способствуют тому, что сток рек Хибин намного выше, чем на других реках Кольского полуострова.

По водному режиму речную сеть Хибин можно разделить на две основные группы: сезонную (временную) и постоянную. Сезонные реки составляют больше половины (по длине) сети района.

Температурный режим рек непостоянный и зависит в основном от температуры воздуха: весной и осенью близок к 0°C, редко превышает +2°C. Минерализация воды крайне слабая, что связано со снеговым питанием и скалистым ложем рек. Реакция вод щелочная, так как воды проходят по породам, богатым щелочными металлами.

Летом питание рек осуществляется подземными водами. Так же, как и поверхностные воды, подземные воды Хибин подразделяются на сезонные и

постоянные. Сезонные подземные воды приурочены к коренным породам и к четвертичным отложениям, залегающим выше основной дренажной сети района. Многие источники этих вод наблюдаются в цирках, где скапливается наибольшее количество снежников.

Постоянные подземные воды залегают в коренных породах или в четвертичных отложениях на отметках, близких к основанию дренажной сети. Пути и коллекторами постоянных подземных вод в коренных породах служат, главным образом, трещиноватые зоны. Пологие трещины связаны с трещинами вертикальной циркуляции, что определяет постоянство и линейное расположение источников. Максимальный подъем уровня – летом, а зимой – постепенное падение до начала снеготаяния. Отсутствие водоупорных слоев в четвертичных отложениях и их хорошая водопроницаемость создает благоприятные условия для накопления вод в этой толще. Водоупором подземных вод четвертичных отложений служат коренные породы, но и они могут быть отнесены к водосодержащим в связи с интенсивной трещиноватостью.

Режим подземных вод, как и поверхностных, почти целиком зависит от климатических факторов: от таяния снега весной и интенсивности осадков летом. Максимальный расход подземных вод приходится на весенне-летний период, отставая в среднем на 2,5 - 3 месяца от времени интенсивного таяния; минимальный расхода наблюдается зимой. Подземные воды, концентрирующиеся в трещинных зонах и в понижениях долин, являются наиболее постоянными.

Все воды массива по своему происхождению местные, без подтока со стороны вмещающих пород. Поверхностные и подземные воды массива во многих участках взаимосвязаны. Области питания и разгрузки подземных вод удалены друг от друга на несколько километров, а иногда и менее, поэтому водообмен совершается быстро.

Особенности химического состава вод Хибинского массива определены химическим составом нефелино-сиенитовых пород, слагающих массив. Это в основном воды гидрокарбонатно-натриевые с повышенным содержанием кремния.

С двух сторон Хибины окружены большими озерами – Умбозеро и Имандра; внутри гор располагается свыше 30 мелких озер.

Район расположения производственных объектов предприятия АО «Апатит» можно рассмотреть как территорию двух водных систем, испытывающих техногенную нагрузку. Речная сеть Хибинского массива разделяется по бассейнам озер Имандра и Умбозеро. Все рассматриваемые водные объекты относятся к рыбохозяйственной категории водопользования.

Водная сеть озера Имандра лежит на линии раздела восточнее долины Кукисвум. Долина Кукисвум принадлежит бассейну Имандры, сток в ней происходит в обе стороны. На юг от перевала Кукисвумчорр течет Кукисийок, приток Вудъяврйока. Река Вудъяврйок соединяет озера Малый и Большой Вудъявр, из которого вытекает река Белая. На север от перевала Кукисвумчорр течет река Кунийок, которая, выходя за пределы Хибин, поворачивает на запад и также впадает в Имандру.

Озеро Имандра – самое крупное озеро на Кольском полуострове, относится к бассейну Белого моря. Расположено в ледниково-тектонической котловине, на высоте 126,7 м. Площадь зеркала – 867 км², площадь водосбора – 12 300 км², длина озера – 120 км, максимальная ширина – 14 км, максимальная глубина – 67 м. Относится к классу «больших озер». Имеет сложную лопастную форму, множество заливов, далеко вдающихся в сушу, восточный берег в северной части прямой.

Озеро Большой Вудъявр является самым крупным водоёмом Хибинского горного массива. Расположено в пределах внутренней горной долины, в котловине между моренными грядами, оставленными ледником. С западного борта долины к берегу озера подходят склоны горы Вудъяврчорр, с северо-восточного борта цепь гор Кукисвумчорр, Юкспорр и Айкуайвенчорр. Питание снеговое, дождевое и подземными водами. Озеро проточное, из него берет начало река Белая и соединяет его с озером Имандра. Часть озера ограничена рассеивающей дамбой и преобразована во вторичный отстойник, куда по руслам

рек поступают рудничные воды Кировского, Расвумчоррского и Центрального рудников.

Озеро Малый Вудъявр расположено в северной части Хибинского массива во впадине среди гор. Озеро относится к классу малых озер с площадью 0,52 км² и представляет собой водоем плотинного типа, так как в южном направлении от озера имеется конечная морена, перегораживающая долину реки Вудъяврйок и ранее служившая ему плотиной. Озеро питается преимущественно подземными водами, на его дне в северной и северо-западной частях расположены мелкие источники подземных вод.

Река Белая дренирует юго-западную часть Хибинского массива и Прихибинской низменности. Здесь значительное количество рек, ручьев, крупных и мелких озер. Река Белая берет начало из озера Большой Вудъявр и впадает в озеро Имандра. Длина реки – 33 км, площадь водосбора – 227 км², средний многолетний расход воды – 3,59 м³/с, годовой сток в устье – 246 000 тыс.м³/год. Река по каналам принимает воды рек Жемчужная и Тахтарйок, служит приемником сточных вод с хвостохранилища АНОФ-2. Поверхностный и грунтовый стоки со склонов горной долины реки Белая собирается водотоками рек Поачвумйок, Ввудъяврйок, Лопарская, ручьями Гакмана и Молибденовым.

Река Жемчужная, в которую по отводному каналу сбрасываются воды с хвостохранилища АНОФ-3, относится к бассейну реки Белой. Длина реки – 19 км, площадь бассейна – 40,1 км². Берет начало в безымянном озере около поселка Титан. Протекает по лесной, местами болотистой местности, в нижнем течении по городу Апатиты. Воды Жемчужной сбрасываются по каналу в р. Белая.

Река Вудъяврйок впадает в озеро Большой Вудъявр с севера на высоте 312 м. Река берет начало в озере Длинное на восточном склоне хребта Поачвумчорр на высоте свыше 600 м над уровнем моря. В нижнем течении протекает по лесной местности. Длина реки составляет 12 км. Площадь бассейна – 53,2 км². Вудъяврйок соединяет озера Малый и Большой Вудъявр.

Река Саамская (Лопарская) – типичная горная река с каменистым руслом и бурным в период паводка потоком. Ширина существующего русла реки – 3 - 8 м,

глубина в средней части русла – 0,3 - 0,7 м. В период снеготаяния и выпадения интенсивных дождей появляются многочисленные ручьи, впадающие в верховьях в реку Саамскую. В период снеготаяния и весенних дождей исток реки отмечается на абсолютной отметке 500 м, в летнее же время на отметке 450 м. В летнее время питание реки осуществляется за счет разгрузки подземных вод в виде родников. Долина реки Саамской расположена в центре Кукисвумчорр-Юкспорского месторождения апатит-нефелиновых руд, разделяя его на два самостоятельных месторождения. Средняя часть долины реки в пределах рудного тела в настоящее время представляет собой выработанное пространство Саамского карьера. Северо-восточная часть долины частично, на площади, примыкающей к северо-восточному борту карьера, засыпана отвалами вскрышных пород. Естественное русло реки прослеживается до отвалов, далее погребено под насыпными грунтами мощностью до 10,0 м. Далее поверхностный водоток по водоотводящей штольне (сооруженной на верхней бровке восточного борта Саамского карьера) и системе гидротехнических сооружений в откосах борта карьера поступает на нижнюю площадку карьера. С нижней площадки карьера по системе водоводов принудительным водоотливом поверхностные воды реки поступают через рабочий горизонт +170 м Кировского рудника в естественное русло р. Саамская, в районе поселка Кукисвумчорр («25-й км»). В 1 км от устья в Саамскую впадает левый приток Юкспорройок. Сама р. Саамская впадает в Большой Вудъявр на высоте 312 м над уровнем моря.

Ручей Ворткеуай берёт начало в вершине долины между горой Кукисвумчорр и горой Заказная на высоте 580 м, отметка устьевого участка 335 м. Общее направление течения с северо-северо-запада на юго-юго-восток. Длина водотока – 2,9 км. Площадь водосбора ручья около 7 км², годовой сток в устье – 5 920 тыс.м³/год

Река Юкспорройок в период снеготаяния и дождей берёт начало вблизи Юкспорского перевала на отметке 700 м. Служит приемником рудничных вод Расвкмчоррского рудника. Общее направление течения – с северо-востока на юго-запад. Практически на всем протяжении река имеет горный характер течения.

Площадь бассейна реки – 33,3 км². На участке верхнего течения, выше впадения ручья Безымянного, река Юкспорйок имеет ширину 2,5 - 3,5 м, глубину 0,3 - 0,5 м. Максимальный расход воды составляет 3,1 м³/с, годовой сток в устье – 51 341 тыс. м³/год. В среднем и нижнем течениях русло реки значительно изменено в результате хозяйственной деятельности. На отдельных участках течение реки отведено под землю и канализовано. Русло реки извилистое, неразветвленное, порожищенное. Дно каменистое, деформируется слабо. Пойма, как правило, односторонняя, низкая.

Ручей Кристальный течёт в Апатитовом цирке и берет начало на отметке 550 м, в месте слияния 4-х источников, выходящих из ледниковых отложений, и впадает в р. Юкспорйок на отметке 410 м, на 3,3 км от ее истока. Общее направление течения - с юго-востока на северо-северо-запад. Длина водотока 1,76 км. Водосборная площадь ручья составляет 5,4 км², ширина русла в нижнем течении 1,5 - 2,5 м, глубина 0,2 - 0,3 м, максимальный расход 0,5 м³/с, годовой сток в устье – 4 160 тыс. м³/год. Служит приемником рудничных вод Расвумчоррского рудника.

Ручей Гакмана берет начало в отрогах г. Юкспорр, протекает по тальвеге каменистого цирка и впадает в реку Юкспорйок на отметке 440 м, в 2,7 км от ее истока. Общее направление течения с северо-северо-востока на юг. Длина водотока – 5,5 км, площадь водосбора – 7,5 км². Ширина русла в створе – 2,5 - 3,5 м, глубина – 0,2 - 0,35 м, годовой сток в устье – 20 340 тыс. м³/год. Ручей представляет собой наиболее извилистый водоток, повторяя изгибы тальвега долины, по которой он протекает. Русло каменистое, на участках выхода трудноразмываемых пород образуются водопады, водоскаты.

Гидросеть водосбора оз. Умбозера в зоне функционирования АО «Апатит» представлена руслом реки Вуоннемйок, озерами Китчепахк и Китчеявр.

Озеро Умбозеро расположено в восточной части Хибинского массива. Умбозеро с площадью 313 км² является озером тектонического происхождения. Такие озера имеют изрезанные, скалистые, часто обрывистые берега и неровное дно; котловины их вытянуты по направлению трещин в кристаллических породах.

Это самое глубокое озеро Кольского полуострова, занимающее тектоническую впадину между Хибинами на западе и Ловозерскими тундрами на востоке. Южная часть озера мельче северной. Протяженность озера составляет 44 км, ширина – 10 км. Средняя глубина 15 м, максимальная – 115 м. Колебания уровня воды от максимума в июле до минимума в мае составляет 1,2 м. Замерзает в конце октября — декабре, вскрывается в конце мая - июне.

Озеро Китчапак располагается на юго-восточной окраине Хибинского горного массива в заболоченной равнине. Относится к бассейну реки Умболки. Площадь водного зеркала – 0,82 км², наибольшая глубина – 5 м. Раньше являлось водоемом высшей рыбохозяйственной категории. Озеро Китчапак служит приемником недоочищенных рудничных и производственных стоков Восточного рудника после отстойников и уже полностью загрязнено, из него тонкодисперстные взвеси поступают в озеро Умбозеро.

Река Умболка берет начало на западном склоне горы Коашва на высоте более 600 м над уровнем моря. Длина реки составляет 42 км, площадь бассейна – 274 км², годовой сток в устье – 1 319 тыс.м³/год. Протекает по лесной, местами болотистой местности, порожиста. Проходит через озера Китчапак и Китчявр. Основным притоком является река Вуоннемйок. Впадает в Умбозеро на высоте 150 м над уровнем моря.

Река Вуоннемйок расположена вдоль горно-склонного рельефа Восточный Расвумчорр на отметках 670 м и впадает в реку Умболка. В верховьях это типично горная река, в среднем и нижнем течении долина расширяется, выполаживается. Водосборная площадь реки Вуоннемйок – 105 км², длина – 30 км. Водоток реки носит сезонный характер. Среднегодовой объем составляет около 54 000 тыс. м³/год. Основной приток реки – ручей Буровой, который впадает в озеро Китчапак на высоте 160 м над уровнем моря и дренирует промплощадку близлежащего рудника «Центральный».

Все поверхностные водоёмы и водотоки данного региона характеризуются антропогенными нарушениями вследствие строительства рудников, отвалов,

технологического отстойника и поселка Кукисвумчорр в непосредственной близости от водных объектов.

В зоне техногенного воздействия горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий сброс сточных вод, утечки с территорий хвостовых хозяйств, инфильтрация загрязненных атмосферных осадков и поверхностных вод в местах складирования отходов приводят к загрязнению водной среды и формированию гидро- и гидрогеохимических ореолов и потоков загрязнения с аномально высокими концентрациями загрязняющих веществ.

На сегодняшний день, территория Мурманской области характеризуется высокой концентрацией горнопромышленных объектов, таких АО «Апатит», АО «Ковдорский ГОК», АО «Кольская ГМК», АО «ОЛКОН», АО «Ловозерский ГОК», ГОК «Олений ручей» СЗФК, ГЭС, ТЭЦ, и относится к зонам чрезвычайной экологической ситуации [1].

Это обусловлено тем, что на большинстве предприятий Мурманской области не проводились детальные инженерно-экологические исследования по оценке их техногенного воздействия, вследствие чего отсутствует достоверная информация о процессах, протекающих в компонентах природной среды, необходимая для принятия обоснованных управленческих решений, направленных на снижение техногенной нагрузки.

Так, воздействие производственных объектов предприятия АО «Апатит», расположенных на территории более 140 км², на природные воды контролируется в 50 точках, преимущественно по обязательным показателям. Детальных мониторинговых исследований данного района до настоящего времени не проводилось.

В связи с этим, для оценки состояния водных объектов, находящихся в зоне воздействия производственных объектов предприятия АО «Апатит», и ранжирования основных источников загрязнения в полевые сезоны 2013 - 2016 гг. проводились инженерно-экологические обследования, включающие отбор проб природных, сточных и рудничных вод, их анализ и последующую оценку состояния водных объектов.

1.1.2 Характеристика предприятия как источника загрязнения водных объектов

В процессе добычи руды в горных выработках формируется водоприток за счет подземных вод четвертичных отложений и коренных пород, вод, дренирующих из гидрографической сети, и процессов инфильтрации атмосферных осадков.

Рудничные воды Объединенного Кировского и Расвумчоррского рудников формируются в результате вскрытия водоносных горизонтов подземными горными выработками. Притоки рудничных вод меняются в больших пределах, что приводит к значительным колебаниям концентраций загрязняющих веществ в них.

В настоящее время рудничные воды Объединенного Кировского рудника (ОКР) по системе водоотливных канав самотеком поступают в насосные (ГВУ), соответствующих горизонтов, вода перекачивается на поверхность четырьмя водоотливными установками. Водоприток с Юкспорского крыла горизонтов +460 м и +410 м по водоотливным канавам самотеком выводятся на борт г. Юкспор и далее поступают в р. Саамскую. Объемы сбрасываемых рудничных вод ОКР представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Объемы сбрасываемых рудничных вод Объединенного Кировского рудника за 2016 г.

ОКР, горизонт:	Место сброса	Сток тыс. м ³ /год
+410 м, +460 м	Борт г. Юкспор – р. Саамская	130,0
+320 м	Отстойник № 1 – р. Саамская	1474,0
+250 м	Отстойник № 1 – р. Саамская	9740,0
+170 м	Отстойник № 2 – р. Саамская	1020,0
карьер	Горизонт +170 м	8434,0
+90 м	Руч. Ворткеуай – р. Саамская	9472,0

В настоящее время в состав очистных сооружений рудничных вод входят:

– отстойник механической очистки с комплексом реагентной доочистки от взвешенных веществ с помощью коагулянтов и флокулянтов;

- хлораторная в приустьевом районе – комплекс обеззараживания рудничных вод с помощью гипохлорита натрия;
- вторичный отстойник, организованный на участке акватории оз. Большой Вудъявр.

Технологическая схема очистки рудничных вод включает очистку от взвешенных веществ и нефтепродуктов в отстойнике (первичное отстаивание) с использованием катионо-активного флокулянта ВПК-402. Реагент подается непосредственно в поток рудничных вод до отстойника. В отстойнике происходит выпадение в осадок основной части взвешенных веществ, осаждение эмульгированных частиц и удаление растворенных в воде нефтепродуктов.

Отстойник представляет собой емкость, состоящую из двух секций, выполненных из монолитного железобетона, размерами $140 \times 25 \times 4$ м. В паводковый период работают две секции, в меженный – одна. Отвод осветленной воды осуществляется за счет слива верхнего слоя через железобетонную переливную стенку в камеру очищенных стоков, предусмотренную в конце отстойника. Из переливной камеры вода поступает по стальным трубопроводам. Отстойник рассчитан на пропуск максимального расхода 16 тыс. м³/час через обе секции. Время отстоя – 1,5 часа.

Рудничные воды, сбрасываемые с промплощадки Расвумчоррского рудника, по каналу реки Юкспорйок поступают в канал реки Саамская, смешиваются со сточными водами Кировского рудника и поступают на обеззараживание на хлораторной станции. После обеззараживания гипохлоритом натрия рудничные воды поступают в отстойную емкость, образованную в акватории озера Большой Вудъявр. Далее за счет фильтрации через разделительную (рассеивающую) дамбу воды поступают в озеро (выпуск № 4). Протяженность дамбы 1 290 м, абсолютные отметки от 312,51 м до 316,08 м с наибольшей высотой в месте примыкания дамбы к берегу озера. Площадь образовавшегося отстойника составляет 300 тыс. м². Данное сооружение предназначено для очистки вод от взвешенных веществ, поступающих с рудничными и поверхностными водами в паводковый период.

Объемы сбрасываемых рудничных вод Расвумчоррского рудника представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Объемы сбрасываемых рудничных вод Расвумчоррского рудника за 2016 г.

Расвумчоррский рудник, горизонт:	Место сброса	Сток тыс. м ³ /год
+530 м	Руч. Кристальный – р. Юкспорйок	1274,0
+470 м	Расвумчоррский тоннель – р.Юкспорйок	1354,0
+440 м	Расвумчоррский тоннель – р. Юкспорйок	1094,0
+430 м	Расвумчоррский тоннель – р. Юкспорйок	1407,0

Восточным рудником разрабатываются Коашвинское и Ньоркпахкское месторождения. Особенностью гидрогеологических условий района является наличие микроартезианских бассейнов подземных вод, приуроченных к рыхлым отложениям межгорных или предгорных долин и конусам выноса, где формирование запасов происходит за счёт атмосферных осадков. Речные долины оказывают дренирующее воздействие на массивы и способствуют образованию зоны аэрации мощностью от нескольких метров до 400 - 500 м на водоразделах. Зона характеризуется сезонным обводнением пород. Ниже, в зоне постоянного водонасыщения, развиты два взаимосвязанных между собой водоносных комплекса: комплекс четвертичных отложений и комплекс кристаллических пород.

Рудничные воды Восточного рудника поступают в реку Вуоннемйок, далее через систему озер Китчявр, Китчепакх и реку Умболка попадают в Умбозеро.

Система водоотведения рудничных и фильтрационных вод Восточного рудника в озеро Китчепакх представляет собой два последовательно работающих отстойника, соединенных сетью каналов, тоннелей, коллекторов и канав. Для осушения карьеров принята комбинированная схема дренажа, включающая водопонижающие скважины и карьерный водоотлив.

Водопонижающие скважины используются в схеме осушения Коашвинского и Ньоркпахкского карьеров для понижения уровня подземных вод во флювиогляциальном водоносном горизонте. Дренажные воды водопонижающих скважин отводятся в реку Вуоннемйок, карьерным водоотливом собираются в зумпфе и откачиваются за пределы карьеров. Далее по системе каналов рудничные воды через рассеивающую дамбу поступают в отстойник № 1, емкостью 3 000 тыс. м³, а затем частично очищенные воды по отводному каналу сбрасываются в отстойник № 2, емкостью 6 000 тыс. м³. Общий расчетный водоприток в очистные сооружения складывается из рудничных вод, поверхностного стока с водосборной площади карьеров, атмосферных осадков и притока подземных вод из водоносных горизонтов и составляет около 63 000 тыс. м³/год.

Средние величины фактических водопритоков к карьерному водоотливу Ньоркпахкского карьера изменяются от 88 - 142 до 736 м³/ч, максимальные достигают 1 759 м³/ч.

Большая часть хвостохранилища АНОФ-2 располагается на бывшей территории губы Белая оз. Имандра. В районе хвостохранилища наблюдается выход грунтовых вод на земную поверхность, что происходит в связи с дополнительным питанием горизонта, связанным с поступлением инфильтрационных и сточных вод отстойников. По территории, прилегающей к хвостохранилищу, протекают реки Белая, Тахтарка, Средняя и ручей Безымянный. Реки и ручей отведены каналами:

- канал № 1, отводящий воду выше и ниже железной дороги в оз. Имандра, пропускная способность канала – 23,7 м³/с;
- канал № 2, отводящий воду от железной дороги и хвостохранилища АНОФ-2 (дебалансные воды из Сейд-озера) в реку Белую, пропускная способность канала 32,9 м³/с;
- канал отвода р. Белой в губу Белую оз. Имандра, максимальный расчётный расход 1%-обеспеченности – 80,1 м³/с.

Производственные и ливневые сточные воды сбрасываются в р. Белую через выпуск № 2 (производственные воды хвостохранилища АНОФ-2 и Сейд-озеро) и № 3 (ливневые сточные воды АНОФ-2), соответственно. Установлены следующие лимиты сброса воды:

- по выпуску № 2 р. Белая — 21 000 тыс. м³/год;
- по выпуску № 3 р. Белая — 1 300 тыс. м³/год.

В настоящее время в хвостохранилище поступают следующие воды:

- вода с отвальными хвостами апатитнефелиновой флотации АНОФ-2 (пульпа);
- осадки на площадь хвостохранилища.

Из хвостохранилища АНОФ-2 отводятся следующие воды:

- оборотные воды на АНОФ-2;
- фильтрационные воды;
- дебалансные воды, поступающие в Сейд-озеро.

Для использования сточных вод хвостохранилища в качестве оборотных в хвостовой лоток главного корпуса предусматривается подача коагулянта АККФ. В процессе отстаивания объединенных стоков в хвостохранилище происходит очистка сточных вод. Осветленная оборотная вода используется на технологические нужды в системе оборотного водоснабжения АНОФ-2. С учетом потерь воды и осадков образуются дебалансные и фильтрационные воды. Дебалансные воды через водосбросной коллектор и часть фильтрационных вод хвостохранилища (через дамбы № 4, № 8 и часть дамбы № 12) отводятся в отстойный пруд, организованный на Сейд-озере. Из отстойного пруда Сейд-озеро (через водослив) воды направляются в канал отвода р. Белой в количестве 18 340 тыс. м³/год. Из Сейд-озера после очистки и осветления избыточное количество сточных вод через водослив поступает в канал отвода р. Белой и далее в оз. Имандра.

Хвостохранилище АНОФ-3 образовано путем перегораживания дамбами пойм рек Жемчужной, Черной и ручья Прозрачного по естественному склону. На реке Черной и ручье Прозрачном отсыпаны дамбы обваловывания. Ручей

Прозрачный впадает в реку Черная, которая впадает в озеро Умбозеро. АНОФ-3 осуществляет сброс дебалансовых вод хвостохранилища в реку Жемчужная, которая впадает в акваторию озера Имандра. Река Жемчужная через построенный канал впадает в реку Белая.

В состав сооружений хвостохранилища АНОФ-3 входят: ограждающие дамбы, образующие хвостохранилище, сооружения системы гидротранспорта, сооружения системы оборотного водоснабжения, сооружения системы дренажа и водоотведения. Воды основного накопителя хвостохранилища формируются за счет пульпы обогатительного комплекса, дренажных вод промплощадки, фильтрационных вод реки Черной после дамбы, фильтрационных вод ручья Прозрачного после дамбы, атмосферных осадков.

В отстойном пруду хвостохранилища содержится 63 000 - 64 000 тыс. м³ воды, средняя глубина воды ~7,0 м, максимальная ~ 16,0 м. Осветленная вода из отстойного пруда хвостохранилища самотеком переливается в подводящий канал, откуда поступает в насосную станцию оборотной воды, а затем насосами по напорным водоводам подается в насосную станцию сгустителей, где происходит распределение воды потребителям.

Сооружение системы водоотведения включают:

- канал № 1 для отвода стока руч. Прозрачный в реку Жемчужная в обход хвостохранилища шириной по дну 4 м длиной 5,2 км, пропускная способность – 86 400 м³/ч (24 м³/с);
- канал № 2 для отвода стока с водосборной площади в р. Черная, шириной по дну 4 м, длиной 3,1 км, пропускная способность – 51 480 м³/ч (14,3 м³/с);
- дренажные канавы для отвода фильтрационных вод от низового откоса дамбы на р. Черная и дамбы на руч. Прозрачный в дренажную емкость, а от низового откоса дамбы на р. Жемчужная – в аварийный бассейн;
- дренажная емкость для сбора воды, фильтрующей через дамбы на р. Черная, на руч. Прозрачный, с дренажными насосными станциями, возвращающими воду в пруд хвостохранилища;

- аварийный бассейн в нижнем бьефе дамбы на р. Жемчужная;
- водоперепускная труба с пропускной способностью $6 \text{ м}^3/\text{с}$ для отвода воды из аварийного бассейна во вторичный отстойник;
- вторичный отстойник, расположенный в пойме р. Жемчужной на расстоянии 2,5 км от хвостохранилища;
- открытые железобетонные водопропускные устройства № 1 и № 2, пропускной способностью около $8 \text{ м}^3/\text{с}$ каждый для сброса воды из вторичного отстойника в каналы, по которым вода транспортируется в русло р. Жемчужная;
- дренажные каналы вдоль трассы пульповода на р. Чёрная и вдоль трассы пульповода на р. Жемчужная, предназначенные для отвода поверхностных вод с площади водосбора.

Излишки осветлённой воды из отстойного пруда хвостохранилища через колодец ВК-3 и водосбросной коллектор поступают в канал № 3, далее по каналу осветлённая вода попадает в аварийный бассейн, откуда через водопропуск и водосбросной коллектор – во вторичный отстойник. Из вторичного отстойника вода отводится в реку Жемчужную в объеме $29\,900 \text{ тыс. м}^3 / \text{год}$.

1.2 Экологический мониторинг природных и сточных вод

1.2.1 Опробование природных, рудничных и сточных вод

При проведении полевых работ исследуемый район был условно разделен на 6 участков (рисунок 1.2), расположенных в зоне воздействия горного предприятия и за ее пределами:

- 1 – фоновый (прямое и косвенное влияние источников загрязнения на водные объекты отсутствует);
- 2 – район расположения Кировского рудника;
- 3 – район расположения Расвумчоррского рудника;
- 4 – район расположения Восточного рудника;
- 5 – район расположения объектов обогатительной фабрики АНОФ-2;
- 6 – район расположения объектов обогатительной фабрики АНОФ-3.

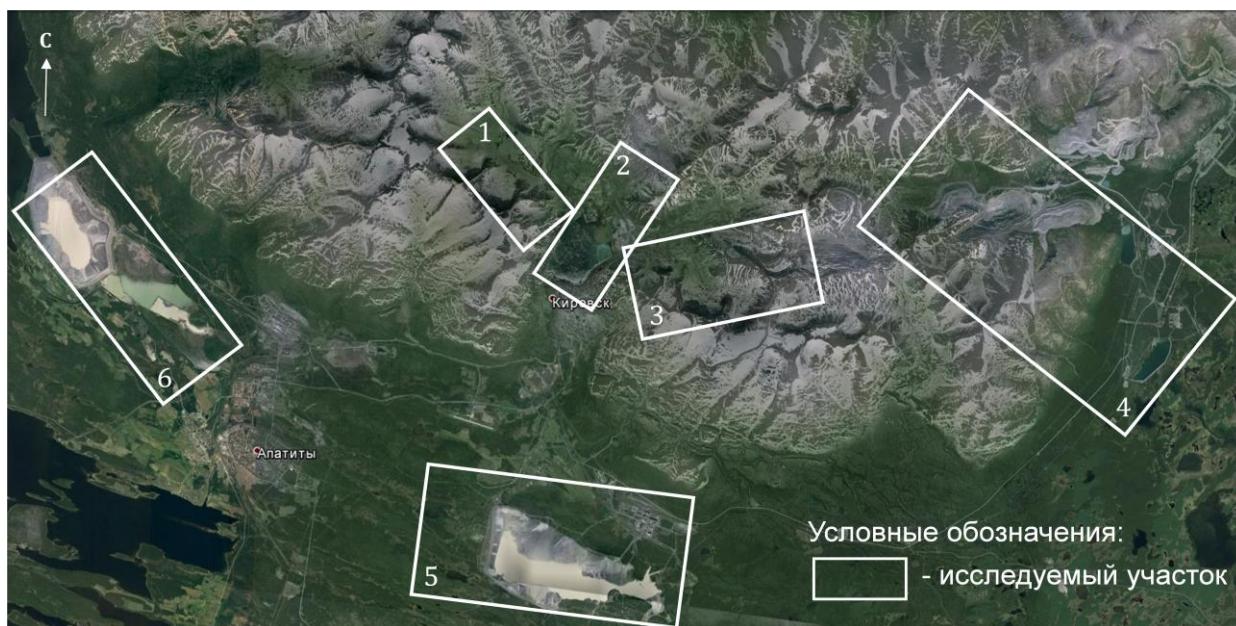


Рисунок 1.2 – Карта-схема района проведения мониторинговых исследований

Количество участков было выбрано исходя из перечня основных источников загрязнения водных объектов. Для оценки формирования химического состава природных вод вне зоны воздействия производственных объектов был выделен фоновый участок. На временной экспедиционной сети были установлены пункты отбора проб воды в соответствии с нормативными документами и с учетом рекогносцировки местности. [2, 3].

Фоновый участок 1 включал в себя поверхностные воды, не подверженные техногенному воздействию (рисунок 1.3). В фоновые воды исключено поступление производственных стоков, также они не подвержены аэротехногенному загрязнению. К таким водным объектам были отнесены: озеро Малый Вудъявр и река Вудъяврйок. Долина реки Вудъяврйок начинается на отметках 600-750 метров и с большим уклоном спускается к приозерной низменности озера Большой Вудъявр. Пункт 1.1 отбора проб был установлен на озере Малый Вудъявр, 1.2 и 1.3 были расположены в истоке реки Вудъяврйок и в районе Ботанического сада (фоновая концентрация АО «Апатит»), соответственно.



Рисунок 1.3 – Карта-схема участка 1 (фоновый)

Участок 2 (район расположения Кировского рудника) включал в себя опробование на 19 пунктах (рисунок 1.4) и характеризовался воздействием на поверхностные воды рудничных вод выпуска № 4. Серия проб была отобрана в подземных горных выработках. Пункты отбора проб располагались на горизонтах +320 м, +250 м, +170 м и +90 м. Рудничные воды Кировского рудника с горизонтов +250 м и +320 м сбрасываются в русло реки Саамская. Воды с горизонта +90 м отводятся в ручей Ворткеуай, который впадает в реку Саамская ниже места сброса шахтных вод с горизонтов +250 м и +320 м. Поверхностный сток реки Саамская совместно с шахтными водами горизонта +170 м отводятся в отстойник шахтных вод Кировского рудника (отстойник ЗВС № 2). Далее осветленные шахтные воды поступают в р. Саамскую ниже впадения ручья Ворткеуай. После впадения р. Юкспорйок в р. Саамскую, поток отводится для доочистки по подводящему каналу № 1 во вторичный отстойник, представляющий собой отсеченную рассеивающей дамбой часть озера Большой Вудьявр. Мониторинговая сеть участка № 2 включала в себя пункты отбора проб 2.2, 2.4, 2.5, расположенные в местах сброса рудничных вод Кировского рудника.



Рисунок 1.4 – Карта-схема участка 2 (Кировский рудник)

Пункты 2.1 и 2.3 были установлены на ручье Ворткеуай до и после сброса рудничных вод, соответственно. Для оценки химического состава поверхностных вод после сброса неочищенных рудничных вод с горизонтов +90 м, +250 м и +320 м отбиралась проба в пункте 2.6. Совместное влияние всех выше указанных горизонтов было оценено при отборе проб в пункте 2.7. Река Юкспорйок является приемником рудничных вод Расвумчоррского рудника, поэтому пункт 2.8 был

установлен в районе хлораторной станции, расположенной ниже впадения р. Юкспорйок в р. Саамскую.

Для оценки эффективности работы очистных сооружений (вторичного отстойника и рассеивающей дамбы) пробы воды отбирались вдоль внутренней и внешней сторон дамбы. Пункты 2.9 а, 2.10 а и 2.11 а располагались с внутренней стороны дамбы. Пункты 2.9 б, 2.10 б и 2.11 б располагались на расстоянии 100 м от внешней стороны дамбы (после очистки), при этом пункт 2.10 б соответствовал контрольному створу выпуска № 4 сточных вод АО «Апатит». В целях изучения миграции загрязняющих веществ и формирования гидрохимической аномалии в зоне расположения производственных объектов АО «Апатит» опробование поверхностных вод проводилось в пункте 2.12, расположенном в истоке реки Белая.

Район исследования состояния поверхностных вод в зоне воздействия Расвумчоррского рудника был отнесен участку № 3, представленному на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Карта-схема участка 3 (Расвумчоррский рудник)

Отбор проб рудничных и поверхностных вод осуществлялся на 7 пунктах для оценки вклада Расвумчоррского рудника в загрязнение водных экосистем района. Выше промплощадки Расвумчоррского рудника, вне зоны влияния производственных объектов были установлены пункты 3.1 и 3.2 на ручье Гакмана и в верховье р. Юкспорйок, соответственно. Далее в каналах выпуска шахтных вод с горизонтов +410 м, +430 м, +440 м, +460 м, +470 м, +530 м в пунктах 3.3 и 3.4 отбирались пробы воды, которая без очистки сбрасывается в р. Юкспорйок.

Для оценки разбавления сбрасываемых шахтных вод водами р. Юкспорйок опробование проводилось в пункте 3.5, расположенном ниже по течению от места выпуска сточных вод. Ниже по течению в р. Юкспорйок впадает ручей Кристальный, который потенциально может являться источником загрязнения природной среды, в том числе поверхностных вод, так как служит приемником дренажных вод отвалов пустой породы и складов забалансовой руды. По этой причине пункт отбора проб 3.6 было решено установить в русле ручья Кристальный, на территории промышленной площадки Расвумчоррского рудника. Для установления границ гидрохимического потока, формирующегося в бассейне р. Юкспорйок, отбор проб производился в пункте 3.7 в устье реки до впадения в р. Саамская.

Мониторинговые исследования в зоне влияния производственных объектов Восточного рудника сопровождались отбором проб на участке № 4, представленном на рисунке 1.6. В состав мониторинговой сети на данном участке вошли 15 пунктов отбора проб воды. Для оценки гидрохимического состава природных вод, не подверженных техногенной нагрузке со стороны Восточного рудника, пробы были отобраны в точках 4.1, 4.2 и 4.9. При этом точка 4.1 располагалась в верховье реки Вуоннемйок после впадения в нее притоков ручьев Флибустьерка и Бригантинка. В точке 4.2 пробоотбор осуществлялся для получения гидрохимической характеристики ручья Буровой, который собирает сток с восточного склона отвалов Центрально рудника и прилегающей к нему заболоченной равнины, а также частично принимает воды карьерного водоотлива. Смещение вышеуказанных водотоков происходит на территории промплощадки в

канале № 6 и далее по каналу № 7, на котором расположен пункт 4.3, воды отводятся на очистные сооружения. Основной вклад в загрязнение поверхностных вод в районе Восточного рудника вносят подземные воды, которые улавливаются сетью водопонижающих скважин, расположенных по контуру карьера, и отводятся по системе каналов на очистные сооружения. С учетом вышеизложенного, пробы отбирались на водопонижающих скважинах Коашвинского карьера (6 ВС-2 – п. 4.4, 7 ВС-1 – п. 4.5, 7 ВС-2 – п. 4.6, 7 ВС-4 – п. 4.7).



Рисунок 1.6 – Карта-схема участка 4 (Восточный рудник)

Рудничные воды Коашвинского карьера карьерным водоотливом собираются в зумпфе и откачиваются насосами за пределы карьера в коллектор канала № 4, на котором был расположен пункт отбора проб 4.8. В непосредственной близости от канала № 4 проложен канал № 3 (пункт 4.9), который предназначен для сбора и отведения на территории промплощадки вод

ручьев Коашвайок, Китчепахкйок и Тихий. На участке Восточного рудника горные работы также осуществляются в Ньоркпахском карьере, рудничные воды которого собираются в зумпф и откачиваются за пределы карьера в коллектор канала № 11 (пункт 4.10). Комплекс очистных сооружений рудничных вод карьеров включает в себя первичный отстойник с рассеивающей дамбой, на входе в который был установлен пункт 4.11, и вторичный отстойник, на входе в который (в русле канала № 20) также был произведен отбор проб (пункт 4.12). Осветленные рудничные воды через водосброс (выпуск № 5, пункт 4.13) совместно с дренажными водами (выпуск № 8, пункт 4.14) по искусственному каналу отводятся в озеро Китчепакх, в котором установлен контрольный створ предприятия (пункт 4.15).

Участок № 5 охватывал территорию, подверженную влиянию производственных объектов АНОФ-3 (рисунок 1.7). Так как основным источником техногенной нагрузки на поверхностные воды является хвостовое хозяйство обогатительной фабрики, опробование в первую очередь проводилось в месте образования сточных вод – прудке-отстойнике хвостохранилища (пункт 5.1).

Для исследования геохимических процессов и оценки степени загрязнения вод в результате их инфильтрации через дамбу и основание хвостохранилища были отобраны пробы фильтрационных вод, вытекающих из-под дамбы хвостохранилища (пункт 5.2).

Фильтрационные воды частично собираются в дренажную емкость и возвращаются в пруд хвостохранилища. Излишки осветлённой воды из отстойного пруда хвостохранилища через колодец ВК-3 и водосбросный коллектор поступают в канал № 3, далее по каналу осветлённая вода попадает в аварийный бассейн, откуда через водопропуск и водосбросной коллектор – во вторичный отстойник. В месте выпуска сточных вод из вторичного отстойника располагался пункт отбора проб 5.3. Приемником очищенных сточных вод является река Жемчужная. В настоящее время основная водная масса на участке реки ниже вторичного отстойника представлена сточными водами

обогащительной фабрики АНОФ-3. Поэтому для оценки способности водного объекта к самоочищению были отобраны пробы воды в точке 5.4, расположенной в русле реки Жемчужная.



Рисунок 1.7 – Карта-схема участка 5 (АНОФ-3)

Заключительный участок временной экспедиционной сети был расположен в районе апатит-нефелиновой обогащительной фабрики АНОФ-2 АО «Апатит» (Рисунок 1.8). Первый пункт отбора проб на данном участке (п. 6.1) был расположен на водоприемном колодце хвостохранилища. Дебалансовые воды из хвостохранилища сбрасываются во вторичный отстойник, организованный в Сейд-озере, где происходит доочистка от взвешенных веществ. На выходе из вторичного отстойника производился отбор проб в точке 6.8. Пункты 6.7 и 6.9 (контрольный створ выпусков № 2 и № 3) были установлены на реке Белая выше и ниже места сброса очищенных сточных вод АНОФ-2, соответственно.

В целях изучения влияния дренажных вод, инфильтрующихся через тело хвостохранилища, на формирование состава сточных вод обогащительной

фабрики, были выбраны точки опробования, расположенные в дренажных канавах у подножья дамб № 1 (п. 6.4), № 4 (п. 6.3), №8 (п. 6.4) и №12 (п. 6.5). Воды из дренажных канав самотеком поступают во вторичный отстойник через водоперепускные трубы, расположенные в районе дамбы № 4. Пробы в пункте 6.6 отбирались для оценки формирования гидрохимического состава вод, не подверженных прямому воздействию деятельности обогатительной фабрики.



Рисунок 1.8 – Карта-схема участка 6 (АНОФ-2)

Отбор проб природных и сточных осуществлялся в соответствии со следующими нормативными документами: ГОСТ 17.1.5.05–85 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков», ГОСТ 31861–2012 «ВОДА. Общие требования к отбору проб», РД 52.24.353-2012 «Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод», НВН 33-5.3.01-85 «Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод» [4 - 7].

В ходе мониторинговых исследований проводился отбор точечных проб. Количество вертикалей в створе водотоков определялось с учетом смешения вод водотоков с рудничными и сточными водами, а также с водами притоков. Учитывая ширину створа водотоков, была установлена одна вертикаль (на стрежне водотока). Количество горизонталей на вертикали определялось с учетом глубины водных объектов, так при глубине водных объектов до 5 м был установлен один горизонт у поверхности воды (на глубине 0,3 м). [8]

Место отбора рудничных и сточных вод, отводимых в водный объект, выбиралось у выпуска рудничных или сточных вод в водный объект [7]. Для анализа рудничных и сточных вод были отобраны простые (разовые) пробы.

Для отбора проб природных вод использовался батометр с корпусом из полимерного материала (фторопласта) ПЭ-1110 (рисунок 1.9). Материал используемого батометра являлся химически стойким и исключал возможность изменения состава отобранной пробы за время ее нахождения в камере батометра [9].



Рисунок 1.9 – Батометр фторопластовый для отбора проб воды

Пробы природных вод отбирались и хранились в герметичных емкостях из полиэтилена вместимостью 1 дм³, что соответствует объему представительной пробы (рисунок 1.10). Емкости для отбора проб были предварительно

подготовлены в лабораторных условиях: ополаскивались ацетоном, раствором разбавленной соляной кислоты и тщательно промывались водой, затем ополаскивались деионизированной водой и сушились в струе воздуха. Непосредственно перед отбором проб емкости были омыты отбираемой водой.



Рисунок 1.10 – Емкости для отбора и хранения проб

При подготовке отобранной пробы к хранению проводилась фильтрация, консервация, охлаждение [5]. Для определения качественного и количественного составов пробы природных вод были законсервированы в соответствии с ГОСТ 31861–2012 5 [5]. Сточные и рудничные воды консервировались в соответствии с НВН 33-5.3.01-85 (рисунок 1.11) [7].



Рисунок 1.11 – Консервирование проб азотной кислотой.

Так, для консервирования металлов использовалось подкисление образцов концентрированной азотной кислотой до $\text{pH} < 2$ (2 – 3 см³ кислоты на 1 дм³ пробы). Консервирование проб природных вод производилось с использованием дозатора вместимостью 10 см³.

Отобранные пробы были охлаждены сразу после отбора до температуры 2 - 4°С, в дальнейшем размещались и транспортировались в охлаждающих ящиках (темном месте). Для транспортирования, емкости с пробами были установлены в тару (охлаждающие ящики), обеспечивающую их сохранность в летних условиях (упаковка не влияла на состав пробы, не приводила к потерям определяемых показателей при транспортировке, защищала пробы от возможного внешнего загрязнения). Охлаждающие ящики сконструированы таким образом, что препятствуют самопроизвольному открытию пробок емкостей.

1.2.2 Анализ проб воды в полевых условиях

Согласно РД 52.24.353-2012, отобранная проба воды содержит три типа изучаемых показателей [6]:

1. консервативные, длительно сохраняющиеся (хлориды, сульфаты и т.д.);
2. неконсервативные, сохраняющиеся ограниченное время (биогенные элементы, ионы металлов);
3. нестойкие.

К нестойким показателям водных проб относятся: растворенные газы, температура, водородный показатель (pH), окислительно-восстановительный потенциал (Eh), биохимическое потребление кислорода и так далее. Их определение рекомендуется проводить на месте, непосредственно после отбора пробы [10].

В условиях антропогенной нагрузки изучение нестойких показателей играет важную роль, так как они влияют на состав воды, трансформацию и миграцию ее компонентов. В связи с этим при проведении мониторинговых исследований был

задействован многопараметровый анализатор Multi 340 I, который позволяет определять в воде значения pH, Eh, содержание растворенного кислорода, соленость, электрическую проводимость и температуру. К основным достоинствам прибора относятся компенсация температуры при измерении pH и проводимости, автоматическое переключение диапазонов при измерении проводимости и растворенного кислорода, автоматическая калибровка датчиков растворенного кислорода и проводимости, одновременный анализ трех параметров. Для определения содержания pH, Eh и растворенного кислорода в анализаторе заложен потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов. В потенциометрии гальванический элемент включает в себя два электрода: индикаторный и электрод сравнения. Определение удельной электропроводимости и солености растворов осуществлялось кондуктометрическим методом (рисунок 1.12). Результаты анализа проб представлены в приложении А.



Рисунок 1.12 – Измерение нестойких показателей водных проб (pH, Eh, t)

Кроме этого, в полевых условиях использовалась полевая ранцевая лаборатория «НКВ-Р» (рисунок 1.13), которая предназначена для практической оценки экологического состояния водных объектов путем определения показателей качества воды непосредственно на месте отбора пробы. Количественное и полуколичественное определение макрокомпонентов воды проводилось стандартными унифицированными методами визуальной колориметрии. Лаборатория "НКВ-Р" сформирована по модульному принципу, что позволило проводить измерения не только по одному показателю, но и по группе однородных показателей. Полученные результаты позволили сформировать представление о сложности состава проб, заранее проработать вопрос пробоподготовки, выбрать оборудование для проведения анализа и, в целом, повысить производительность работы в лаборатории.



Рисунок 1.13 – Полевая ранцевая лаборатория исследования "НКВ-Р"

Результаты определений, выполненных на месте (рН, Eh, T°C, удельная электропроводность), были внесены в акты отбора проб, заполненные на месте.

Проведенные исследования показали, что в фоновых водах величина рН лежит в области значений близких к нейтральным и составляет 6,9 - 7,5 единиц. В

водных объектах, находящихся в зоне влияния производственных объектов АО «Апатит», наблюдается смещение значений рН в щелочную область вследствие поступления рудничных и сточных вод [11, 12].

1.2.3 Пробоподготовка и анализ водных проб в лабораторных условиях

Количественный химический анализ природных и сточных вод проводился автором работы в аккредитованной лаборатории Моделирования экологической обстановки Горного университета. Определение содержания массовой концентрации металлов в отобранных пробах проводилось атомно-абсорбционным методом в соответствии с методикой М-02-2406-13 «Методика количественного химического анализа. Определение элементов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом» на атомно-абсорбционном спектрометре АА-7000 [13]. Достоинством данного прибора является возможность пламенной и электротермической атомизации.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) основан на измерении поглощения излучением резонансной длины волны атомным паром определяемого элемента в результате пламенной или электротермической атомизации анализируемой пробы. Содержание элементов определяется величиной интегрального аналитического сигнала и рассчитывается по предварительно установленной градуировочной зависимости. Аналитическим сигналом в ААС является оптическая плотность атомного пара на одной из резонансных линий определяемого элемента, связанная с концентрацией вещества законом Бугера-Ламберта-Бера. Атомная абсорбция отличается избирательностью, чувствительностью и экспрессностью. В настоящее время метод позволяет определить около 70 элементов. Для большинства из них возможно достижение относительно низких пределов обнаружения. Также преимуществом ААС является универсальность в отношении самых разнообразных объектов анализа, возможность применения его как для

определения следовых количеств, так и надежного и точного определения основных компонентов в образцах сложного состава [14].

В качестве средства измерения использовался атомно-абсорбционный спектрометр AA-7000 фирмы Shimadzu с пламенным и электротермическим атомизаторами и двумя системами коррекции неселективного поглощения: дейтериевой и по самообращенной линии. Метод измерений на спектрометре основан на проведении следующей последовательности действий:

- разделение отобранной пробы на две части, приготовление из них двух анализируемых растворов и параллельное приготовление раствора холостой пробы;
- регистрация выходных сигналов (атомного поглощения) холостого и каждого анализируемого растворов;
- вычисление аналитических сигналов определяемого элемента каждого анализируемого раствора как разности среднего арифметического (из двух) выходного сигнала элемента анализируемого раствора и среднего арифметического (из двух) выходного сигнала определяемого элемента холостого раствора;
- определение массовой концентрации элемента в каждом анализируемом растворе при помощи градуировочной характеристики, установленной по градуировочным растворам, приготовленным из государственного стандартного образца (ГСО);
- результатом измерений массовой концентрации каждого элемента в пробе воды является среднее арифметическое двух определений.

Для получения достоверных результатов и устранения мешающих факторов перед проведением измерений пробы были подготовлены специальным образом. Из отобранной пробы готовилось два анализируемых раствора, для этого исходную пробу тщательно перемешивали и делили на две равные части.

В случае присутствия в осадке легко окисляемых органических соединений воду обрабатывали смесью азотной и серной кислот. Каждую часть пробы тщательно перемешивали, отбирали по 100 см³ и помещали в чашки для

упаривания, добавляли по 5 см³ азотной кислоты и по 2 см³ 30 % перекиси водорода, упаривали до 15 - 20 см³. Полученные концентраты переносили в конические колбы, добавляли по 10 см³ концентрированной серной кислоты, упаривали до появления белых паров SO₂. Если растворы становились непрозрачными, то добавляли еще 10 см³ концентрированной азотной кислоты и повторяли упаривание до появления паров SO₂. Обработку азотной кислотой с упариванием повторяли до тех пор, пока растворы не становились прозрачными. После этого полученные растворы разбавляли 50 см³ дистиллированной воды и нагревали почти до кипения для растворения трудно растворимых солей. В случае необходимости отфильтровывали, фильтраты количественно переносили в мерные колбы вместимостью 100 см³ и разбавляли дистиллированной водой до метки.

В случае присутствия в осадке трудно растворимых органических соединений, каждую часть пробы отдельно обрабатывали смесью азотной и хлорной кислот. Каждую часть пробы тщательно перемешивали, отбирали по 100 см³ и помещали в конические колбы, затем добавляли по 5 см³ концентрированной азотной кислоты, упаривали до 15 - 20 см³. Затем добавляли по 10 см³ азотной и хлорной кислот и осторожно упаривали до появления плотных белых паров хлорной кислоты. В случае необходимости добавляли 10 см³ азотной кислоты для завершения разложения. Затем пробу охлаждали, разбавляли до 50 см³ дистиллированной водой и кипятили для удаления хлора и оксидов азота. При необходимости отфильтровывали, используя мембранный фильтр, фильтраты количественно переносили в мерные колбы вместимостью 100 см³ и разбавляют дистиллированной водой до метки.

Одновременно с анализируемой, готовили холостую пробу (дистиллированную воду), с которой повторяли все процедуры, применяемые в ходе пробоподготовки. Для разбавления анализируемого раствора использовался раствор азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³.

Неизвестные концентрации металлов в пробе определялись путем сравнения интенсивностей спектральных линий в спектрах пробы и стандартов.

Для этого из государственных стандартных образцов методом последовательных разбавлений в мерных колбах вместимостью 100 см³ готовились градуировочные растворы. Для разбавления применялась азотная кислота молярной концентрации 0,1 моль/дм³.

Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра AA-7000 проводилась в соответствии с руководством по эксплуатации прибора. Определение микрокомпонентов проводилось с электротермической атомизацией в печи, макрокомпонентов – с пламенной атомизацией.

После проведения пробоподготовки и приготовления градуировочных растворов с помощью автодозатора в графитовую кювету или в пламя дважды вводилась холостая проба, при этом каждый раз регистрировалось значение атомного поглощения и среднее арифметическое значение сигналов. Затем последовательно в атомизатор вводился каждый из двух приготовленных из пробы растворов также по два раза. Вычисление массовой концентрации определяемого элемента в каждом анализируемом растворе осуществлялось автоматически с помощью программного обеспечения спектрометра на основании построенных градуировочных характеристик и коэффициента, учитывающего разбавление или концентрирование исходной пробы (рисунок 1.14).

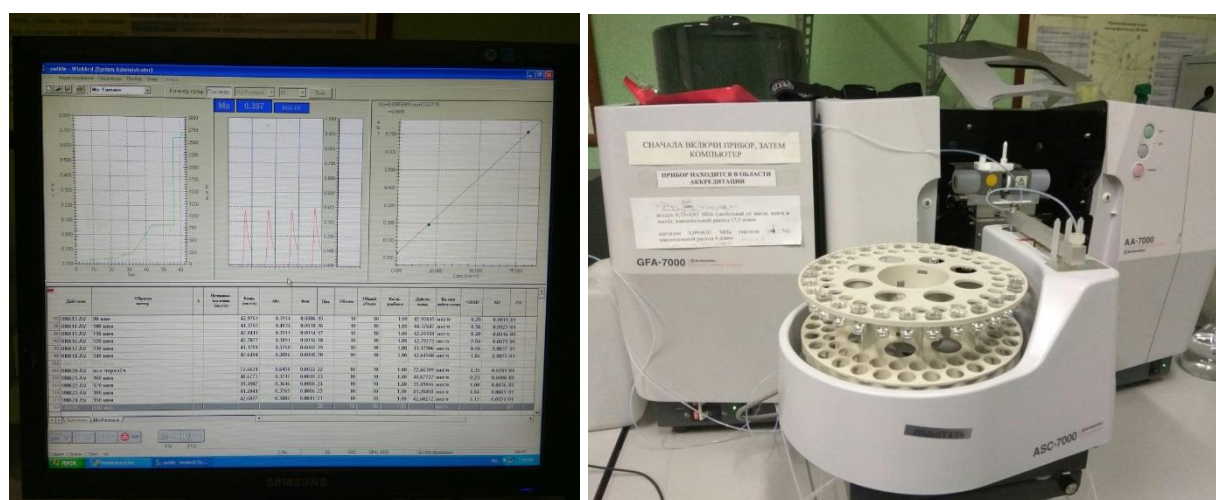


Рисунок 1.14 – Анализ отобранных проб на содержание Мо на атомно-абсорбционном спектрометре AA-7000 фирмы Shimadzu с электротермической атомизацией

Для контроля стабильности градуировочной характеристики в качестве каждой десятой пробы в серии анализировался градуировочный раствор, в котором массовая концентрация элемента находилась в рабочем диапазоне измерений в анализируемой партии проб. Результаты полученных измерений представлены в приложении А.

Из таблицы видно, что в природных и техногенномодифицированных водах не наблюдается превышений предельно допустимых концентраций (ПДК) для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (ПДК_{р.х.}), по кальцию, магнию и натрию. Незначительные превышения ПДК_{р.х.} наблюдаются по железу, они связаны со сбросом рудничных и сточных вод. Наибольшую опасность из исследуемых металлов представляет молибден.

Результаты анализа поверхностных вод вне зоны воздействия производственных объектов АО «Апатит» показали, что в фоновых водах концентрация молибдена не превышает предельно допустимую (ПДК_{р.х.}) и находится в диапазоне 0,4-0,9 ПДК_{р.х.}. В таблице 1.3 представлены результаты анализа проб воды, отобранных на фоновом участке.

Таблица 1.3 – Содержание молибдена в поверхностных водах фонового участка

Точка отбора проб	Место отбора проб	Концентрация Мо, мг/дм ³	Коэффициент контрастности $K_{Mo}^{ПДКр.х.}$
1.1	о. Малый Вудъявр	0,0009	0,9
1.2	р. Вудъяврийок (выше смещения с водами из о. Малый Вудъявр)	0,0004	0,4
1.3	р. Вудъяврийок (Ботанический сад)	0,0008	0,8

Результаты оценки качества поверхностных и подземных вод в зоне воздействия ОКР показали (таблица 1.4), что в створе, расположенном выше места сброса рудничных вод рудника на ручье Ворткеуай, содержание молибдена превышает ПДК_{р.х.} в 12 раз. Это может быть связано с тем, что верховье ручья Ворткеуай лежит под отвалами ОКР.

Основной вклад в загрязнение поверхностных вод в районе расположения ОКР вносит сброс рудничных вод с горизонтов +250 м и +320 м Кировского крыла и с горизонтов +410 м и +460 м Юкспорского крыла [15].

Концентрация молибдена изменяется в диапазоне от 12 до 130 ПДК_{р.х.} и увеличивается с ростом абсолютных отметок, обрабатываемых горизонтов. Широкий диапазон изменения содержания молибдена в рудничных водах связан с неоднородностью вещественного состава добываемой руды и вмещающих пород и, соответственно, с изменением концентраций растворимых форм молибдена в подземных водопритоках. После смешения рудничных вод с горизонта +90 м с водами ручья Ворткеуай наблюдается незначительное снижение концентрации молибдена. В створе, расположенном на реке Саамская после смешения рудничных вод с горизонтов +250 м, +320 м и +90 м, концентрация молибдена составляет 57 ПДК_{р.х.}. Гидрохимические исследования на реке Саамская показали, что снижение концентрации загрязняющих веществ происходит после впадения реки Юкспорйок и достигает 31 ПДК_{р.х.} по молибдену. Анализ проб воды, отобранной с внутренней и внешней сторон рассеивающей дамбы на озере Большой Вудъявр, свидетельствует о низкой эффективности работы очистных сооружений. Воды реки Белая на выходе из озера Большой Вудъявр характеризуются высоким уровнем содержания молибдена (22 ПДК_{р.х.}), что говорит о недостаточной способности озера к естественному самоочищению.

Таблица 1.4 – Результаты гидро- и гидрогеохимических исследований на территории участка №2

Точка отбора проб	Место отбора проб	Концентрация Мо, мг/дм ³	Коэффициент контрастности К _{Мо} ^{ПДКр.х.}
2.1	р. Ворткеуай (100 м выше сброса с горизонта +90 м)	0,012	12
2.2	Сброс горизонта +90 м	0,038	38
2.3	р. Ворткеуай (500 м ниже сброса с горизонта +90 м)	0,028	28
2.4	Сброс горизонтов +250 м; +320 м	0,098	98

Продолжение таблицы 1.4

Точка отбора проб	Место отбора проб	Концентрация Мо, мг/дм ³	Коэффициент контрастности КМоПДКр.х.
2.5	Отстойник Кировского рудника (горизонт +170 м и р. Саамская)	0,013	13
2.6	р. Саамская (500 м ниже впадения р. Ворткеуай)	0,057	57
2.7	р. Саамская (ниже сброса вод из отстойника)	0,037	37
2.8	р. Саамская (100 м ниже хлораторной – канал №2)	0,031	31
2.9a	12 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (внутренняя сторона)	0,026	26
2.9b	12 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (100 м от внешней стороны)	0,025	25
2.10a	7 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (внутренняя сторона)	0,026	26
2.10b	7 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (100 м от внешней стороны) Выпуск №4	0,025	25
2.11a	4 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (внутренняя сторона)	0,027	27
2.11b	4 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (100 м от внешней стороны)	0,025	25
2.12	Исток р. Белая	0,022	22
Е	21КС (+90)	0,038	38
Ф	18КС (+170)	0,041	41
Г	2КС (+250)	0,096	96
Ж	1КС (+320)	0,111	111
К	2ЮС (+410)	0,105	105
Л	1ЮС (+460)	0,130	130

Данные анализа природных и рудничных вод в районе расположения Расвумчоррского рудника представлены в таблице 1.5. Основной вклад в загрязнение поверхностных вод в районе расположения Расвумчоррского рудника

вносит сброс рудничных вод, концентрация молибдена в которых изменяется в диапазоне от 41 до 353 ПДК_{р.х.} и увеличивается с ростом абсолютных отметок, обрабатываемых горизонтов [16].

Таблица 1.5 – Результаты гидро- и гидрогеохимических исследований на территории участка № 3

Точка отбора проб	Место отбора проб	Концентрация Мо, мг/дм ³	Коэффициент контрастности К _{Мо} ^{ПДКр.х.}
3.1	руч. Гакмана	0,0005	0,5
3.2	Верховье р. Юкспорийок (до впадения в руч.Гакмана)	0,0012	1,2
3.3	руч. Кристальный	0,120	120,0
3.4	Выход ВТШ	0,162	162,0
3.5	Выход из тоннеля Расвумчоррского рудника (левая канава)	0,158	158,0
3.6	Выпуск Расвумчоррского рудника (после смешения)	0,050	50,0
3.7	р. Юкспорийок (до впадения в р. Саамскую)	0,025	25,0
A	5РС (+430)	0,041	41,0
B	4РС (+440)	0,081	81,0
C	10РС (+470)	0,353	353,0
D	3РС (+530)	0,100	100,0

По результатам мониторинговых исследований в верхнем течении реки Юкспорйок и ручья Гакмана значения концентраций молибдена не превышают ПДК_{р.х.}. Данные створы расположены выше промплощадки Расвумчоррского рудника, лежат вне зоны влияния производственной деятельности и характеризуют только поверхностный сток. На территории рудника можно выделить основные источники поступления молибдена в водные объекты, отличающиеся наибольшими концентрациями. К ним относятся ручей Кристальный, куда поступают воды из-под отвалов и складов забалансовой руды, и сброс шахтных вод рудника. Максимальные концентрации молибдена

зафиксированы в ручье Кристальный (120,0 ПДК_{р.х.}). После смешения сточных вод рудника с водами ручья Кристальный наблюдается снижение концентраций загрязняющих компонентов. Однако, уровень загрязнения поверхностных вод значительно превышает допустимую норму. Уровень техногенной нагрузки сохраняется по течению реки Юкспорйок, незначительное снижение можно объяснить седиментацией загрязняющих веществ.

Исследования на Восточном руднике включали анализ рудничных и природных вод, подверженных техногенной нагрузке, результаты которых приведены в таблице 1.6. Исключением являлся створ, установленный в верховье реки Вуоннемйок, принимающей склоновые стоки Восточного Расвумчорра; концентрация молибдена в ней не превышает ПДК_{р.х.}. Ручей Буровой до впадения в реку Вуоннемйок характеризуется высокими концентрациями загрязнителей, поскольку в него поступают воды из-под отвалов Центрального рудника и частично воды карьерного водоотлива. Анализ вод водопонижающих скважин и зумпфа Коашвинского карьера, как одного из основных источников загрязнения поверхностных вод, показал, что содержание молибдена варьируется в пределах 5,5-39,5 ПДК_{р.х.}. При этом максимальные концентрации загрязнителей наблюдались в зумпфе карьера.

Таблица 1.6 – Результаты гидро- и гидрогеохимических исследований на территории участка №4

Точка отбора проб	Место отбора проб	Концентрация Мо, мг/дм ³	Коэффициент контрастности К _{Мо} ^{ПДКр.х.}
4.1	Верховье р. Вуонимийок	0,0007	0,7
4.2	р. Буровой – канал №6	0,183	183,0
4.3	р.Вуонимийок – канал № 7 (после смешения)	0,051	51,0
4.4	Сброс 6ВС-2 (СКВ. 11-13, 48-51, 101-103)	0,027	27,0
4.5	Сброс 7ВС-1 (СКВ. 122, 124)	0,010	10,0
4.6	Сброс 7ВС-2 (СКВ. 121)	0,0055	5,5

Продолжение таблицы 6.1

Точка отбора проб	Место отбора проб	Концентрация Мо, мг/дм ³	Коэффициент контрастности КМоПДК _{р.х.}
4.7	Сброс 7ВС-3 (СКВ. 56-59, 62, 63, 71-77)	0,013	13,0
4.8	Зумпф Восточного рудника (Коашвинский карьер)	0,039	39,5
4.9	Канал № 3	0,0027	2,7
4.10	Сброс карьерного водоотлива карьера Ньорпакхп	0,028	28,0
4.11	Канал №11 (вход в отстойник №1 Восточного рудника)	0,035	35,0
4.12	Канал №20 (вход в отстойник №2 Восточного рудника)	0,033	33,0
4.13	Выпуск №5 (водосброс отстойника №2 Восточного рудника)	0,0280	28,0
4.14	Выпуск №8 (фильтрационные воды отстойника №2 Восточного рудника)	0,029	29,0
4.15	о.Китчепахк	0,012	12,0

К основным источникам загрязнения природных вод на данном участке также следует отнести Ньорпакхпский карьер, в рудничных водах которого концентрация молибдена достигает 28,9 ПДК_{р.х.}. Для очистки рудничных вод Восточного рудника используется система отстойников, на входе в которую концентрация молибдена составила 34,8 ПДК_{р.х.}, а на выходе достигла значения 28,0 ПДК_{р.х.}. Исходя из этого, можно сделать вывод о недостаточной эффективности работы действующей системы очистных сооружений Восточного рудника. В контрольном створе, расположенном на озере Китчепахк, концентрация молибдена в 12,9 раз превышает предельно допустимую [17].

Исследование качества сточных и природных вод в зоне воздействия хвостового хозяйства обогатительной фабрики АНОФ-3 выявило, что основную роль в загрязнении поверхностных водных объектов молибденом играют фильтрационные воды, вытекающие из-под дамбы хвостохранилища и не подвергающиеся очистке (таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Результаты гидро- и гидрогеохимических исследований на территории участка №5

Точка отбора проб	Место отбора проб	Концентрация Мо, мг/дм ³	Коэффициент контрастности $K_{Mo}^{ПДКр.х.}$
5.1	Водосборный колодец ОХХ АНОФ-3	0,023	23,0
5.2	Дренажные воды АНОФ-3	0,096	96,0
5.3	Вторичный отстойник АНОФ-3. Выпуск в р.Белая	0,032	32,0
5.4	р.Жемчужная (ниже выпуска №1 из вторичного отстойника АНОФ-3)	0,030	30,0

Установлено, что коэффициент контрастности по молибдену относительно ПДК_{р.х.} в фильтрационных водах хвостохранилища достигает 96,0. Концентрация молибдена сохраняется высокой и на выпуске производственных сточных вод после очистки и составляет 32,0 ПДК_{р.х.}.

Колоссальную нагрузку на водные экосистемы района оказывает деятельность обогатительной фабрики АНОФ-2 (таблица 1.8).

Таблица 1.8 – Результаты гидро- и гидрогеохимических исследований на территории участка №6

Точка отбора проб	Место отбора проб	Концентрация Мо, мг/дм ³	Коэффициент контрастности $K_{Mo}^{ПДКр.х.}$
6.1	Водосборный колодец ОХХ АНОФ-2	0,021	21,0
6.2	Фильтрационные воды дамбы №1	0,095	95,0
6.3	Фильтрационные воды дамбы №4	0,050	50,0
6.4	Фильтрационные воды дамбы №8	0,102	102,0
6.5	Фильтрационные воды дамбы №12	0,116	116,0
6.6	Ручей безымянный (фон)	0,0003	0,3
6.7	Канал р.Белая (выше выпуска №2)	0,015	15,0
6.8	Выпуск №2. Сейд-озеро АНОФ-2	0,050	50,0
6.9	Канал р. Белая (500 м ниже выпуска №2)	0,015	15,0

В качестве фонового объекта на данном участке был выбран ручей Безымянный, берущий начало вне зоны прямого воздействия АНОФ-2 и впадающий в реку Белая. Лабораторные исследования показали, что содержание молибдена не превышает ПДК_{р.х.} и не оказывает влияние на формирование качества сточных вод и акваторию вблизи выпуска. На выпуске производственных вод АНОФ-2 в реку Белая зафиксирован чрезвычайно высокий уровень загрязнения молибденом – 50 ПДК_{р.х.}. Весомый вклад в формирование сточных вод выпуска №2 вносят фильтрационные воды дамбы хвостохранилища, ежегодный объем которых составляет около 9 000 тыс.м³ [18]. При этом содержание в них молибдена достигает 116 ПДК_{р.х.}. В канале реки Белой отмечается снижение концентраций загрязняющих веществ за счет процессов разбавления и седиментации. В результате в контрольном створе на реке Белая наблюдалась концентрация молибдена, равная 15,0 ПДК_{р.х.}.

Содержание анионов в пробах определялось методом ионной хроматографии в соответствии с М-02-1805-09 «Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов NO²⁻, NO³⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻, PO₄³⁻, Br⁻ в пробах природной, питьевой и сточной воды методом ионообменной хроматографии» методом ионообменной хроматографии на ионообменном хроматографе фирмы LC-20 Prominence Shimadzu [19].

Пробоподготовка заключалась в фильтровании пробы через бумажный фильтр. Далее подготовленная проба вводилась в хроматограф. Результаты проведенных измерений представлены в приложении А.

В природных водах зафиксировано превышение фторидов, нитратов и нитритов [20]. В рудничных водах и сточных водах обогатительных комплексов наблюдаются незначительное превышение сульфатов, однако, в природных водах превышений не отмечено, что объясняется значительным разбавлением сбрасываемых рудничных и сточных вод. Эти проблемы хорошо изучены Институтом проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН [21 - 23].

1.3 Молибден в сточных водах предприятия АО «Апатит»

Исследования состояния водных объектов в зоне воздействия производственных объектов АО «Апатит» показали, что в настоящее время актуализируется проблема загрязнения природных вод молибденом, концентрация которого значительно превышает допустимые значения. Тем не менее, проблема распространения молибдена в водных системах Мурманской области изучена мало [23 - 25].

Проведенные мониторинговые исследования показали, что основной вклад в загрязнение природных вод вносит сброс рудничных вод, а также инфильтрация производственных сточных вод и атмосферных осадков через дно и стенки хвостохранилищ [26, 27].

Молибден – мало распространенный, жизненно необходимый, но при этом токсичный d-металл. По оценкам Виноградова среднее содержание молибдена в земной коре $1,1 \cdot 10^{-4}$ масс. %. Данные о средних содержаниях молибдена в породах различного типа, морской и речной воде, растениях и почвах приведены в таблице 1.9 [28].

Таблица 1.9 – Распределение молибдена в природе

Объект исследования	Среднее содержание молибдена, $n \cdot 10^{-4}$ % (по массе)
Земная кора	1,1
Морская и океанская вода	0,01
Речная вода	0,001
Сланцы и глины	1,2
Песчаники	0,8
Карбонатные породы	0,4
Кремнистые породы	0,3
Растения	0,2
Почвы	2,2

В условиях первичных магматических процессов молибден отличается высоким сродством к сере и значительно меньшим к кислороду. Поэтому в первичных рудах эндогенных месторождений молибден представлен

преимущественно сульфидом четырехвалентного молибдена (минерал молибденит). В зонах окисления преобладают кислородные соединения шестивалентного молибдена (молибдаты), образовавшиеся в результате окисления молибденита.

В земной коре максимальные концентрации молибдена создаются в результате гидротермальной деятельности интрузий гранитоидной магмы, что приводит к образованию основных промышленных месторождений эндогенного типа. В экзогенных условиях молибден (в форме кислородсодержащих соединений) концентрируется в осадочных породах.

В свободном виде молибден не встречается, известно около двух десятков его минералов, среди которых наиболее важные представлены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Главнейшие минералы молибдена

Минерал	Химическая формула	Содержание Мо, %
Молибденит	MoS_2	57,1 - 60
Молибдошеелит (зейригит)	Ca(W, Mo)O_4	1 - 24
Повелит	CaMoO_4	48,2
Ферримолибдит	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	37,9 - 60,2
Вульфенит	$\text{Pb}(\text{MoO}_4)_3$	27 - 46

Основной минерал молибденовых руд – молибденит, более 98% всей добычи молибдена производится из молибденитовых руд, второстепенную роль играет молибдошеелит, известный в некоторых скарновых месторождениях, и совсем незначительную – повелит, ферримолибдит и вульфенит, развивающиеся в зоне окисления. Промышленное значение имеют также молибдаты урана, широко распространенные в молибден-урановых месторождениях.

Основным источником молибдена в биотехносфере являются отходы, рудничные и сточные воды добывающей, горно-перерабатывающей, металлургической, химической и нефтехимической промышленности. Концентрация молибдена в сточных водах медеплавильных заводов составляет $0,0472 \text{ мг/дм}^3$, заводов по обработке цветных металлов – $0,057 \text{ мг/дм}^3$, в

рудничных водах – 0,1 - 8,0 мг/дм³, в сточных водах обогатительных фабрик – 25 - 40 мг/дм³.

Кроме того, на обогатительных фабриках вольфрамомолибденовой подотрасли накоплено значительное количество хвостов флотационного и флотационно-гравитационного обогащения, содержащих около 400 тыс. т молибдена. Воды, содержащиеся в пульпе, атмосферные осадки и поверхностные воды фильтруются сквозь толщу отложений хвостов, в результате чего происходит растворение молибдена и загрязнение природных вод.

Молибден – один из основных микроэлементов в питании человека и животных. В организме взрослого человека содержится всего около 9 мг молибдена. Его основная часть концентрируется в костной ткани, печени, почках, головном мозге, поджелудочной и щитовидной железах и надпочечниках. В организм поступает в основном из пищи и воды. При избыточном поступлении молибдена – в пределах 10 - 15 мг/день – проявляются клинические симптомы интоксикации. При дозах молибдена, превышающих 15 мг/сут, в организме активизируется синтез ксантиноксидазы, что приводит к накоплению в тканях мочевой кислоты, приводящее к развитию подагры. Хроническая молибденовая интоксикация провоцирует неспецифические симптомы: воспаление слизистых оболочек, пневмокониоз, потерю веса. При избыточном содержании молибдена в почве наблюдается эндемическое заболевание, "молибденовая" подагра, впервые наблюдаемая в Анкаванском районе Армении профессором В.В. Ковальским. Токсическая доза для человека составляет 5 мг; летальная – 50 мг [29]. Из продуктов получить такое количество молибдена практически невозможно. Причинами его избытка может быть злоупотребление лекарственными препаратами или повышенное содержание молибдена в воде [30].

1.3.1 Поведение молибдена в водной среде

Степень окисления молибдена колеблется от +2 до +6; наиболее устойчивы в природе соединения с высшей степенью окисления.

В поверхностные воды соединения молибдена попадают в результате выщелачивания их из экзогенных минералов, содержащих молибден. Хотя молибденит считается устойчивым сульфидом по отношению к кислым и щелочным растворителям, в природных условиях при длительном воздействии воды и кислорода воздуха Мо (IV) легко окисляется до молибдатов, многие из которых сравнительно растворимы, и молибден может интенсивно мигрировать с образованием вторичных минералов[31].

В окислительной обстановке при доступе свободного кислорода молибден выщелачивается из молибденита. Механизмы выщелачивания, приводящие к увеличению его концентрации в водах (окисление, гидролиз и щелочное растворение), описываются уравнениями реакций[32]:



Гидрохимия Мо зависит от форм нахождения его в растворах при определенных значениях Eh-pH, диаграмма существования различных форм молибдена в зависимости от Eh и pH представлена на рисунке 1.15. Диаграмма позволяет в общих чертах предсказать формы нахождения молибдена [33].

Миграция молибдена в подземных водах осуществляется в шестивалентной форме. Основным состоянием молибдена в кислородсодержащих подземных водах при pH > 2 являются соединения молибденовой кислоты H_2MoO_4^0 , HMoO_4^- , MoO_4^- . В природных водах большая часть молибдена находится в растворенном состоянии, так как оксаанионы (HMoO_4^- и MoO_4^{2-}) обладают слабым сродством к твердой поверхности. При связывании же молибдена в комплексы с гуминовыми веществами, в частности с фульвокислотами, также не следует ожидать его перехода во взвешенное состояние, поскольку фульвокислоты, с одной стороны,

способствуют стабилизации металлов в растворенном состоянии, а с другой – сами слабо сорбируются взвешенными веществами [34].

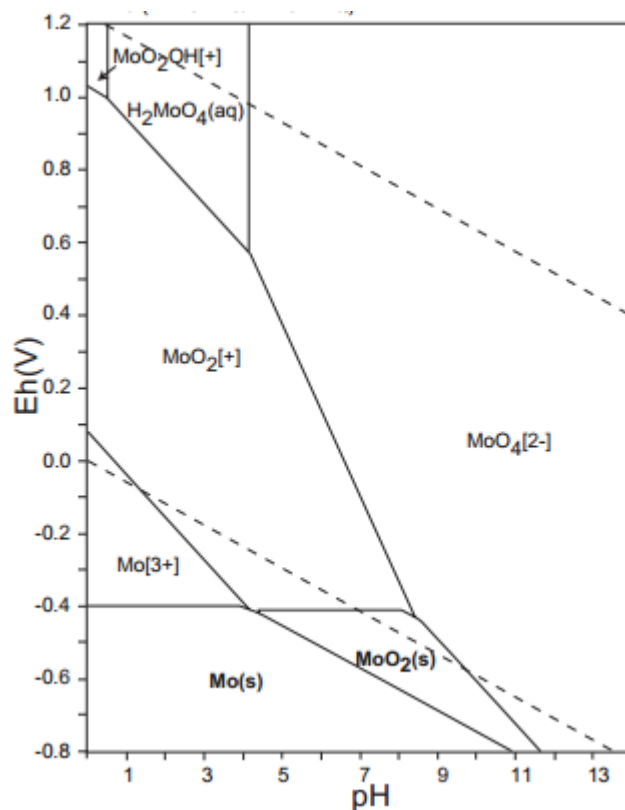


Рисунок 1.15 – Диаграмма существования различных форм молибдена в зависимости от Eh и pH (диаграмма Пурбе)

Химические особенности молибдена определяют, во-первых, высокую растворимость оксидов молибдена и молибденовой кислоты ($S_{\text{MoO}_3}^{20^\circ} = 2 \text{ г/л}$, $S_{\text{H}_2\text{MoO}_4}^{25^\circ} = 2,6 \text{ г/л}$); соединений молибдена с натрием ($S_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}^{15^\circ} = 647 \text{ г/л}$), во-вторых, диссоциацию молибденовой кислоты ($K^{25^\circ} = 1,6 \cdot 10^{-2}$) [32].

Эти свойства определяют значительную миграционную способность молибдена и возможность его накопления в природных водах в большом Eh - pH диапазоне при значительных вариациях химического состава подземных вод. В связи с высокой растворимостью молибдатов натрия натриевый состав вод всегда более благоприятен для накопления молибдена в этих водах. Необходимо подчеркнуть, что высокие концентрации кальция в воде не являются

существенным препятствием для водной миграции молибдена, так как молибдаты кальция имеют достаточно высокую растворимость [35].

Концентрация молибдена в незагрязненных пресных поверхностных водах обычно низкая [36, 37]. В речных водах она составляет в среднем около 0,5 мкг/дм³, а в морских и океанических – не превышает 10,0 мкг/дм³ [38, 39]. В таблице 1.11 приведены данные о содержании Мо в поверхностных водных объектах мира.

Таблица 1.11 – Содержание молибдена в поверхностных водных объектах

Водные объекты	C_{Mo} , мкг/дм ³	Литературные источники
Реки		
Реки бассейна Черного и Азовского морей	2,0 - 2,5	[40]
Волга (РФ)	н.о. - 3,0	[40 - 42]
Дон (РФ)	3,0 - 6,0	[41]
Терек (РФ, Грузия)	н.о. - 8,0	[40, 41]
Днестр (Украина)	н.о. - 3,0	[40, 41, 43]
Реки юга Вологодской области (РФ)	1,0 - 910	[40, 41]
Амударья (республики Средней Азии)	2,5 - 3,2	[44]
Реки Латвии	0,1 - 10,0	[45]
Реки Китая	5,0 - 14,4	[46]
В том числе Нвер в северо-восточной части	490 - 1708	[47]
Реки западной части Финляндии	0,25 - 0,37	[48]
Реки Франции	0,05 - 2,15	[49]
Реки и водотоки Великобритании	0,05 - 230	[50]
Миссисипи (США)	1,11 - 1,92	[51, 52]
Речные и озерные воды Канады	0,1 - 500	[53]
Речные и озерные воды Японии	0,2 - 6,0	[54]
Реки Индии	0,22 - 8,63	[55]
Поверхностные воды Донбасса вблизи угледобывающих предприятий (Украина)	301 - 505	[41]
Озера		
Байкал (РФ)	0,6 - 1,0	[56, 57]
Имандра (РФ)	1,23 - 5,58	[42]
Грейфен (Швейцария)	0,31 - 0,48	[58]
Бива (Япония)	0,33	[59]
Павин и его притоки (Франция)	0,27 - 1,15	[60]
Великие озера (Канада)	0,15 - 2,8	[61]
Балатон (Венгрия)	н.о. - 3,26	[62]

Продолжение таблицы 1.11

Водные объекты	C_{Mo} , мкг/дм ³	Литературные источники
Водохранилища		
Веселовское (РФ)	1,2 - 3,8	[63]
Куйбышевское (РФ)	0,7 - 3,2	[42]
Старо-Бешевское (РФ)	2,9 - 30,9	[63]
Отказненское (РФ)	н.о. - 8,9	[64]
Водохранилища бассейна р. Волги (РФ)	0,23 - 0,68	[42]
Киевское (Украина)	12,0	[65]
Эстуарии и заливы		
Эстуарии Индии	0,09 - 10,77	[66]
Бенгальский залив (Бангладеш)	10,0 - 12,0	[67]
Эстуарии США	0,24 - 11,51	[68]

Наиболее высокие содержания молибдена, обнаруживаемые в подземных водах молибденсодержащих месторождений, составляют $n - n \cdot 10$ мкг/дм³, при этом максимальные содержания приурочены к околонеутральным и слабощелочным водам [69]. В данном случае геохимический тип подземных вод не имеет существенного значения, так как молибдаты наиболее распространенных в подземных водах месторождений катионов кальция и железа имеют относительно хорошую растворимость (только в ряде случаев содержания молибдена в подземных водах уменьшаются с ростом концентраций кальция). Фоновые содержания молибдена в грунтовых подземных водах составляют $n - n \cdot 10$ мкг/дм³. Эти содержания увеличиваются от маломинерализованных вод гидрокарбонатно-кальциевого состава влажных районов гумидной зоны ($0, n - n$ мкг/дм³) к гидрокарбонатно-натриевым минерализованным водам засушливых регионов ($n - 10$ мкг/дм³). Содержания молибдена в последних увеличиваются с ростом их минерализации. В связи с этим вне месторождений происходит накопление молибдена в водах содовых озер засушливых регионов. Содержание молибдена в таких водах достигает $n - 100$ мкг/дм³. Причина такого накопления — высокая растворимость Na_2MoO_4 .

Изучение геохимии вод молибденовых месторождений показало, что содержание молибдена в таких водах скорее зависит не от химического состава

этих вод, а от интенсивности сорбционного осаждения молибдена гипергенными новообразованиями и степени гидродинамичности среды. Молибден сорбционно соосаждается со многими гипергенными новообразованиями и особенно с гидроксидами железа. Вследствие анионной (при $\text{pH} > 2 - 3$) формы миграции кислотно-щелочной диапазон сорбционного осаждения молибдена гидроксидами железа приурочен к кислым средам. Гидроксиды железа прочно связывают молибдат-ион и удаляют значительную его часть из подземных вод. В зонах окисления молибденовых месторождений может удерживаться более половины окисленного молибдена. Поэтому кислые воды сульфидных месторождений обычно не содержат высоких концентраций молибдена; а все максимальные концентрации молибдена ($\text{п} \cdot 1000 \text{ мкг/дм}^3$) известны в околонеutralных и щелочных водах. Из таких вод молибден осаждается только вследствие сорбционных соосаждений молибдат-анионов с карбонатами кальция и именно в этом заключается причина наблюдающегося в ряде случаев отрицательного влияния кальция на миграцию молибдена.

Сорбционные процессы приводят к тому, что концентрации молибдена в ореольных водах имеют порядка $\text{п} - \text{п} 10 \text{ мкг/дм}^3$. При этом в ореольных подземных водах гумидной зоны молибдена содержится меньше. Этому способствует более высокая интенсивность водообмена в гидрогеологических структурах, а также осаждение молибдена гидроксидами железа (при $\text{pH} < 7$).

В подземных водах месторождений засушливых регионов содержания молибдена максимальны. Причины этого в меньшей подвижности подземных вод, в широком распространении в районах месторождений щелочных вод натриевого состава, приводящих к более интенсивному разложению молибденита, удержанию молибдена водной фазы от соосаждений гидроксидами железа. Высокие концентрации натрия в этих водах способствуют накоплению молибдена в водах при увеличении их минерализации.

Таким образом, засушливые регионы оказываются более благоприятными для водной миграции молибдена и соответственно для формирования его водных ореолов рассеяния.

1.3.2 Источник поступления молибдена в рудничные и сточные воды

Проведение дальнейших мониторинговых исследований было необходимо для выявления сторонних или внутренних источников молибденсодержащих соединений в рудничных водах и сточных водах обогатительного комплекса, оценки поведения их соединений в техногенномодифицированных и природных водах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установление причин обнаружения столь высоких содержаний молибдена в рудничных водах и сточных водах хвостового хозяйства.
2. Оценка объемов поступления молибдена и его распределения в рудничных водах.
3. Изучение форм нахождения молибдена в рудничных водах и особенностей его выщелачивания из горных пород.
4. Определение закономерностей техногенной и водной миграции молибдена в водных экосистемах.

Как уже отмечалось, повышенное содержание молибдена в водных объектах наблюдается только в зоне воздействия производственных объектов АО «Апатит» и отсутствует в фоновых районах. Следовательно, загрязнение природных вод молибденом носит антропогенный характер и связано с особенностью строения Хибинского горного массива и технологической деятельностью предприятия [70]. При этом значительные содержания молибдена в рудничных и сточных водах являются нетипичными для района расположения предприятия, специализирующегося на добыче и переработке апатит-нефелиновых руд, где молибден не является сопутствующим компонентом этих руд и не относится к обязательным контролируемым показателям качества сырья.

Для решения поставленных задач был проведен анализ имеющихся данных по строению Хибинского горного массива. Хибинский щелочной массив представляет собой одну из сложных многофазных интрузий. Он расположен на контакте протерозойских пород свиты Имандра-Варзуга и архерейского

гнейсового комплекса. Возраст Хибинской интрузии – карбоновый. Особенностью Хибинского горного массива является кольцевое строение, также характерное для других щелочных массивов. Комплексы пород, слагающие массив, образуют как бы вложенные друг в друга дуги, открытые к востоку, что объясняется внедрением магмы вдоль чередующихся кольцевых и конических разломов. Последовательность возникновения комплексов пород отражена на геологической карте, на которой по направлению от периферии массива к его центральной части располагаются все более молодые породы (рисунок 1.16) [71].

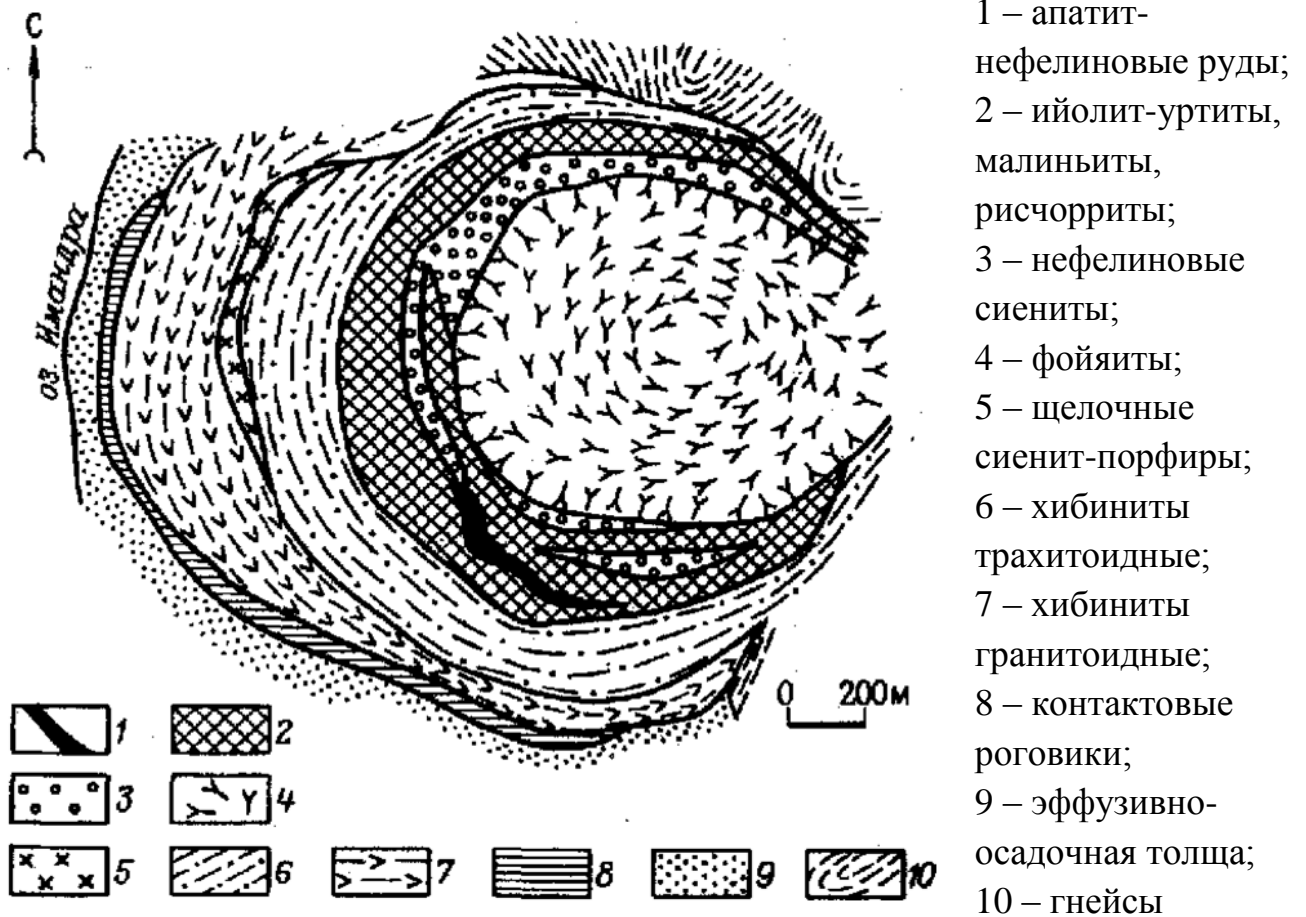


Рисунок 1.16 – Схематическая геологическая карта Хибинского массива

Залежи апатит-нефелиновых руд пространственно связаны с интрузией ийолит-уртитовых (нефелин-эгириновых) пород, прослеживающихся на расстоянии более 70 км. Интрузия залегает между грубозернистыми (хибинитами)

и среднезернистыми (рисчорритами) нефелиновыми сиенитами. В висячем боку рудных тел располагаются апатит-нефелиновые руды, содержащие 60 - 80% апатита. В лежащем боку – бедные апатит-нефелиновые руды с содержанием апатита 40 - 45 %. Апатит-нефелиновые руды пространственно и генетически связаны с комплексом щелочных пород, внедрение которых постепенно смещалось от периферии к центру. На заключительных стадиях глубинной магматической дифференциации возник остаточный ийолит-уртитовый расплав, обогащенный фосфором. Этот расплав был выжат в полость, раскрывшуюся в коническом разломе между хибинитами и рисчорритами [71].

В центральной части массива расположен комплекс фойяитов, который занимает почти одну треть всего массива. По минеральному составу фойяиты состоят из калиево-натриевого полевого шпата (50 - 80 %), нефелина; из цветных минералов можно отметить щелочной амфибол, эгирин, биотит, сфен, апатит и другие. За ними расположен комплекс среднезернистых нефелиновых сиенитов, которые по минеральному составу занимают промежуточное положение между хибинитами и фойяитами. Эти породы содержат полевой шпат (50 - 60 %), нефелин (30 - 40 %), эгирин и щелочной амфибол (10 - 20 %) [71, 72].

Третий комплекс – ийолит-уртитов слагает мощную коническую интрузию, преимущественно внутри рисчорритов. Характерной отличительной чертой ийолит-уртитов является повышенное содержание кремнезема. Ийолит-уртиты – мелко-, средне- и реже крупнозернистые породы серо-зеленого цвета, состоящие из нефелина (до 95 %) и эгирин-авгита (до 40 %), с включениями апатита и пироксена [71, 72].

За зоной апатит-нефелиновых руд следует пояс своеобразных разломов позднего времени – комплекс хибинитов (крупнозернистая разновидность нефелинового сиенита), который образует неполное внешнее кольцо Хибинского массива, пространственно приуроченное к его периферийным частям. С ним связана характерная кристаллизация с обогащением цеолитами, плавиковым шпатом, жильными образованиями – вторичного альбита, циркона,

образовавшегося при разрушении эвдиалитовых минералов и т.д. К этой дуге приурочены и молибденовые оруднения в виде молибденита [71, 72].

Молибденит MoS_2 распространен в Хибинском горном массиве достаточно широко. Условия нахождения молибденита детально охарактеризованы А.Н. Лабунцовым, которым в 1927 г. было открыто молибденитовое месторождение Тахтарвумчорр. Оно расположено на восточном отроге г. Тахтарвумчорр, лежащем между ее 1-м и 2-м северо-восточными цирками, примерно в 350 м по вертикали над оз. Малый Вудъявр. К альбититовым и пегматитовым жилам приурочено молибденитовое оруднение [74].

Другой тип молибденового рудопроявления связан с зонами пирротиновой вкрапленности в измененных среднезернистых эгириновых нефелиновых сиенитах, фойяитах заключенных среди них ксенолитах ороговикованных вмещающих пород (гора Кукисвумчорр), где молибденит также приурочен к альбитизированным участкам пегматитов, гнездам и жилкам альбититов [75].

Кроме альбит-пирротиновых жил в зоне контакта, описанных А.Н. Лабунцовым, молибденит был обнаружен в фенитах на северном склоне горы Валепак, где наблюдался в виде крупных розочек (до 0,5 см в диаметре) в плотном альбите [75].

В пегматитах из алатит-нефелиновых пород и мельтейгит-уртитов на месторождениях Расвумчорр и Кукисвумчорр минерал присутствует в незначительных количествах. В роговиках, расположенных на контактах между трахитоидными хибинитами с ричорритами и ричорритами с фойяитами, а также в биотит-полевошлатовых пегматитах этот минерал образует розетковидные обособления (до 1 см в диаметре) в ассоциации с ильменитом, халькопиритом, шпинелью [73 - 75].

Наиболее высокие содержания молибдена в породах Хибинского массива связаны, прежде всего, с окислением и гидролизом молибденита (MoS_2) при вскрытии карьерами и рудниками глубоких горизонтов. При ведении горных работ происходит нарушение естественного состояния горного массива, выход на поверхность молибденита и его измельчение. В окислительной обстановке при

доступе свободного кислорода молибден выщелачивается из молибденита. Механизмы выщелачивания, приводящие к увеличению его концентрации в водах, описаны выше. Следует отметить, что химический состав вод (это в основном воды гидрокарбонатно-натриевые с повышенным содержанием кремния) Хибинского горного массива способствует процессам окисления молибденита и переходу молибдена в растворенную подвижную форму [76].

Следующая стадия исследований заключалась в анализе пульпы и складированных отходов обогащения апатит-нефелиновых руд для выявления источников поступления молибдена в фильтрационные воды хвостохранилища.

Определение валового содержания молибдена в складированных хвостах обогащения проводилось атомно-абсорбционным методом на атомно-абсорбционном спектрометре АА-7000. Образцы растворяли в смеси фтористоводородной, азотной и хлорной кислот в системе микроволнового разложения Multiwave 3000. Результаты проведенного анализа показали, что содержание молибдена в хвостах составляет менее чем $1 \cdot 10^{-4}$ масс. %, что соответствует кларковым значениям. Из чего можно сделать вывод, что повышенное содержание молибдена в фильтрационных водах хвостохранилищ не связано с процессами его выщелачивания из отходов обогащения.

Хвостохранилища АНОФ-2 и АНОФ-3 образованы насыпными первичными дамбами и дамбами обвалования. Для их строительства использовалась вскрышная порода обрабатываемых месторождений, поэтому на следующем этапе были отобраны и проанализированы образцы первичных дамб хвостохранилищ. Результаты проведенного анализа показали содержание молибдена в них в десятки раз превышающее кларковые значения [77].

Процесс фильтрации атмосферных и сточных вод через дамбы хвостохранилища обеспечивает длительный контакт горных пород с водной средой. В результате происходит переход молибдена в растворимую форму. Следовательно, основным источником загрязнения молибденом природных вод в зоне расположения хвостохранилищ АНОФ-2 и АНОФ-3 являются насыпные дамбы хвостохранилищ [18, 27, 77]. Это подтверждается и данными

мониторинговых исследований: концентрации молибдена в водосборных колодцах хвостохранилищ (21 - 23 ПДК_{р.х.}), ниже чем в фильтрационных водах, вытекающих из-под дамб (50 - 116 ПДК_{р.х.}).

В результате проведения мониторинговых исследований водных объектов в зоне воздействия производственных объектов АО «Апатит» установлено, что основной вклад в загрязнение природных вод вносит сброс многотоннажных рудничных вод (коэффициент контрастности $K_{Mo}^{ПДКр.х.} = 12 - 353$). Увеличение концентрации молибдена происходит с ростом абсолютных отметок разрабатываемых горизонтов, что может быть связано с условиями пространственного залегания молибденита. Кроме того, выявлена прямо пропорциональная связь между содержанием молибдена в рудничных водах и концентрациями катионов натрия, а также значениями pH [78, 79]. В настоящее время наибольшую техногенную нагрузку испытывают озеро Большой Вудъявр и река Белая (коэффициент контрастности $K_{Mo}^{ПДКр.х.} = 22 - 27$) [30].

Выводы к первой главе

1. Результаты гидрохимического мониторинга в зоне воздействия производственных объектов АО «Апатит» показали значительные превышения предельно-допустимой концентрации по молибдену в водах, имеющих рыбохозяйственное значение.

2. Проведенные полевые и лабораторные исследования позволили выделить основной источник повышенных концентраций ионов молибдена – сброс рудничных вод Кировского, Расвумчоррского и Восточного рудников.

3. Поступление молибдена в рудничные воды обусловлено растворением молибденита вследствие специфических кислотно-щелочных, окислительно-восстановительных и гидрологических условий, создающихся при вскрытии месторождений.

ГЛАВА 2 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ РУДНИЧНЫХ ВОД

В результате проведенного комплексного мониторинга водных объектов, находящихся в зоне воздействия производственных объектов АО «Апатит», было доказано, что для снижения техногенной нагрузки на поверхностные и подземные воды исследуемого района необходимо в первую очередь снизить содержание молибдена в сбрасываемых рудничных водах предприятия, концентрация которого достигает 353 ПДК_{р.х.}.

Как известно, выбор оптимального метода очистки определяется рядом факторов, к которым относятся концентрация и форма нахождения загрязняющего компонента в воде, состав, количество сточных вод, возможность и экономическая целесообразность извлечения примесей, требования к качеству очищенной воды и т.д.

К основным методам очистки сточных вод от ионов молибдена относятся обратный осмос и ультрафильтрация, электродиализ, а также реагентные методы, сорбция и ионный обмен [80 - 83].

Обратный осмос и ультрафильтрация – это процессы фильтрования растворов через полупроницаемые мембраны, избирательно пропускающие растворитель и полностью или частично задерживающие молекулы растворенных в нем веществ под давлением, превышающим осмотическое. В основе этих способов лежит явление осмоса – самопроизвольного перехода растворителя (воды) в раствор через полупроницаемую мембрану. От обычной фильтрации такие процессы отличаются отделением частиц меньших размеров. Давление, необходимое для проведения процесса обратного осмоса (6 - 10 МПа) значительно больше, чем для процесса ультрафильтрации (0,1 - 0,5 МПа). Кроме того, при обратном осмосе и ультрафильтрации образуются два раствора, один из которых обогащен растворенным веществом. Механизм обратного осмоса состоит в том, что мембраны собирают воду, которая в поверхностном слое не обладает растворяющей способностью. Через поры мембраны проходит только чистая

вода, несмотря на то, что размер многих ионов загрязнителей меньше, чем размер молекул воды. Это объясняется явлением адсорбции молекул воды у поверхности мембраны. При ультрафильтрации растворенные вещества задерживаются на мембране, потому что размер их молекул оказывается больше размера пор, или создается большее трение молекул о стенки пор мембраны. Эффективность процесса зависит от свойств мембран, которые должны обладать высокой селективностью, большой проницаемостью, устойчивостью к действию среды, постоянством характеристик в процессе эксплуатации, достаточной механической прочностью и низкой стоимостью [84, 85].

Несмотря на высокую эффективность процесса очистки с использованием осмотических мембран, применение этого метода связано с рядом неудобств. Во-первых, установки обратного осмоса имеют высокую себестоимость и требуют большого расхода электроэнергии. Кроме того, к минусам обратного осмоса относится необходимость тщательной водоподготовки. Поэтому применение данного метода является нецелесообразным для очистки многотоннажных рудничных вод с многокомпонентным составом.

Электродиализ – это процесс переноса ионов через мембрану под действием приложенного к ней электрического поля. Для очистки сточных вод методом электродиализа используют электрохимически активные ионитовые мембраны. Метод электродиализа можно использовать как для удаления малоцентрированных минеральных солей (в том числе и солей тяжелых металлов), так и для переработки высококонцентрированных сточных вод (отработанных технологических растворов). Процесс удаления солей из сточных вод осуществляется в многокамерных аппаратах (электродиализаторах), в которых плоские мембраны расположены параллельно. Из камер очищенной воды (диализата) и рассольных камер отдельно отводят очищенную воду и рассол, концентрация которого ограничивается условиями кристаллизации. Очистка будет происходить при обязательном условии преодоления действия диализа. Работа электродиализных установок усложняется явлением концентрационной

поляризации, при которой содержание ионов вблизи мембран в диализных камерах резко снижается, иногда до нуля [86].

Электродиализ имеет существенный недостаток, который заключается в необходимости предварительной очистки сточных вод от взвешенных и коллоидных частиц, засоряющих ионитовые диафрагмы. В некоторых случаях необходимо также удаление солей жесткости. Кроме того электродиализ малоселективен и требует большого расхода электроэнергии, как и в случае использования обратного осмоса. В виду многотоннажности и многокомпонентности состава рудничных вод АО «Апатит», их очистка от молибдена с применением электродиализа не представляется возможной.

Реагентные методы очистки сточных вод от молибдена основаны на переводе молибдена в нерастворимую форму и последующем его удалении из раствора. Их недостатком является, прежде всего, низкая степень извлечения молибдена из разбавленных растворов [28, 87 - 93]. Кроме того, значительный расход и высокая стоимость используемых реагентов, громоздкость оборудования делают невозможным их использование для очистки рассматриваемых рудничных вод АО «Апатит» от молибдена до нормативных показателей.

Проведение литературного и патентного анализов показало, что сорбционные и ионообменные методы очистки от молибдена в настоящее время получили наибольшее распространение, так как их применение отличается экологической и экономической эффективностью [94 - 104]. Тем не менее, учитывая особую специфику формирования стоков горных предприятий (многокомпонентность, многотоннажность, неравномерность притока), существующие технологические схемы очистки, базирующиеся на сорбционных и ионообменных методах, требуют существенной доработки и проведения дополнительных полевых и лабораторных исследований.

Таким образом, поиск и изучение сорбентов на основе природных материалов и отходов производства, способных обеспечить повышение эффективности очистки рудничных вод АО «Апатит», является актуальной проблемой.

2.1 Классификация природных минеральных сорбентов

В настоящее время на территории Мурманской области широко распространенными и наиболее перспективными для изучения являются природные минеральные сорбенты.

Под природными минеральными сорбентами понимают горные породы и минералы, обладающие высокими адсорбционными и (или) ионообменными свойствами [105]. К ним относятся природные цеолитовые породы, опоки, смешанные цеолитсодержащие кремнистые породы, палыгорскитовые и бентонитовые глины, вермикулиты, шунгитсодержащие породы, глаукониты и др. Природные минеральные сорбенты являются полиминеральными системами и различаются составами, структурными характеристиками слагающих их минералов и проявлением адсорбционных свойств.

В настоящее время Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) официально принята классификация твердых пористых тел, в основу которой положен размер пор [106]. Согласно этой классификации, природные сорбенты подразделяются на:

- микропористые с размером пор $< 20 \text{ \AA}$;
- мезопористые с размером пор (от 20 - 500 \AA);
- макропористые с размером пор ($> 500 \text{ \AA}$).

Размеры микропор природных сорбентов соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, поэтому систему микропористый адсорбент + адсорбат можно рассматривать как однофазную. Адсорбция в микропорах протекает по механизму объемного заполнения пор. Мезопоры сорбентов обладают развитой удельной поверхностью, на которой последовательно протекает вначале мономолекулярная, а затем полимолекулярная адсорбция, завершаемая заполнением пор по механизму капиллярной конденсации. Величиной адсорбции наиболее крупной разновидности пор сорбентов - макропор обычно пренебрегают. Макропоры являются транспортной артерией для доставки адсорбата в микро- и мезопоры сорбента.

Общий характер структуры природных сорбентов определяется размерно-геометрическими факторами. Здесь выделяются регулярные пористые структуры с правильно чередующимися в объеме тела элементами в виде отдельных пор или полостей и соединяющих их каналов, а также связанных между собой ансамблей пор из конечного числа элементов; структуры стохастического типа, в которых размеры пор или их ансамблей, взаимное расположение и связь пор случайны. Для нерегулярной стохастической структуры характерен набор всевозможных пор, отличающихся, кроме размеров, также формой, ориентацией и локализацией в пространстве, типом связности. Поры сорбентов, в свою очередь, подразделяются на следующие модели [105]:

- глобулярная модель;
- модель пор между круглыми дисками;
- модель пор между многогранниками;
- модель с щелевидными порами;
- модель пор между круглыми стержнями;
- модель цилиндрических капилляров;
- модель бутылкообразных пор.

По строению и характеру проявления сорбционных свойств природные сорбенты подразделяются на кристаллические и аморфные (таблица 2.1) [105].

Таблица 2.1 – Классификация природных сорбентов по кристаллоструктурному состоянию и характеру сорбции

Группы	Подгруппы	Характер преобладающей адсорбции	Основной тип пористости	Вид сырья
Кристаллические	Каркасные цеолитового типа	Молекулярная адсорбция, катионный обмен	Микропористые	Цеолит
	Слоистые и ленточно-слоистые разбухающие глинистого типа	Катионный обмен, в меньшей степени молекулярная адсорбция	Микро- и мезопористые	Бентонитовые и палыгорскитовые глины
	Слоистые неразбухающие глинистого типа	Катионный обмен	Макро- и микропористые	Глаукониты, вермикулиты

Продолжение таблицы 2.1

Группы	Подгруппы	Характер преобладающей адсорбции	Основной тип пористости	Вид сырья
Аморфные	Силикатные опалового типа	Молекулярная адсорбция	Мезо- и макропористые, реже микропористые	Диатомиты, трепелы, опоки

К кристаллическим сорбентам относятся цеолитовые породы, бентонитовые и палыгорскитовые глины, глаукониты и вермикулиты. Цеолитовые породы имеют жесткую каркасную структуру, глины - слоистую и ленточно-слоистую разбухающуюся структуру. К группе аморфных сорбентов с гелево-пористой структурой отнесены кремнистые породы: диатомиты, трепелы, опоки. Форма частиц и пор в пористых твердых телах представлена в таблице 2.2 [107].

Таблица 2.2 – Форма частиц и пор в пористых твердых телах

Тип структуры	Форма частиц или пор	Системы
Корпускулярная	Сферические или овальные частицы	Сажи, силикагели, алюмосиликагели, аэросилы, почти все свежеполученные гели и аэрогели аморфного строения, песок
	Пластинки, слои	Каолинит, диккит, тальк, слюда, монтмориллонит, вермикулит, графит, активированные угли, сажи, гидроксид магния, оксид магния, оксид железа, йодистое серебро, оксид молибдена
	Иглы, волокна	Гидроксид и оксид железа, оксид вольфрама, гидроксид меди, гель оксида ванадия, оксид циркония, бемит и псевдобемит, аттапульгит, волокнистый углерод, бумага, фильтры, пряжа, волокнистые полимеры
	Веретена	Оксид меди, оксид железа, сульфат бария, гидроксид цинка
	Трубки	Энделлит, галлуазит, хризотиласбест, палыгорскит, сепиолит
	Многогранники	Карбонизованные угли, скелетные катализаторы, цеолиты, оксид магния, оксид железа, оксид циркония, напыленные пленки металлов, кристаллические частицы различного происхождения
Губчатая	Каналы, многогорлые бутылкообразные поры	Пористые стекла, активированные угли, скелетные катализаторы, целлюлозные фильтры, пленки анодного оксида алюминия, вспененные и пористые материалы из металлов, керамики, полимеров

Весьма доступными и эффективными природными сорбентами в настоящее время являются глинистые породы, широко распространенные в верхней части земной коры [108]. Сорбционная способность глинистых пород, в свою очередь, зависит от вида и свойств, входящих в их состав глинистых минералов [109].

В случае если природные сорбенты имеют высокие качественные характеристики, их без обогащения и (или) какой-либо переработки можно использовать как готовый продукт.

Природные сорбенты среднего или низкого качества имеют более сложную систему подготовки к использованию, включающую различные методы активации и модифицирования, улучшающие их сорбционные свойства. Существует ряд эффективных методов химического и физического модифицирования поверхности и регулирования пористости сорбентов. Физические способы активации сорбентов сводятся к обработке образцов в мельницах, воздействию вакуума (вакуумная сушка), высокого давления и температуры (гидротермальная обработка), ультразвуковых колебаний, радиации и тока высокой частоты [105].

Химические способы активации сорбентов заключаются в воздействии на образцы химических реагентов. В зависимости от химического реагента различают кислотную, щелочную, солевую и комбинированную активацию. В качестве реагентов обычно используют:

- минеральные кислоты - серная, соляная, фосфорная;
- органические кислоты - щавелевая, уксусная;
- щелочи - едкий натр, едкий калий, углекислый натрий, и др.;
- легкорастворимые в воде соли;
- труднорастворимые в воде соли, например, углекислый кальций;
- органические вещества - амины, амиды;
- водорастворимые полимерные вещества.

Адсорбционные и другие свойства природных сорбентов и оптимальные условия их активации определяются на основе комплекса физико-химических и адсорбционно-структурных свойств.

2.2 Исследование сорбционных свойств природных материалов по отношению к молибдену

На первом этапе исследований была детально изучена минерально-сырьевая база Кольского полуострова. Полученные результаты позволили установить группу горных пород и минералов, обладающих высокими сорбционными и (или) ионообменными свойствами, которые потенциально могут быть использованы для очистки рудничных вод АО «Апатит» от молибдена. К числу наиболее распространенных сорбентов Кольского полуострова были отнесены глинистые породы.

Постановка серии лабораторных экспериментов по оценке возможности использования природных сорбентов в процессе очистки сточных вод АО «Апатит» от исследуемых загрязнителей осуществлялась в аккредитованной лаборатории Моделирования экологической обстановки Центра коллективного пользования Горного университета.

Оценка сорбционной способности минеральных сорбентов по отношению к молибдену проводилась на модельных растворах в статических условиях. Стоит отметить, что в процессе приготовления модельных растворов учитывались значения рН рудничных вод производственных объектов АО «Апатит», которые по данным мониторинговых исследований смещены в щелочную область.

С целью реализации эксперимента в условиях, максимально приближенных к реальным, была установлена форма нахождения молибдена в рудничных водах по данным диаграмм состояния Пурбе [33].

Как видно из Eh-pH диаграммы состояния молибдена (рисунок 1.15), в окислительной обстановке в щелочной области, элемент преимущественно находится в форме молибдат-иона MoO_4^{2-} . Для подтверждения вышесказанного, в лабораторных условиях на природных и рудничных водах производственных объектов АО «Апатит» была проведена качественная реакция на молибдат-ион. Суть реакции заключалась в том, что ионы MoO_4^{2-} в присутствии PO_4^{2-} - ионов в кислой среде образуют соли молибденовой кислоты, которая после

восстановления аскорбиновой кислотой окрашивает раствор в синий цвет (происходит образование молибденовой сини) [110]. Проведенная качественная реакция дала положительный результат, что подтвердило предположение о том, что молибдат-ион является преобладающей формой нахождения молибдена в природных водах и рудничных водах производственных объектов АО «Апатит».

Для приготовления модельного раствора молибдена был использован аммоний молибденовокислый химически чистый $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [111] - бесцветные кристаллы, подвергающиеся полному гидролизу в водных растворах. Уравнение диссоциации:



Исходный раствор с концентрацией молибдена $C_{\text{Mo}} = 1 \text{ г/дм}^3$ готовился путем растворения навески аммония молибденовокислого. Далее из исходного раствора методом последовательных разбавлений готовился модельный раствор с концентрацией молибдена $C_{\text{Mo}} = 100 \text{ мкг/дм}^3$. Значение концентрации модельного раствора было выбрано, на основании результатов проведенных мониторинговых исследований и соответствует среднему содержанию молибдена в рудничных водах АО «Апатит» [112].

Предварительная оценка сорбционной способности минеральных сорбентов по отношению к молибдену проводилась на модельных растворах со значением рН равным 5 единиц, приготовленных на основе деионизованной воды. Для моделирования условий очистки сточных вод АО «Апатит» значение рН модельных растворов доводилось до 8 единиц гидроксидом натрия.

Приготовление модельных растворов с заданным значением рН и его контроль на протяжении всего эксперимента проводились с использованием автоматического потенциометрического титратора АТП-02 (рисунок 2.1).

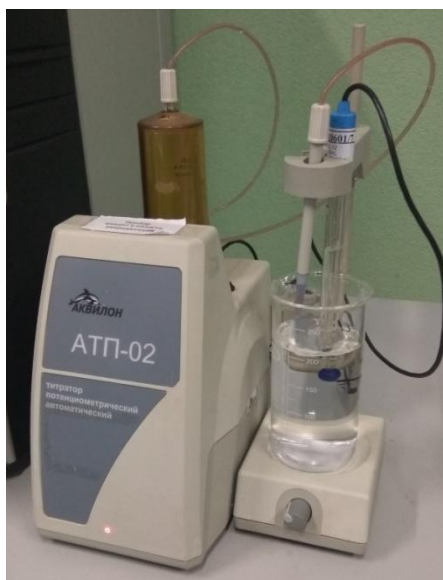


Рисунок 2.1 – Использование титратора АТП-02 для приготовления модельных растворов с заданным значением рН

Для определения концентраций молибдена в модельных растворах после очистки использовались атомно-абсорбционный спектрометр АА-7000. Результаты количественного химического анализа обрабатывались с вычислением среднего арифметического значения концентрации из двух параллельно выполненных экспериментов.

Во избежание внесения дополнительной погрешности в результат анализа из-за возможного присутствия частиц сорбционного материала в модельных растворах после очистки, была проведена оценка и обоснование оптимальных способов пробоподготовки растворов к анализу.

Одним из наиболее распространенных способов отделения взвешенных частиц от растворов является фильтрация. Для оценки возможных потерь молибдена в процессе фильтрации была проведена оценка возможности его осаждения на фильтрах с различными диаметрами пор.

Для этого модельные растворы с концентрацией молибдена 100 мкг/дм^3 с разными значениями рН были отфильтрованы через бумажные фильтры «красная лента» ФБ, «белая лента» ФС и «синяя лента» ФМ [113]. Значения концентраций молибдена после фильтрации модельных растворов представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Концентрация молибдена в модельных растворах после фильтрации на бумажных фильтрах

Исследуемый компонент	Молибден, мкг/дм ³		
	Тип фильтра		
рН модельного раствора	«красная лента» ФБ	«белая лента» ФС	«синяя лента» ФМ
рН=5	100,4	98,9	101,1
рН=8	102,3	99,5	102,2

Из таблицы 2.3 видно, что при фильтрации через бумажные фильтры «красная лента» ФБ, «белая лента» ФС и «синяя лента» ФМ изменения концентрации молибдена находятся в пределах неопределенности измерений в соответствии с методикой количественного химического анализа [13].

Поэтому при проведении дальнейших исследований модельных растворов, содержащих молибден, было принято решение в случае фильтрации растворов использовать бумажный фильтр «синяя лента» ФМ, так как из всех проанализированных фильтров, не приводящих к изменению исходной концентрации молибдена в растворе, он обладает наименьшим диаметром пор.

2.2.1 Исследование сорбционных свойств глинистых пород по отношению к молибдену

На первом этапе экспериментальных исследований в качестве сорбента были рассмотрены глинистые породы, которые отличаются от других осадочных пород множеством уникальных физико-химических свойств, к числу которых можно отнести [114]:

– высокую дисперсность, обуславливающую повышенную гидрофильность, наличие коллоидно-дисперсных минералов и золь-гелевых фаз, определяющих когезионно-адгезионные свойства (липкость) и пластичность этих пород, как природных вяжущих материалов;

- специфичную этим породам совокупность факторов буферности, обеспечивающих устойчивое существование глинистых минералов в характерной им области рН среды, зависящей от вещественного состава и кристаллохимического строения (структуры) этих минералов;
- способность самопроизвольного изотермического восстановления разрушенной структуры во времени при неизменной влажности, названная тиксотропией, что отражает фактическое проявление процессов самоорганизации, наиболее характерное этим породам;
- высокая физико-химическая активность глинистых пород, характеризующаяся емкостью поглощения и наличием сложного по составу поглощающего комплекса;
- способность к регенерации глинистых минералов и формированию синтетических алюмосиликатов на завершающей стадии процессов взаимодействия с химическими реагентами.

Химическая активность глинистых пород, обусловленная высокой степенью их дисперсности, особенностями строения и вещественного состава глинистых минералов, делает их перспективными для использования в качестве сорбентов [115]. При этом сорбционная активность определяется наличием энергетически активных центров, формирование которых обусловлено неэквивалентными изоморфными замещениями элементов кристаллической решетки на базальных плоскостях и боковых сколах октаэдрической сетки глинистых частиц [116].

Выделяют следующие причины высокой поглотительной способности глинистых минералов [115, 116]:

- нарушение связей на краях алюмокремниевых групп, вызывающее увеличение числа нескомпенсированных зарядов, которые уравниваются адсорбированными катионами;
- замещение внутри структуры четырехвалентного кремния в тетраэдрических слоях алюминием и трехвалентного алюминия в октаэдрических слоях катионами низшей валентности, обычно магнием, что вызывает появление

нескомпенсированных зарядов в структурной ячейке некоторых глинистых минералов;

- замещение водорода наружного гидроксила на катионы.

Обменные свойства глинистых минералов не могут быть обусловлены только одной из рассматриваемых причин, они являются следствием всех трех с большим или меньшим преобладанием одной из них. Например, минералы каолиновой группы проявляют обменную способность в основном в результате нарушения связей, а также вследствие замещения водорода в OH^- группах. У иллитовых и хлоритовых минералов разрушенные связи также в значительной степени обуславливают обменную способность. У монтмориллонитов только относительно небольшая доля (20 %) обменной способности определяется нарушенными связями. В глинах наиболее часто обменными катионами являются кальций, магний, водород, калий и натрий [117].

Скорость реакций катионного обмена зависит от глинистого минерала, концентрации катионов, природы и концентрации анионов. Наибольшими скоростями обменных реакций, которые осуществляются почти мгновенно, обладает каолинит. Более медленно они идут у монтмориллонитов, а иллиты и хлориты требуют для полного завершения обменных реакций еще большее время, измеряемое часами [118].

Согласно классификации Овчаренко Ф.Д. и Тарасевича Ю.И. глинистые минералы, делятся на следующие группы [119]:

1. Слоистые минералы с расширяющейся решеткой. Основными представителями этой группы являются монтмориллонит и вермикулит. Они относятся к мелкопористым сорбентам. Их структура имеет первичную и вторичную пористости. Первичная микропористая структура обусловлена строением составляющих их микрокристаллов силикатов, вторичная «пластинчатая микропористая», переходно- и макропористая структура возникает за счёт увеличения размеров микропор. В процессе сорбции вторичная пористая структура способна к расширению за счет увеличения размеров микропор. Удельная поверхность первичных пор достигает 420 - 470 м²/г.

Преимущественный радиус вторичных пор составляет 50 – 100 Å, их удельная поверхность не превышает 60 м²/г.

2. Слоисто-ленточные минералы. Типичными представителями их являются палыгорскит и сепиолит. Первичные поры представлены цеолитными каналами $3,7 \times 4,0$ Å и $5,6 \times 11,0$ Å, соответственно. Удельная поверхность вторичных пор этих минералов достаточно хорошо развита, в связи с чем адсорбенты активно поглощают высокомолекулярные вещества, в частности углеводороды.

3. Слоистые минералы с жесткой решеткой. Основными представителями их являются тальк, пиррофиллит, гидрослюда, каолинит. Пористость этих минералов обусловлена зазорами между контактирующими частицами, микропоры отсутствуют, удельная поверхность не превышает 150 м²/г.

Проведенный литературный обзор показал, что на территории Мурманской области в Ковдорском районе разрабатывается крупнейшее в мире месторождение вермикулита. Вермикулиты способны к межпакетной сорбции материала, имеют как внешнюю, так и внутреннюю поверхности и характеризуются высокими значениями емкости катионного обмена (ЕКО) и удельной поверхности. Вермикулит следует отнести к микропористым сорбентам с изменяющимся в процессе адсорбции размером пор. Кроме первичной микропористости, обусловленной кристаллическим строением, вермикулит имеет вторичные, в основном, переходные поры, образованные зазорами между контактирующими частицами. При этом поверхность и объем вторичных пор у вермикулита намного меньше поверхности и объема первичных пор. Величина удельной поверхности вермикулитов может достигать 800 м²/г.

Вермикулит по кристаллохимическому типу относится к слоистым силикатам типа 2:1, в которых сетка октаэдров заключена между двумя сетками тетраэдров (рисунок 2.2).

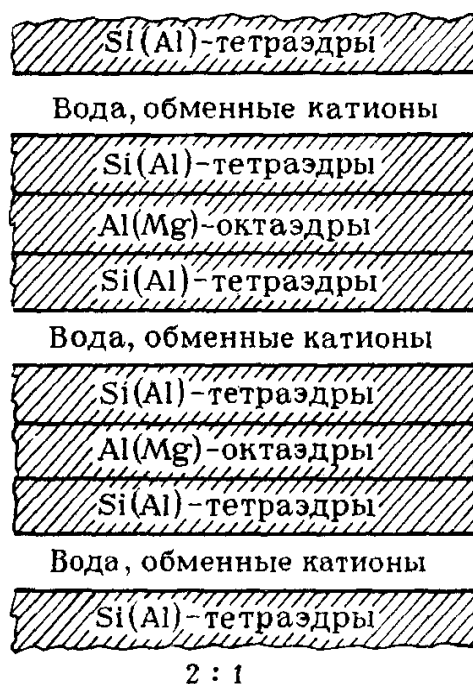
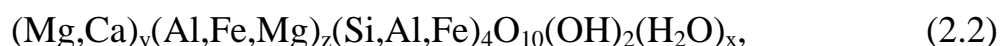


Рисунок 2.2 – Схема строения слоистых кристаллов глинистых минералов
типа 2:1

В группе вермикулита выделяют Mg, Fe и Al разновидности. Первая и вторая разновидности связаны с изменением флогопита и биотита. Mg-разновидность триоктаэдрическая, а Fe-разновидность рассматривается как ди-триоктаэдрическая [120].

Состав вермикулита выражают формулой:



где: y - число обменных ионов ($y=0,22\dots0,36$);

z - число обменных ионов в октаэдрических положениях ($x < 3$);

x - число молекул воды.

Для изучения эффективности сорбции молибдена на вермикулите были отобраны образцы с Ковдорского месторождения, разрабатываемого ООО «Ковдослюда» (таблица 2.4). Вермикулит Ковдорского месторождения относится к Mg-разновидности.

Таблица 2.4 – Химический состав Ковдорского вермикулитового фракционированного концентрата [121]

Компоненты	Содержание, %	Минимальное значение, %
SiO ₂	38-40	34,0
Fe ₂ O ₃	6-13	5,6
Al ₂ O ₃	10-16	9,1
MgO	16-35	14,7
TiO ₂	1-3	0,4
CaO	1-5	1,0
K ₂ O	1-6	0,7

Как известно, для повышения сорбционных свойств вермикулита, широко распространены физические способы активации. Увеличение удельной поверхности вермикулитового концентрата происходит в результате его послойной дезинтеграции или термической обработки, после которой он способен «вспучиваться» [122].

В лабораторных условиях была проведена оценка сорбционной способности вермикулита после дезинтеграции в молотковой и роторной дробилках, а также полученного в результате термической обработки вермикулита предварительно измельченного под действием удара. Физическая активация сорбента проводилась в молотковой дробилке СМД-112 и в дробилке роторного типа ИКА MF10 Basic с режущо-перемалывающей насадкой. Для термической обработки вермикулитового концентрата навески образцов были выдержаны в муфельной печи при температуре 700 °С в течение двух часов.

Сорбционная способность вермикулита по отношению к молибдену определялась следующим образом. Навески материала массой 5 г и крупностью 1-2 мм совмещались с 250 см³ модельного раствора (соотношение ТВ : Ж = 1 : 50) в режиме перемешивания на многопозиционной магнитной мешалке в течение 1 часа (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Исследование сорбции молибдена на вермикулите в статических условиях

После этого растворы отстаивались и фильтровались через бумажный фильтр «синяя лента» ФМ. Эффективность очистки модельных растворов от молибдена определялась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C_{исх} - C_{равн}}{C_{исх}} \cdot 100\% , \quad (2.3)$$

где: $C_{исх}$ – исходная концентрация элемента в растворе, мкг/дм³;

$C_{равн}$ – равновесная концентрация элемента в растворе после контакта с сорбентом, мкг/дм³.

Результаты эффективности очистки модельных растворов молибдена при использовании в качестве сорбента вермикулита представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Эффективность очистки модельных растворов от молибдена при использовании в качестве сорбента вермикулита Ковдорского месторождения

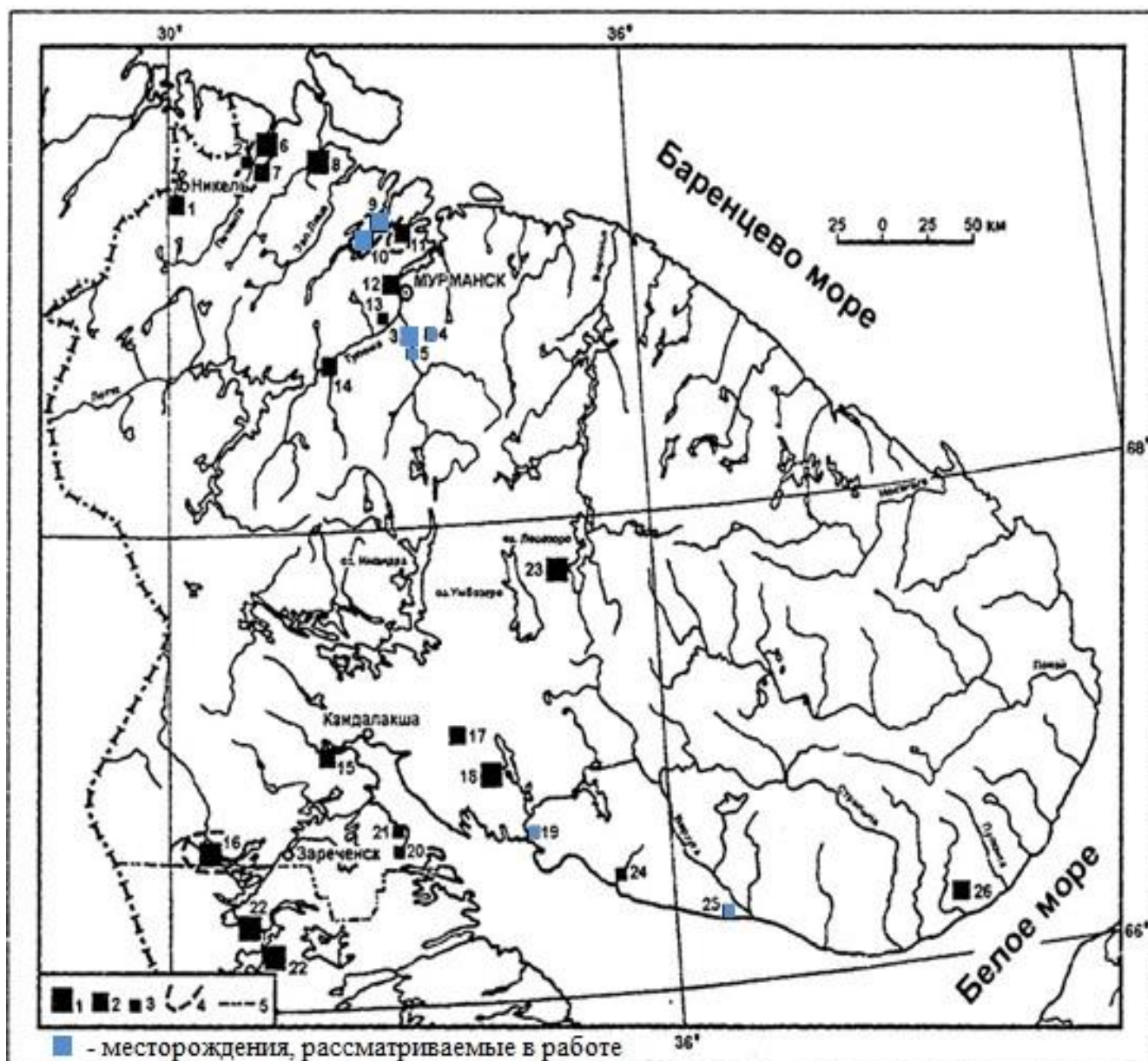
рН модельного раствора	Способ физической активации		
	Дезинтеграция в роторной дробилке	Дезинтеграция в молотковой дробилке	Термическая обработка
	Эффективность очистки сорбентом, %		
5	отсутствует	отсутствует	отсутствует
8	отсутствует	отсутствует	отсутствует

Результаты, представленные в таблице 2.5, свидетельствуют о том, что использование вермикулита в качестве сорбента ионов молибдена нецелесообразно.

Далее в качестве сорбента ионов молибдена были опробованы глины. Под термином «глина» понимают материал с размером частиц не выше 1 мкм и высоким содержанием глинистых минералов, который способен давать пастообразные массы различной консистенции [123].

В Мурманской области на государственном балансе числятся запасы семи месторождений: Печенгского-1, Урагубского, Кильдинского, Шонгуйского, Зверосовхоз, Каленгозерский ручей и Ермаковского. Все месторождения являются резервными и в настоящее время не разрабатываются [124 - 126]. Чистота и постоянство состава глин этих месторождений позволяют использовать их во многих отраслях промышленности, в том числе и в качестве сорбента. Географическое расположение рассматриваемых месторождений представлено на рисунке 2.4.

Изучение физико-химических и технологических свойств глинистого сырья показало, что глины месторождений, расположенных на территории Мурманской области, весьма разнообразны по химическому, гранулометрическому и минеральному составу. Минеральный состав представлен, в основном, гидрослюдой, каолинитом, хлоритом с включениями кварца, полевого шпата и амфибола [127]. Более подробно химический и минеральный составы рассматриваемых глин приведены в таблице 2.6 [125 - 129].



Месторождения и проявления глин: 1 – крупные (запасы свыше 10 млн. м³), 2 – средние (запасы 2,5 - 10 млн. м³), 3 – мелкие (запасы менее 2,5 млн. м³), 4 – контуры перспективных на глины площадей, 5 – граница Мурманской области.

Рисунок 2.4 - Схема расположения месторождений глин на территории Мурманской области.

Таблица 2.6 - Основные характеристики месторождений глинистого сырья Мурманской области

Месторождения Мурманской области, числящиеся на государственном балансе	Расположение месторождения на схеме	Район расположения месторождения	Запасы А+В+С ₁ , тыс. м ^{3*}	Состав	
				Минеральный	Химический, масс. %
Кильдинское	3	Кольский	1139,1	силикаты и гидросиликаты магния, кварц, биотит, магнетит, пирит	SiO_2 - 54,54-62,72; Al_2O_3 - 13,64-15,33; Fe_2O_3 - 4,73-7,31; CaO - 2,92-5,78; MgO - 2,73-4,15; Na_2O - 0,74-1,25; K_2O - 1,03-2,35; C - 0,12-0,54; SO_3^{-2} - 0,03-0,44;
Урагубское	9, 10	Кольский	6711	каолинит, гидрослюда, монтмориллонит с примесью хлорита, полевого шпата, кварца и амфибола	SiO_2 - 46,48-58,24; Al_2O_3 - 15,33-18,50; Fe_2O_3 - 7,28-12,85; CaO - 2,90-4,65; MgO - 3,03-5,42; Na_2O - 2,36-6,75; K_2O - 1,85-2,85; C - 0,18-0,67; SO_3^{-2} - 0,09-0,5;
Шонгуйское	5	Кольский	1220	калиевый полевой шпат, плагиоклаз, олигоклаз, кварц, биотит, пироксен, магнетит, пирит	SiO_2 - 56,83-64,87; Al_2O_3 - 11,62-14,14; Fe_2O_3 - 5,02-7,85; CaO - 2,94-5,96; MgO - 2,15-3,14; Na_2O - 0,87-1,54; K_2O - 1,02-2,07; C - 0,06-0,42; SO_3^{-2} - 0,12-0,61;
Календозерский ручей	19	Терский	105	гидрослюда, хлорит, каолинит с примесью амфибола, полевого шпата и кварц	SiO_2 - 58,85-63,03; Al_2O_3 - 12,18-14,75; Fe_2O_3 - 4,21-5,55; CaO - 1,81-4,67; MgO - 2,23-2,81; TiO_2 - 0,73-1,40; Na_2O - 2,08-4,20; K_2O - 1,81-3,01; C - 0,44-1,62; SO_3^{-2} - 0,85-1,65;
Печенгское-1	1	Печенгский	5226	силикаты и гидросиликаты магния, кварц, рудные минералы	SiO_2 - 41,91-52,24; Al_2O_3 - 8,66-12,34; Fe_2O_3 - 17,72-21,12; MgO - 13,15-17,26; CaO - 1,55-3,66; K_2O - 0,86-1,34; Na_2O - 0,21-0,74;
Зверосовхоз-2	4	Кольский	811	силикаты и гидросиликаты магния, кварц, рудные минералы	SiO_2 - 52,14-64,17; Al_2O_3 - 11,21-14,24; Fe_2O_3 - 6,31-8,18; CaO - 3,68-5,98; MgO - 2,32-3,36; Na_2O - 0,92-1,46; K_2O - 1,12-2,37; C - 0,21-0,73; SO_3^{-2} - 0,10-0,79;
Ермаковское	25	Терский	288	гидрослюда, каолинитом, хлорит с примесью кварца, полевого шпата и амфибол	SiO_2 - 58,8-63,00; Al_2O_3 - 12,58-18,04; Fe_2O_3 - 5,99-7,39; CaO - 0,98-6,03; MgO - 1,20-5,01; R_2O - 1,89-12,24; SO_3^{-2} - 0,13-0,89;

*Перечень резервных балансовых месторождений общераспространенных полезных ископаемых на территории Мурманской области по состоянию на 01.01.2014 г

Для проведения экспериментов были использованы аналоги глин Печенгского (образец 1), Урагубского (образец 2) и Кильдинского (образец 3) месторождений Мурманской области.

Часть глинистых природных сорбентов обладает высокой активностью в естественном виде. К этой группе относятся фуллеровы земли, флоридины, гумбрины и нальчикины. Другая часть, глинистых пород, в том числе рассматриваемые в работе, приобретают высокие адсорбционные свойства после химической активации за счет увеличения пористой структуры и изменения химической природы поверхности [130].

Наиболее распространенным в настоящее время способом активации природных глин является их обработка минеральными кислотами. Чаще всего применяют 0,1N серную и соляную кислоты. Химическая обработка приводит к повышению кислотности глин, происходит образование дополнительных пор, увеличивается удельная поверхность и объем пор. Подобная обработка повышает активную площадь поверхности в 2-10 раз и приводит к увеличению среднего эффективного размера пор сорбента в 2-4 раза [131, 132]. Стоит отметить, что модифицирование поверхности и структуры глин может быть достигнуто в результате обработки не только кислотами, но и щелочами [130].

В ходе лабораторных исследований готовились сорбционные пасты путем обработки навесок глин, высушенных до воздушно-сухого состояния, кислотами и щелочью. Для кислотной активации были выбраны: серная, фосфорная, азотная и соляная кислоты (рисунок 2.5). Навески глин совмещались с кислотами концентрацией 0,1 N, с деионизованной водой, а также с 5 % раствором гидроксида натрия в соотношении твердого к жидкому (ТВ : Ж) равном 5 : 1. Компоненты перемешивались в течение часа, затем полученная сорбционная паста герметично закрывалась для исключения испарения влаги и выдерживалась в течение суток с целью окончания процесса активации [133].



Рисунок 2.5 – Химическая активация глин

Навески полученных сорбционных паст массой 5 г совмещались с 250 см³ модельного раствора молибдена со значением pH = 8 (соотношение ТВ : Ж = 1 : 50) в режиме перемешивания в течение часа. После этого растворы отстаивались в течение суток и фильтровались через бумажный фильтр «синяя лента» ФМ. Концентрации молибдена после процесса сорбции определялись методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (таблица 2.7).

Таблица 2.7 – Эффективность очистки растворов от молибдена активированными сорбционными пастами на основе глин

Модификатор	Глинистая порода		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3
	Эффективность очистки, %		
HCl	68	22	2
H ₂ SO ₄	69	23	3
H ₃ PO ₄	68	20	2
HNO ₃	51	16	2
H ₂ O	39	3	-
NaOH	30	11	-

Максимальная эффективность очистки от молибдена составляет 69 % и достигается при использовании сорбционных паст, приготовленных из образца 1 активированного серной кислотой (таблица 2.7).

Химический состав рассматриваемых глин (таблица 2.6) отличается содержанием оксидов железа, которое возрастает в ряду глина Кильдинского месторождения (4,73 - 7,31 %) - глина Урагубского месторождения (7,28 - 12,85 %) - глина Печенгского месторождения (17,72 - 21,12 %). Это позволило сделать предположение о зависимости между содержанием железа в глинах и эффективностью очистки модельных растворов от молибдена.

Для подтверждения выдвинутого предположения, был проведен анализ активированного образца 1 и образующегося осадка после очистки на растровом электронном микроскопе JSM-7001F с катодом Шоттки (рисунок 2.6)

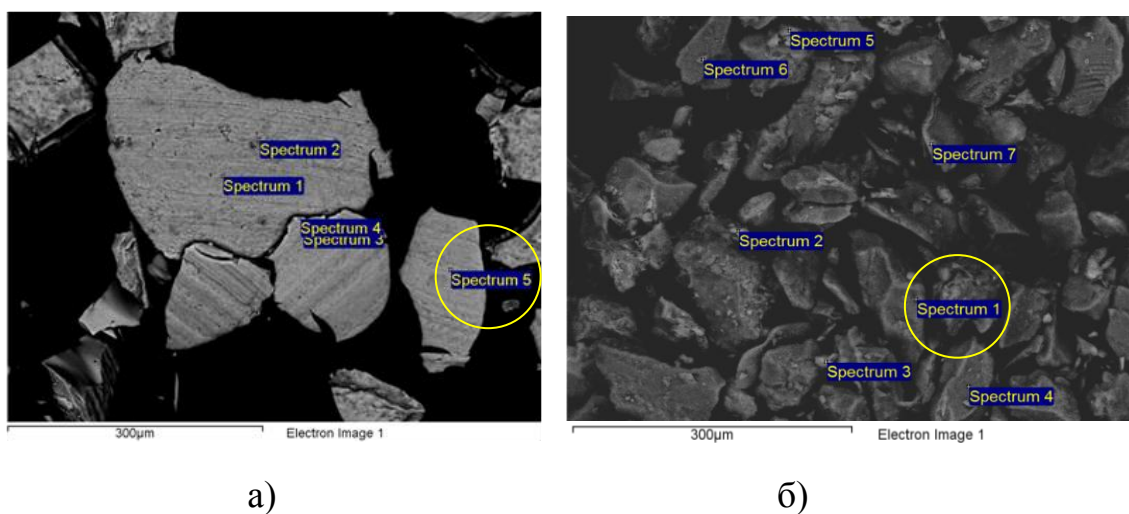


Рисунок 2.6 – Снимок активированной глины (а) и осадка (б), образовавшегося после очистки, при 200-кратном увеличении на растровом электронном микроскопе JSM-7001F с катодом Шоттки

На снимке осадка, образовавшегося после проведения процесса очистки, по сравнению со снимком активированной глины до ее совмещения с модельным раствором присутствуют светлые блестящие зерна. По спектрам, снятым в соответствующих им точках, был определен состав исследуемых зерен

(рисунок 2.7, 2.8). Как видно из рисунка 2.8, исследуемые зерна представлены, в том числе, соединением железа с молибденом, что доказывает непосредственное участие железа в процессе очистки растворов от молибдена активированными глинистыми породами.

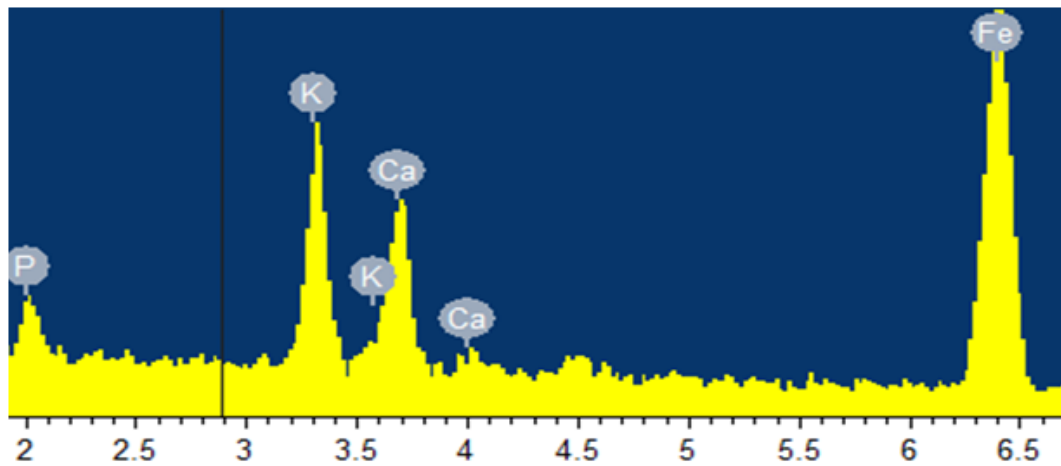


Рисунок 2.7 – Спектр активированной глины, полученный в соответствующей точке

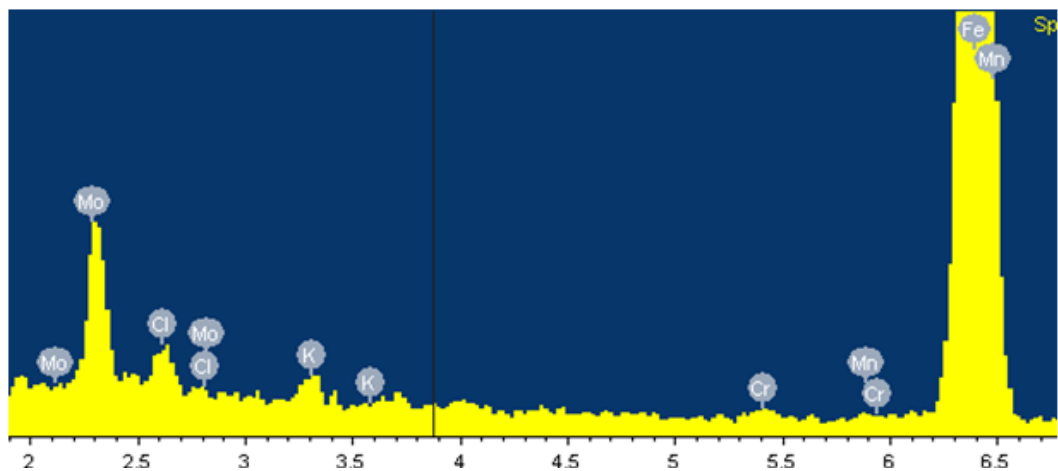


Рисунок 2.8 – Спектр осадка, полученный в соответствующей точке

Как было отмечено ранее, эффективность очистки модельного раствора от молибдена зависит от активатора глины, который влияет на переход железа в форму, доступную для взаимодействия с ионами молибдена. Так, оксиды и гидроксиды железа легко реагируют с кислотами, в то время как в щелочах они практически нерастворимы. Поэтому в результате кислотной активации

наблюдается эффективность очистки от молибдена значительно выше (51 - 69 %), чем при щелочной (30 %).

Использование серной кислоты в качестве активатора целесообразно по следующим причинам:

- ее использование в качестве активатора приводит к наилучшим результатам;
- производство серной кислоты осуществляется на предприятиях группы компаний «ФосАгро» (Балаковский филиал АО «Апатит», АО «Метакхим», АО «Фосагро Череповец»), кроме того потенциальным поставщиком серной кислоты является АО «Кольская ГМК».

Для выбора оптимальных условий кислотной активации исследуемой глины была изучена зависимость эффективности очистки модельных растворов молибдена от концентрации кислоты, используемой для ее активации. Для этого навески образца 1 совмещались с серной кислотой 0,01 N; 0,05 N; 0,1 N; 0,5 N; 1,0 N; 5,0 N; 10,0 N концентраций в соотношениях ТВ : Ж = 5 : 1.

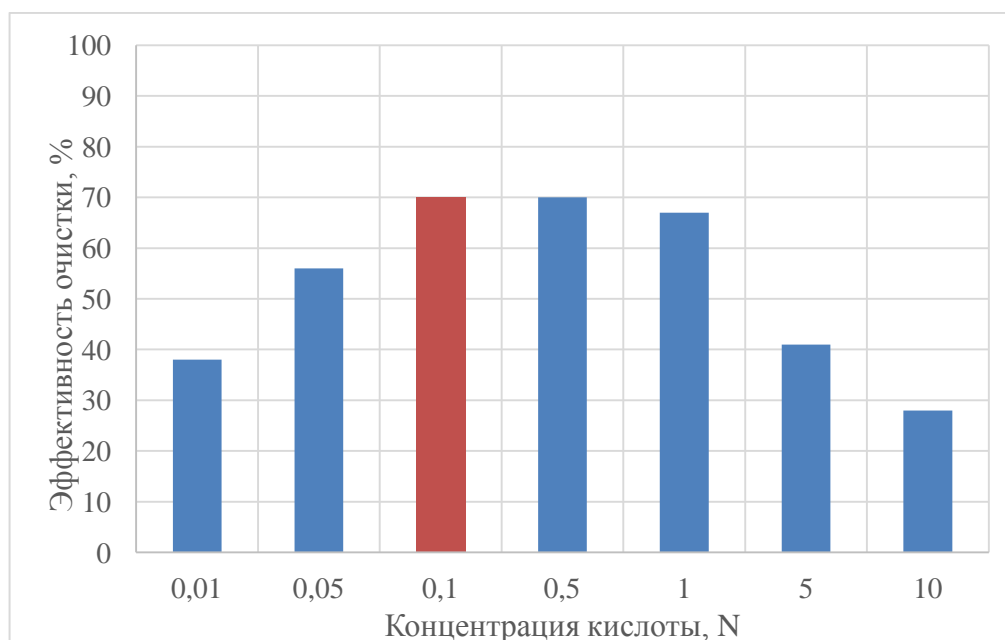


Рисунок 2.10 – Зависимость эффективности очистки растворов молибдена от концентрации серной кислоты, применяемой при активации сорбционной пасты

Как показано на диаграмме (рисунок 2.10), максимальная эффективность очистки (68 – 70 %) достигается при использовании для активации глины серной кислоты с концентрациями 0,1 N; 0,5 N; 1 N. Снижение эффективности очистки модельного раствора при использовании серной кислоты с концентрацией менее 0,1 N связано с неполной активацией глины, а использование более высоких концентраций приводит к разрушению структуры пород и пассивации железа. Кроме того, использование серной кислоты с концентрацией выше 0,1 N экономически нецелесообразно, поэтому в последующих экспериментах для активации глины использовалась серная кислота с концентрацией 0,1 N [134].

Также была изучена эффективность очистки модельных растворов от молибдена в зависимости от соотношения количества глины и кислоты, используемой для ее активации. Для этого навески образца 1 совмещались с серной кислотой 0,1 N в соотношении ТВ : Ж = 1 : 1, 2 : 1, 5 : 1 и 10 : 1 (рисунок 2.10).

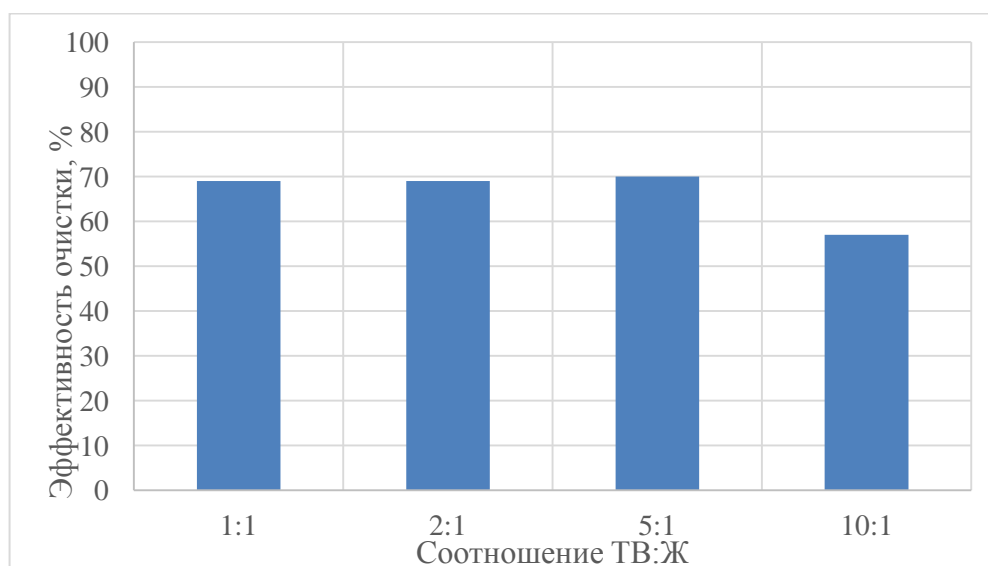
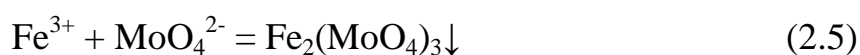


Рисунок 2.10 – Влияние соотношения количества глины и кислоты на сорбционную способность паст по отношению к молибдену

Из диаграммы видно, что при соотношениях ТВ : Ж = 1 : 1, 2 : 1, 5 : 1 эффективность очистки растворов молибдена составляет 68 – 70 %. При соотношении ТВ : Ж = 10 : 1 эффективность очистки снижается до 57 %, что

связано с недостаточным количеством кислоты используемой для активации глины (образец 1). Уменьшение соотношения между жидкой и твердой фазами приводит к увеличению вязкости паст и уменьшению скорости диффузионного переноса ионов водорода кислоты к неактивированным частичкам породы. Вследствие чего железо, содержащееся в сорбенте, не полностью переходит в реакционноспособную форму, доступную для взаимодействия с ионами молибдена [133].

Физико-химические свойства молибдена подтверждают возможность его осаждения из раствора в виде нерастворимых соединений с железом [135]:



Для проверки возможности осаждения молибдена из раствора в виде нерастворимых соединений железа был проведен ряд экспериментов с наиболее часто применяемыми коагулянтами: сульфатом железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос) и хлоридом железа (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гидролиз рассматриваемых коагулянтов приводит к образованию хлопьев, представленных $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, интенсивно образующихся в диапазоне значений pH 5 - 10,5 [136].

Растворы сернокислого и хлорного железа с концентрациями 10 г/дм³ готовились путем растворения их солей в дистиллированной воде. Для оценки эффективности очистки модельных растворов от ионов молибдена проводилось дозирование 1 см³ коагулянта в 250 см³ модельного раствора при постоянном перемешивании. Водородный показатель модельных растворов соответствовал значению 8 единиц, как и в предыдущих экспериментах. В ходе эксперимента наблюдалось интенсивное образование хлопьев коагулянтов. Затем растворы отстаивались в течение 3 часов до полного осаждения образовавшихся гидроксидов, после чего растворы фильтровались через бумажный фильтр «синяя лента» ФМ. После проведения пробоподготовки отфильтрованные растворы подвергались анализу на содержание молибдена и остаточного железа (таблица 2.8).

Таблица 2.8 – Эффективность очистки растворов от молибдена с применением коагулянтов

Коагулянт	Эффективность очистки, %	C_{Fe} , мг/дм ³
Сульфат железа (II)	27	0,74
Хлорид железа (III)	42	0,26

Как видно из таблицы 2.8, использование железосодержащих коагулянтов позволяет извлечь молибден из раствора с эффективностью ниже, чем при использовании модифицированной глинистой породы. Более высокое значение эффективности очистки при использовании модифицированных глин свидетельствует об одновременном протекании нескольких механизмов, приводящих к снижению концентрации молибдена в растворе, а именно: образование нерастворимых соединений Mo и Fe, их сорбция на развитых поверхностях активированной глины и последующее осаждение.

Тем не менее, достигнутой эффективности очистки от молибдена (68 - 70 %) при использовании сорбента на основе модифицированной глины недостаточно для достижения значений ПДК_{р.х.} в очищаемых водах. Помимо этого, использование сорбентов на основе модифицированных глин приводит к значительному увеличению концентрации взвешенных веществ и как следствие требует проведения дополнительной очистки. Для осветления вод потребуется строительство высокоэффективных отстойников, что, с учетом колоссальных часовых расходов и неравномерности притоков рудничных вод, потребует значительных территорий и капитальных вложений. В связи с вышеизложенным, использование сорбентов на основе глин для очистки рудничных вод АО «Апатит» является экономически нецелесообразным.

Исследование очистки рудничных вод от молибдена с использованием глинистых пород показало, что основной вклад в очистку вносит процесс образования соединений Mo и Fe, их сорбция на развитых поверхностях и соосаждение. Исходя из этого, в ходе дальнейших работ по поиску природного

сорбента, к основным критериям выбора, помимо высокой сорбционной способности, было отнесено наличие железа в составе минералов.

2.2.2 Исследование сорбционных свойств аргиллита по отношению к молибдену

Дополнительный анализ пород, отвечающих вышеуказанным требованиям и распространенных в районе расположения АО «Апатит» показал, что к числу железосодержащих и потенциально обладающих сорбционными свойствами пород, относится аргиллит.

Аргиллит - это высококремнистые алюмосодержащие породы, которые являются результатом эпигенеза и диагенеза глин. В настоящее время аргиллит используется в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в качестве сорбентов. По минеральному и химическому составу аргиллиты очень сходны с глинами, но отличаются от них большей твёрдостью и неспособностью размокать в воде. Рентгенометрические исследования аргиллитовых пород указывают на следующий минеральный состав: каолинит, кварц, гематит, монтмориллонит и другие примеси [137]. Подобно глинам, аргиллиты образуют либо массивные пласты, либо микрослоистые (плитчатые) разновидности. В составе аргиллитов к основным элементам относятся Al, Fe, Si, остальные элементы представлены в незначительных количествах.

Для проведения лабораторных исследований аргиллит измельчался в щековой дробилке. Полученный после дробления материал был разделен на следующие фракции: < 0,1 мм; 0,1 - 0,25 мм; 0,25 - 0,5 мм; 0,5 - 1,0 мм. Далее была изучена сорбционная способность каждой из полученных фракций по отношению к молибдену (рисунок 2.11). Для этого навески аргиллита массой 5 г совмещались с 250 см³ модельного раствора (соотношение ТВ : Ж = 1 : 50) в режиме перемешивания в течение 1 часа. После этого растворы отстаивались в течение 1 часа и фильтровались через 2 слоя бумажного фильтра «синяя лента» ФМ.



Рисунок. 2.11 – Фракции аргиллита, используемые для изучения сорбционной способности по молибдену

Оценка сорбционных свойств указанных фракций аргиллита при очистке растворов молибдена не дала положительных результатов. Кроме того, была зафиксирована десорбция Мо из рассматриваемого сорбента в раствор (рис 2.12).

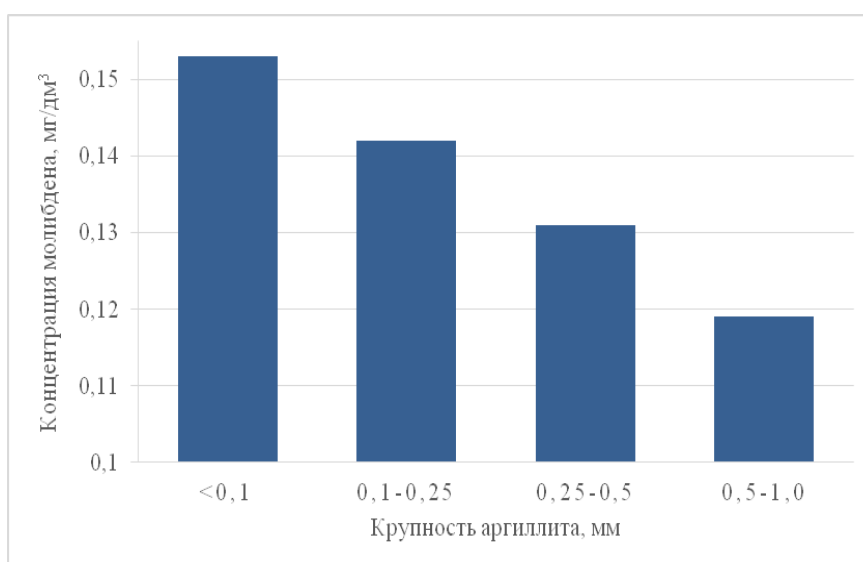


Рисунок 2.12 – Зависимость концентрации молибдена в растворе от размера фракции аргиллита

Относительно высокое содержание молибдена в исследуемом образце может быть обусловлено его принадлежностью к Хибинскому массиву. Выявленный в ходе экспериментальных работ процесс десорбции молибдена из аргиллита не позволил дальше рассматривать его в качестве сорбента для очистки рудничных вод АО «Апатит».

2.3 Исследование сорбционных свойств отходов производства по отношению к молибдену

Природные сорбенты относятся к исчерпаемым природным ресурсам, кроме того, отработанный материал требует дополнительного отчуждения площадей под складирование. Вместе с тем, на предприятиях уже накоплены и ежедневно образуются промышленные отходы, свойства которых позволяют рассматривать их в качестве вторичных ресурсов и использовать как материал для производства сорбентов.

Использование сорбентов на основе отходов производства влечет за собой не только решение экологической проблемы, но и позволяет значительно удешевить конечный продукт.

Как было установлено ранее, одним из основных свойств материала, обеспечивающего очистку сточных вод от молибдена, является высокое содержание в нем реакционноспособных соединений железа.

В настоящее время к отходам, отвечающим заявленному химическому составу можно отнести отходы химической промышленности, металлургического производства и отходы металлообработки.

2.3.1 Исследование сорбционных свойств шлака сернокислого производства по отношению к молибдену

Среди отходов, образующихся на предприятиях ГК «ФосАгро», потенциальным железосодержащим сорбентом является пиритный огарок.

Пиритный огарок является отходом производства серной кислоты, который получается при обжиге пиритного концентрата в токе воздуха. На 1 т серной кислоты выход пиритного огарка составляет около 2 т. Ежегодное образование этих отходов в России оценивается в 5 000-6 000 тыс. т при общем объеме складирования 15 000-20 000 тыс. т и уровне использования порядка 80 % [138]. Пиритные огарки состоят главным образом из железа (40 - 63 %) с небольшими примесями серы (1 – 2 %), меди (0,33 - 0,47 %), цинка (0,42 - 1,35 %), свинца

(0,32 - 0,58 %), драгоценных (10 - 20 г/т) и других металлов. Отход представляет собой по большей части смесь оксидов, с преобладающим количеством оксида трехвалентного железа.

Для получаемых отходов идёт постоянный поиск новых областей применения, так объемы производства огарков значительно превышают объемы их потребления. В том числе по этой причине данный отход был выбран для испытаний в качестве сорбента.

Для проведения экспериментов был использован образец пиритного огарка сернокислого производства АО «ФосАгро-Череповец» с массовой долей железа в пересчете на Fe_2O_3 в сухом веществе не менее 62 % в соответствии сертификатом качества производителя и паспортом безопасности химической продукции.

Для изучения сорбционной способности пиритного огарка по отношению к молибдену навески образца массой 5 г совмещались с 250 см³ модельного раствора (соотношение ТВ : Ж = 1 : 50) в режиме перемешивания в течение 1 часа. Полученные результаты представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Эффективность очистки модельных растворов от молибдена пиритным огарком АО «ФосАгро-Череповец»

рН модельного раствора		Эффективность очистки, %
До очистки	После очистки	
5	4,7	97
8	5,6	98

Как видно из таблицы 2.9, степень извлечения молибдена из раствора достигает 98 %. Высокая сорбционная способность шлака сернокислотного производства обусловлена высокоразвитой поверхностью, наличием большого числа микротрещин, пор и активных центров [139].

Однако, учитывая многокомпонентный состав отходов и большую вероятность миграции в раствор потенциально опасных загрязняющих веществ, была проведена оценка десорбции компонентов. Навеска пиритного огарка

массой 5 г совмещалась с 250 см³ дистиллированной воды в режиме перемешивания в течение 1 часа. Растворы готовились со значениями pH = 3, 5 и 8 (рисунок 2.13).



Рисунок 2.13 – Изучение десорбции компонентов из пиритных огарков при pH=8

Для определения перечня элементов, содержащихся в растворе после выщелачивания шлака сернокислого производства, фильтрат был полуколичественно проанализирован на эмиссионном спектрометре параллельного действия с индуктивно связанной плазмой ICPE-9000. Результаты анализа показали, что основными компонентами фильтрата являются Ca, Zn, Cu, Na, Mg, K, Fe, Mn, Sr, Ba, Cd, Co. Количественная оценка, содержащихся в фильтрате компонентов представлена в таблице 2.10, из которой видно, что концентрации элементов, мигрирующих в раствор в ходе десорбции настолько велики, что его использование в качестве сорбента без предварительной трудоемкой пробоподготовки не представляется возможным. Подготовка шлака потребует существенных материальных и технических затрат, а следовательно приведет к значительному удорожанию процесса очистки [140].

Таблица 2.10 – Химический состав раствора после выщелачивания шлака сернокислого производства

Концентрация элемента, мг/дм ³	ПДК _{р.х.} , мг/дм ³	рН раствора		
		рН = 3	рН = 5	рН = 8
Ca	180	73,6	72,0	74,8
Zn	0,01	10,7	10,9	10,9
Cu	0,001	2,8	2,9	2,6
Na	120	2,4	2,6	4,2
Mg	40	3,5	3,7	3,7
K	0,1	0,4	0,5	0,6
Fe	0,1	0,03	0,05	2,94
Mn	0,01	0,30	0,31	0,33
Sr	0,4	0,09	0,10	0,11
Ba	0,74	0,013	0,006	0,201
Cd	0,005	0,063	0,066	0,067
Co	0,01	0,071	0,076	0,075

2.3.2 Исследование сорбционных свойств железосодержащих отходов металлообработки по отношению к молибдену

В качестве дешевого и доступного железосодержащего материала также были использованы отходы металлообработки, представленные металлической стружкой. Для проведения лабораторных исследований был взят образец стружки нелегированной стали СтЗсп1, как наиболее широко используемой в производстве.

С целью получения гидроксидных форм железа, обладающих развитой удельной поверхностью и повышенной реакционной способностью, часть навесок стружки смачивалась дистиллированной водой и слабыми растворами кислот, после чего выдерживалась на воздухе в течение суток (для протекания процессов окисления) (рисунок 2.14).

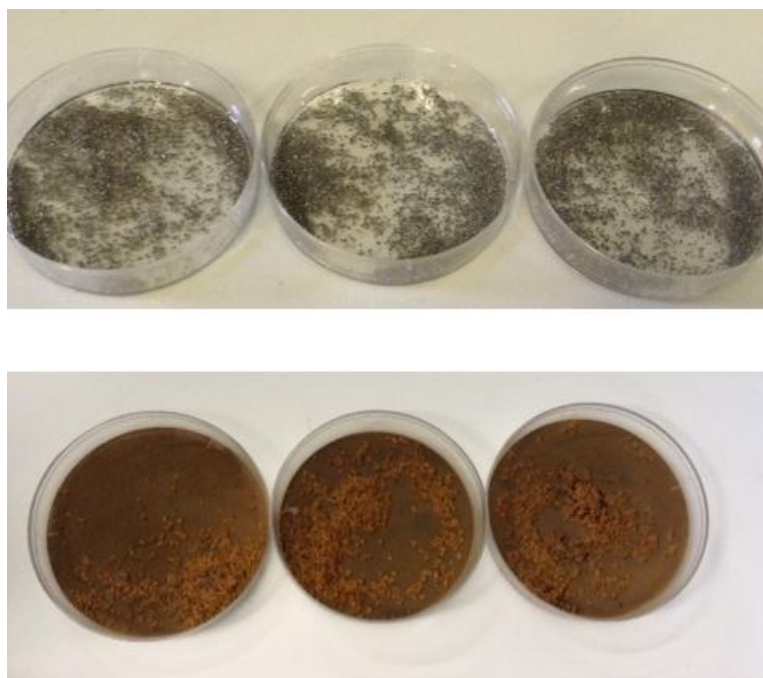


Рисунок 2.14 – Стальная стружка до и после коррозии

Модифицированный сорбент совмещался с 250 см^3 модельного раствора молибдена ($\text{pH} = 8$) в соотношении ТВ : Ж = 1 : 100 в режиме перемешивания в течение 1 часа. Зависимость эффективности очистки модельных растворов от способа модификации представлена в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Зависимость эффективности очистки растворов от молибдена от активатора коррозии стружки стали

Активатор коррозии	Эффективность очистки, %	$C_{\text{Fe ост.}}$, мг/дм ³
Без активатора	99	0,08
H ₂ O дист.	99	0,15
H ₂ SO ₄ C = 0,01 N	99	0,12
H ₂ SO ₄ C = 0,05 N	92	0,32
H ₂ SO ₄ C = 0,1 N	89	1,2
H ₂ SO ₄ C = 0,5 N	72	3,6
H ₂ SO ₄ C = 1 N	20	11,5

Как видно из таблицы 2.11, эффективность очистки раствора от молибдена одинакова для необработанной стружки и стружки, обработанной

дистиллированной водой и раствором серной кислоты с концентрацией 0,01 N, и составляет 99 %. При увеличении концентрации кислоты эффективность очистки снижается, а остаточная концентрация железа в растворе после очистки увеличивается, что, скорее всего, как и в случае с активацией глин, связано с процессами пассивации железа под действием концентрированных кислот. Таким образом, исследование сорбционных свойств природных материалов и отходов производства, показало, что наиболее перспективным способом очистки рудничных вод АО «Апатит» от молибдена, является использование железосодержащих отходов металлообработки [141].

2.3.3 Исследование механизма очистки модельных растворов от молибдена с использованием железосодержащих отходов металлообработки

Следующая серия экспериментов была посвящена установлению механизма очистки модельных растворов от молибдена с использованием железосодержащих отходов металлообработки.

Продукты коррозии железа имеют различный состав, который зависит от условий протекания коррозии. Наиболее часто образуются такие соединения, как $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeOON , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 . [142]. Продукты коррозии железа равномерно распределяются по всей поверхности металла, отличаются рыхлой структурой и занимают в 2,5 - 3 раза больший объем, чем прокорродировавшая сталь.

Для установления состава продуктов коррозии железосодержащих отходов металлообработки была проведена серия экспериментов. Для получения продуктов коррозии навеска стружки стали массой 1 г совмещалась с 250 см³ деионизированной воды со значениями pH = 3, 5, 7, 9 в режиме перемешивания в течение 72 часов. Полученный осадок отделялся от раствора, высушивался и анализировался на Мессбауэровском спектрометре МС1104Ем с источником ^{57}Co (Cr), позволяющем проводить исследования спектров ядерного гамма-резонанса на ионах железа. Состав полученных продуктов коррозии при разных

значениях pH практически одинаков, однако их масса достаточно сильно варьируется из-за различной скорости протекания процесса коррозии. По результатам мессбауэровской спектроскопии (рисунок 2.15) дуплет представлен оксидом железа III, а секстеты – оксидом железа II - III, причем содержание Fe_2O_3 составляет 32,2 %, а Fe_3O_4 – 67,8 %.

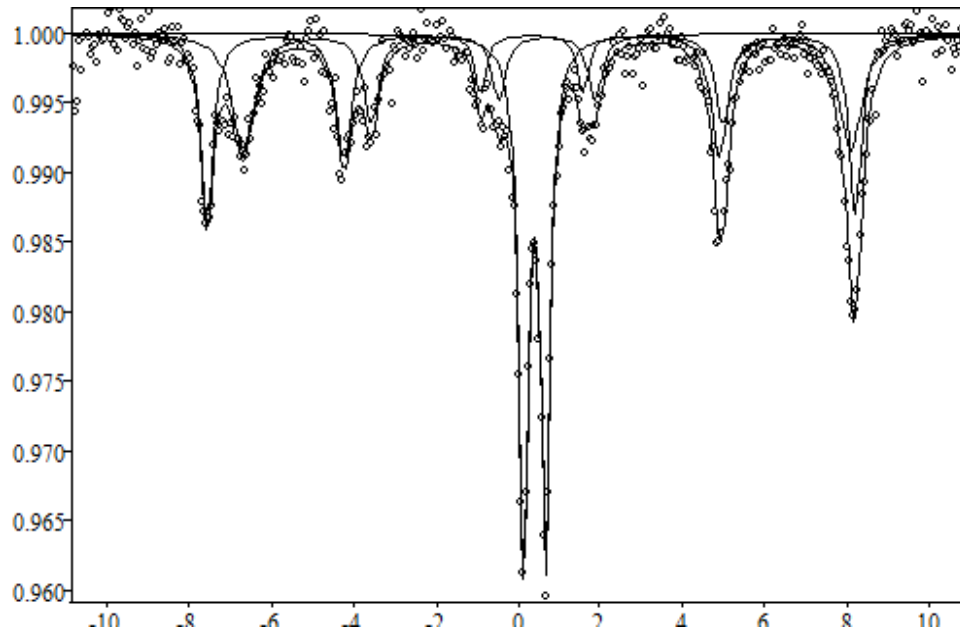


Рисунок 2.15 – Мессбауэровский спектр поглощения продуктов коррозии стружки стали Ст3сп1, полученных при pH = 5

Для установления эффективности очистки модельных растворов от молибдена каждым из полученных продуктов коррозии в отдельности были проведены опыты с использованием в качестве реагентов оксидов железа II квалификации Ч, III и II - III квалификации ОСЧ [143, 144]. Модельные растворы с концентрацией молибдена 1 мг/дм^3 объемом 250 см^3 совмещались с 1 г образцов FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 в режиме перемешивания на орбитальном шейкере KS 260 basic ИКА (скорость перемешивания 300 об/мин) в течение 20 часов. Исследования проводились при температуре $18 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 5,2$. Причем во избежание процессов окисления FeO и Fe_3O_4 до Fe_2O_3 модельные растворы были дегазированы при помощи водоструйного вакуумного насоса и закрыты пробкой

на протяжении всего времени контакта. Затем растворы отстаивались в течение 30 мин (рисунок 2.16) и центрифугировались.



Рисунок 2.16 – Модельные растворы молибдена после очистки с использованием стандартных образцов FeO (слева), Fe₃O₄ (в центре) и Fe₂O₃ (справа)

Концентрацию молибдена определяли до и после очистки на атомно-эмиссионном спектрометре ICPE-9000 в соответствии с М-02-1109-09 «Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра ICPE-9000» [145].

Результаты анализов, которые обрабатывались с вычислением среднего арифметического значения эффективности очистки из двух параллельно выполненных экспериментов, представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Эффективность очистки модельных растворов от молибдена с использованием FeO , Fe₃O₄ и Fe₂O₃

Железосодержащий реагент	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
Эффективность очистки, %	41,3	44,8	99,9

Как видно из таблицы 2.12, извлечение ионов молибдена происходит при использовании всех оксидов железа, однако более высокая эффективность очистки от молибдена достигается при использовании оксида железа (III).

Для определения состава продуктов, образующихся в результате очистки, модельный раствор молибдена с концентрацией $C_{Mo} = 1\ 000\ \text{мг/дм}^3$ совмещался с навеской стружки стали СтЗсп1 массой 1 г в режиме перемешивания в течение 72 часов. Полученный осадок отделялся от раствора, высушивался и анализировался методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа на последовательном рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 фирмы Shimadzu и рентгеновском порошковом дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu с высокотемпературной камерой HA1001, соответственно.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа, полученный осадок содержит атомы железа и молибдена в соотношении 38 : 62, соответственно (рисунок 2.17), что свидетельствует об образовании химического соединения.

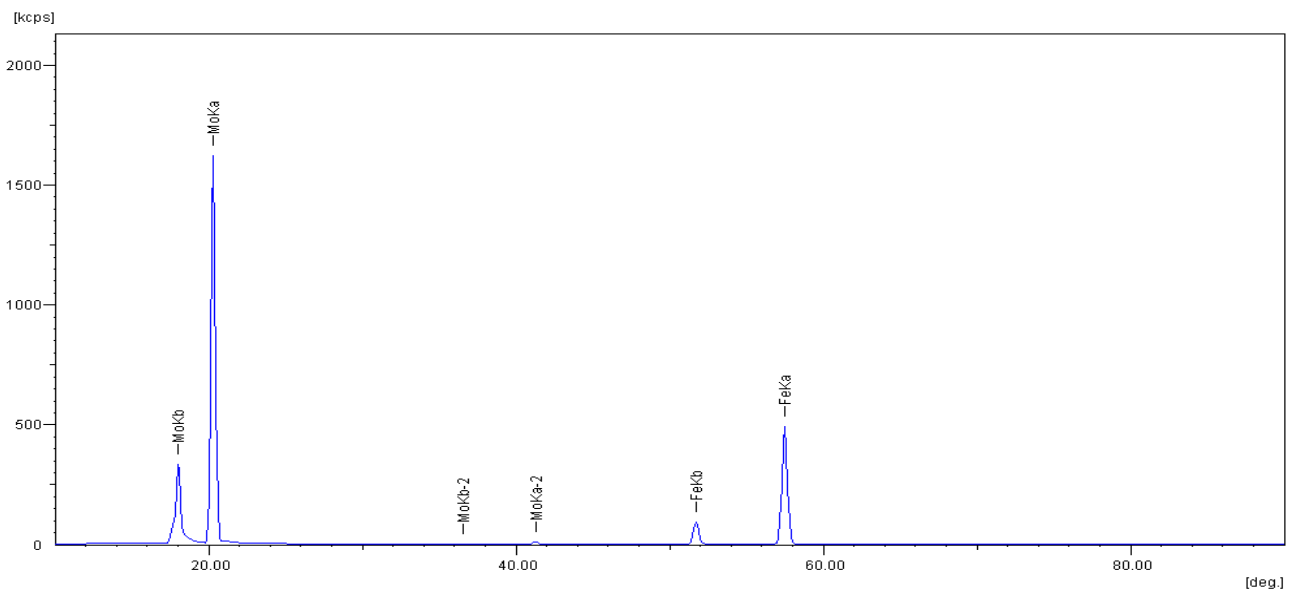


Рисунок 2.17 – Спектр продукта, образующегося в результате очистки модельного раствора от молибдена, снятый на XRF-1800

По результатам рентгенофазового анализа продукт, образующейся в результате очистки модельного раствора от молибдена частично представлен

рентгеноаморфной фазой, однако, идентификация кристаллической фазы позволяют сделать вывод о ее соответствии библиотечному рентгеновскому спектру $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ по совпадению значений межплоскостных расстояний и соответствующих интенсивностей линий (рисунок 2.18).

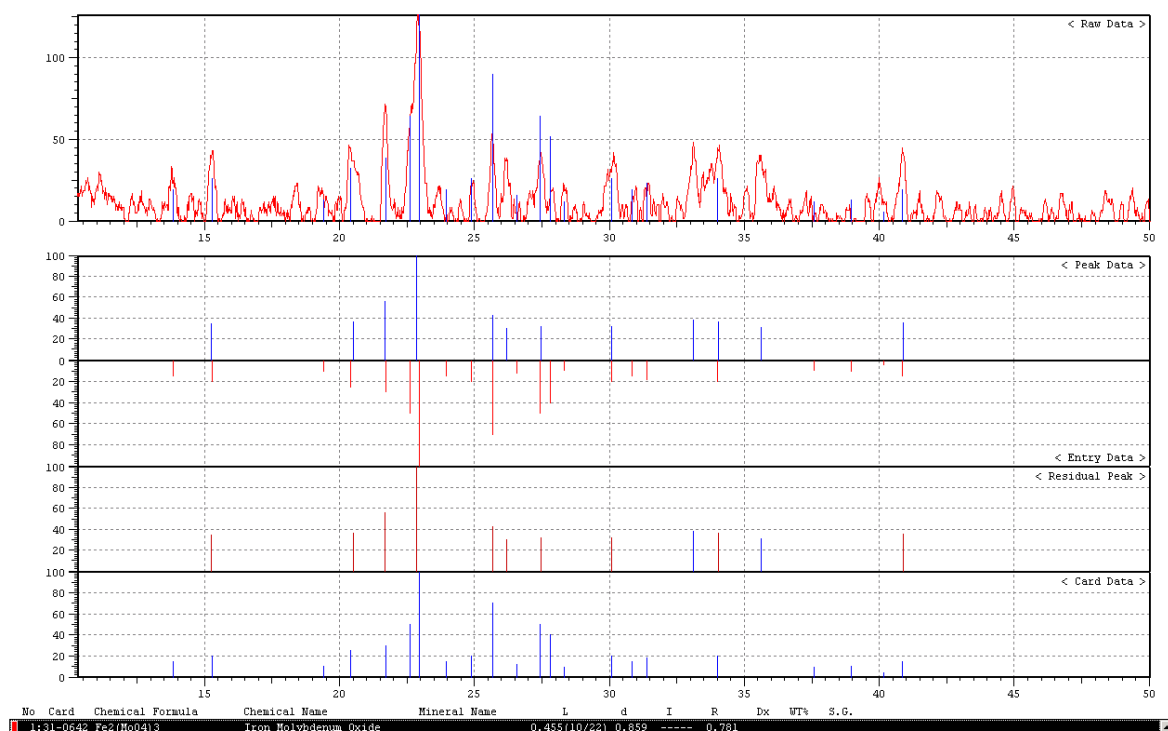


Рисунок 2.18 – Дифрактограмма продукта, образующегося в результате очистки модельного раствора от молибдена, и библиотечный спектр сравнения $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

По полученным данным можно 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 прокорродировавшей поверхности стружки стали.

Так как механизмом очистки является хемосорбция молибдена на оксидах железа, формирующихся в результате процесса коррозии стружки стали, далее по тексту она будет называться хемосорбентом.

Выводы ко второй главе.

1. В лабораторных условиях была изучена сорбционная способность природных материалов и отходов производства по отношению к молибдену. В качестве сорбентов на основе природных материалов были рассмотрены глины, вермикулит и аргиллит; среди отходов производства исследовались пиритные огарки и металлические отходы.

2. В процессе лабораторных исследований было установлено, что наибольшую эффективность $\Theta = 68 - 70 \%$ очистки модельных растворов от молибдена среди сорбентов на основе природных материалов показал образец глины - аналог Печенгского месторождения, модифицированный раствором 0,1 N серной кислоты в соотношении ТВ : Ж = 5 : 1.

3. Проведенными исследованиями выявлено, что при использовании в качестве сорбента шлака сернокислотного производства эффективность очистки от молибдена превысила 98,0 %, однако его использование в качестве сорбента является нецелесообразным, в связи с десорбцией ряда компонентов (Zn, Cu, Fe, Mn и др.) из отхода в ходе эксперимента.

4. Установлено, что наиболее перспективным является способ очистки исследуемых рудничных вод от молибдена с использованием железосодержащих отходов металлообработки (стальной стружки), который позволяет достичь эффективности очистки свыше 99 %.

5. В результате лабораторных исследований установлено, 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.

ГЛАВА 3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ РУДНИЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ АО «АПАТИТ»

3.1 Оценка эффективности очистки модельных растворов от молибдена с использованием хемосорбента в статических условиях

Как показали ранее проведенные исследования, наиболее эффективным для очистки многотоннажных рудничных вод производственных объектов АО «Апатит» из рассмотренных в главе 2 является физико-химический способ очистки исследуемых сточных и карьерных вод от молибдена с использованием железосодержащих отходов металлообработки (стальной стружки), в качестве железосодержащего хемосорбента.

Во второй главе было отмечено, что оксиды железа играют основную роль в процессе очистки модельных растворов от молибдена. Однако эффективность очистки в случае использования необработанной стружки стали и стружки, обработанной дистиллированной водой и раствором серной кислоты с концентрацией 0,01 N неизменно составляла 99 % (таблица 2.11). В данном случае одинаковая эффективность очистки модельных растворов независимо от способа подготовки хемосорбента объясняется практически полным извлечением молибдена из раствора в виду его низкой исходной концентрации и высоким расходом хемосорбента (ТВ : Ж = 1 : 100). Поэтому было принято решение в дальнейших исследованиях, для наиболее репрезентативного представления результатов оценки влияния различных параметров на процесс очистки, значение концентрации модельного раствора увеличить до 1 мг/дм³, а соотношение ТВ : Ж использовать 1 : 250, кроме того для минимизации влияния сторонних факторов было принято решение в дальнейших исследованиях не добавлять гидроксид натрия для изменения значения рН модельных растворов. В качестве исходного материала для приготовления хемосорбента по аналогии с предыдущими исследованиями был взят образец стружки нелегированной стали СтЗсп1.

Для изучения влияния предварительной обработки стружки стали, интенсифицирующей процесс формирования оксидов железа на поверхности отходов металлообработки, часть образцов стружки стали подвергалась предварительной обработке дистиллированной водой и серной кислотой с концентрацией 0,01 N и выдерживалась на открытом воздухе в течение трех суток. Растворы более концентрированной кислоты для обработки стружки не применялись, так как ранее было установлено, что при увеличении концентрации кислоты эффективность очистки снижается, а остаточная концентрация железа в растворе после очистки увеличивается (таблица 2.11). Далее модельные растворы объемом 250 см³ с концентрацией молибдена 1 мг/дм³ совмещались с 1 г образцов обработанной и необработанной стружки стали в режиме перемешивания на орбитальном шейкере KS 260 basic IKA (скорость перемешивания 300 об/мин) в течение 20 часов. Исследования проводились при температуре, равной 18 °С и рН = 5,2. Результаты определения эффективности очистки приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Эффективность очистки модельных растворов от молибдена с использованием обработанной и необработанной стружки стали

Активатор коррозии	Эффективность очистки, %
Без активатора	21
H ₂ O дист.	52
H ₂ SO ₄ C=0,01 N	54

Как видно из таблицы 3.1, предварительная обработка стружки стали как дистиллированной водой, так и 0,01 N раствором серной кислоты позволяет повысить эффективность очистки примерно на 30 %. Однако результаты эксперимента показали, что использование даже слабых растворов кислот для проведения процессов активации нецелесообразно, в виду дополнительных затрат. В связи с этим в дальнейших исследованиях была использована необработанная стружка стали, а также стружка стали, предварительно обработанная дистиллированной водой.

На следующем этапе лабораторных исследований было изучено влияние крупности железосодержащих металлических отходов на эффективность очистки. Известно, что измельчение хемосорбционного материала приводит к увеличению площади контакта с очищаемой водой и, как следствие, значительно повышает величину хемосорбции загрязняющих веществ из раствора [146].

Для этого были взяты образцы стружки нелегированной стали Ст3сп1 со следующими значениями удельной площади поверхности 30, 25, 15 и 8 см²/г. Величина удельной площади поверхности определялась методом БЭТ на быстродействующем анализаторе удельной поверхности и размеров пор Quantachrome NOVA 1000e (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Быстродействующий анализатор удельной поверхности и размеров пор Quantachrome NOVA 1000e

Далее модельные растворы объемом 250 см³ с концентрацией молибдена 1 мг/дм³ совмещались с 1 г образца стружки стали в режиме перемешивания на орбитальном шейкере KS 260 basic IKA (скорость перемешивания 300 об/мин) в течение 20 часов. Исследования проводились при температуре 18 °С и рН = 5,2. Концентрация молибдена определялась до и после очистки на атомно-эмиссионном спектрометре ICPE-9000 в соответствии с М-02-1109-09 [145].

Результаты анализов обрабатывались с вычислением среднего арифметического значения эффективности очистки из двух параллельно выполненных экспериментов (таблица 3.2). Относительное отклонение значений каждого из двух параллельных экспериментов от среднего арифметического не превышало 10 %.

Таблица 3.2 – Эффективность очистки модельных растворов от молибдена с использованием стружки стали с различной удельной площадью поверхности

Удельная площадь поверхности образцов стружки стали, см ² /г	8	15	25	30
Э _{обработанная} , %	23	37	51	58
Э _{необработанная} , %	15	24	28	37

Как видно из таблицы 3.2, с ростом удельной площади поверхности стружки стали эффективность очистки возрастает по причине увеличения скорости коррозии и образования оксидов железа.

Для изучения кинетики процесса очистки модельных растворов от молибдена были построены изотермы хемосорбции. В качестве хемосорбентов были использованы образцы стружки стали марки СтЗсп1 с различными значениями удельной площади поверхности (30, 25, 15 и 8 см²/г). На первом этапе эксперимента было определено равновесное время контакта для каждого из образцов. Для этого готовились модельные растворы объемами 1000 см³ с концентрацией молибдена 1 мг/дм³, в которые добавлялись навески стружки стали массой 4 г. Далее растворы перемешивались при помощи верхнеприводного перемешивающего устройства ES-8300 со скоростью вращения 300 об/мин (рисунок 3.2), и из них через определенные промежутки времени отбирались аликвоты модельного раствора объемом 5 см³, необходимые для проведения двух параллельных измерений на атомно-эмиссионном спектрометре ICPE-9000. Результаты определения равновесного времени контакта представлены в таблице 3.3.



Рисунок 3.2 – Установление равновесного времени контакта образца стружки стали с удельной площадью поверхности $30 \text{ см}^2/\text{г}$ с модельным раствором молибдена

Таблица 3.3 – Равновесное время контакта стружки стали и модельных растворов молибдена

Удельная площадь поверхности образцов стружки стали, $\text{см}^2/\text{г}$	8	15	25	30
$t_{\text{обработанная}}, \text{ч}$	52	52	72	72
$t_{\text{необработанная}}, \text{ч}$	48	48	72	72

Для построения изотерм хемосорбции были приготовлены модельные растворы с диапазоном концентраций молибдена $0,1 - 1000 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Навески стружки стали с различными значениями удельной площади поверхности ($30, 25, 15$ и $8 \text{ см}^2/\text{г}$) массой $0,4 \text{ г}$ (рисунок 3.3) добавлялись к модельным растворам $V = 100 \text{ см}^3$ (для обеспечения соотношения ТВ:Ж = 1:250) в режиме перемешивания на орбитальном шейкере KS 260 basic ИКА (скорость перемешивания $300 \text{ об}/\text{мин}$) в течение равновесного времени контакта.

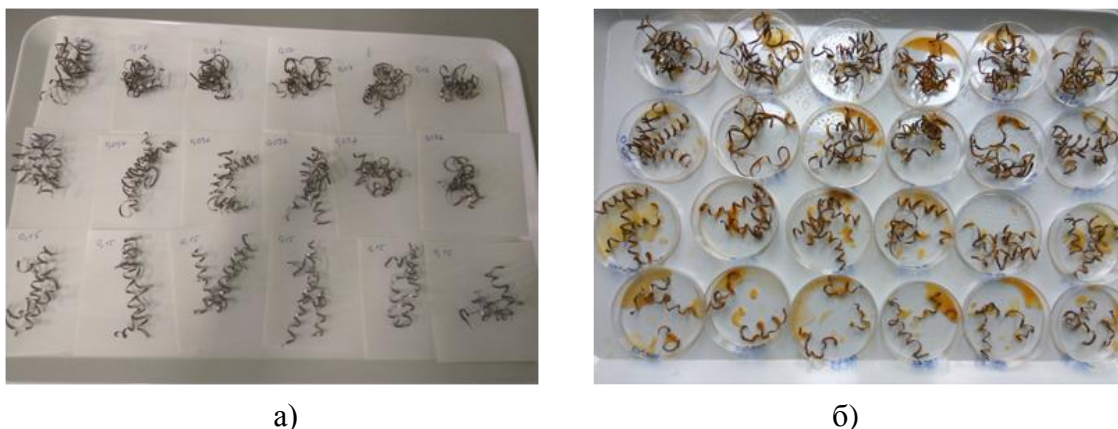


Рисунок 3.3 – Навески стружки стали с различной удельной площадью поверхности: а – без предварительной обработки, б – с предварительной обработкой

Исследования проводились при температуре, равной $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, и $\text{pH} = 5,2$ (рисунок 3.4).

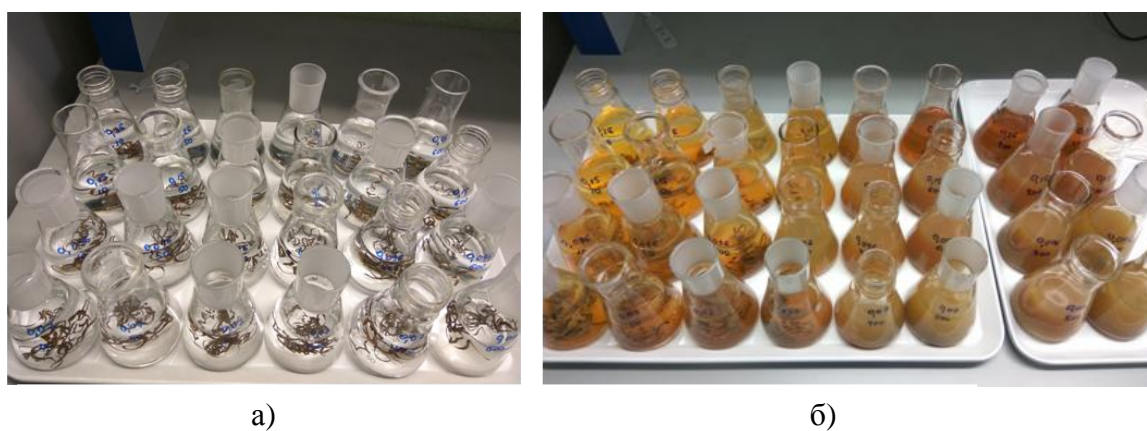


Рисунок 3.4 – Модельные растворы с различной концентрацией молибдена: а – первые минуты контакта стружки стали с модельными растворами, б – после перемешивания в течение равновесного времени контакта (72 ч.)

Расчет статической обменной емкости хемосорбента проводился по стандартной методике, разработанной НИИ Минерального сырья, «СТО РосГео 08-002-98. Технологические методы исследования минерального сырья» [147]. При однократном введении сорбента в количестве g (г) на определенный объем

обрабатываемой воды исходным расчетным уравнением является уравнение баланса:

$$COE \cdot g + V \cdot C_{равн} = V \cdot C_{исх}, \quad (3.1)$$

где: COE – статическая обменная емкость, мг/г;

g – масса сухого сорбента, г;

V – объем приливаемого к сорбенту раствора, $дм^3$;

$C_{исх}$ – концентрация извлекаемого компонента в исходном растворе, $мг/дм^3$;

$C_{равн}$ – остаточная (равновесная) концентрация извлекаемого компонента, устанавливающаяся в растворе после взаимодействия с сорбентом в течение равновесного времени, $мг/дм^3$;

Статическая обменная емкость при заданных рабочих условиях эксперимента определялась из уравнения баланса:

$$COE = \frac{(C_{исх} - C_{равн}) \cdot V}{g} \quad (3.2)$$

По полученным данным были построены изотермы хемосорбции (рисунок 3.5).

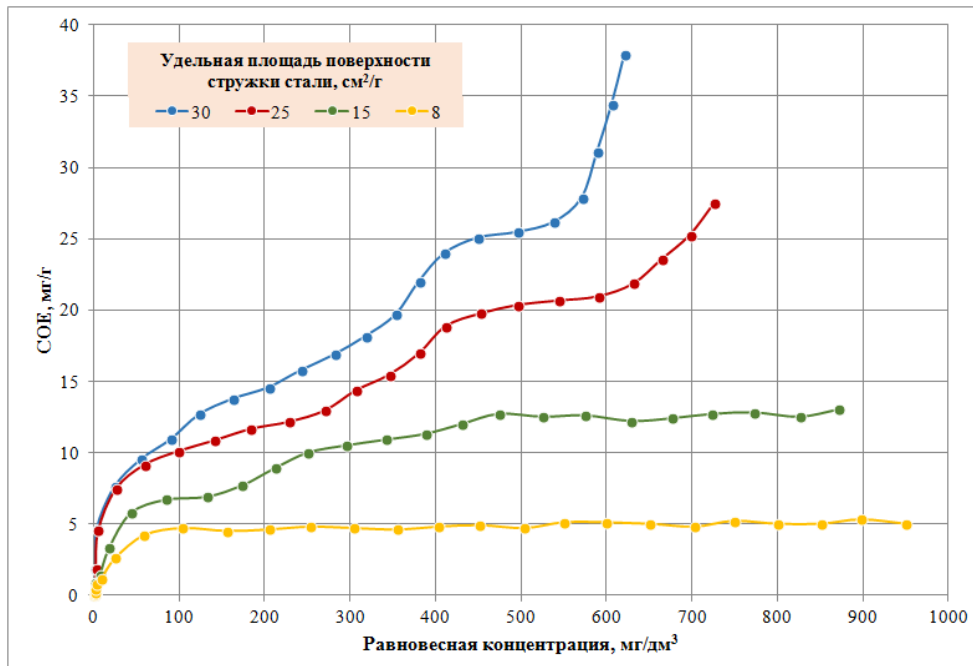


Рисунок 3.5 – Изотермы процесса хемосорбции молибдена из модельных растворов на стружки стали без предварительной обработки ($t = 18 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Также были построены изотермы хемосорбции для предварительно обработанной стружки (рисунок 3.6). Ход эксперимента аналогичен предыдущему.

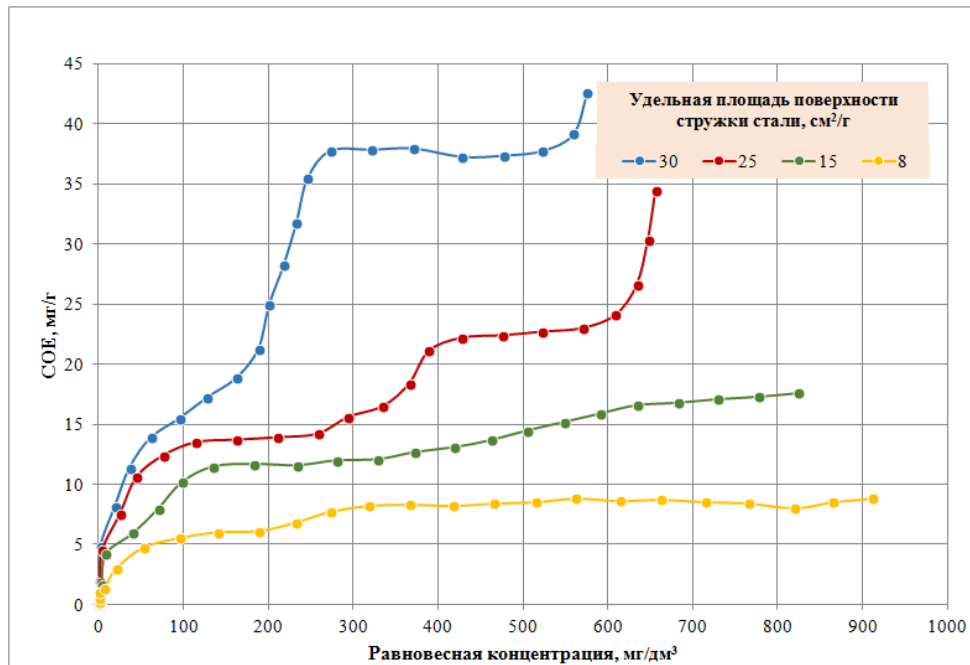


Рисунок 3.6 – Изотермы процесса хемосорбции молибдена из модельных растворов на стружки стали с предварительной обработкой ($t = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Из графиков (рисунок 3.5 и 3.6) видно, что для стружки с большей удельной поверхностью величина хемосорбции гораздо выше по сравнению с величиной хемосорбции на стружке с более низким значением удельной площади поверхности при одних и тех же равновесных концентрациях. Кроме того, различается характер кривых, описывающих изотермы хемосорбции молибдена из раствора на стружке стали с различной удельной площадью поверхности. При удельной площади поверхности 25 и 30 $\text{см}^2/\text{г}$ статическая обменная емкость резко возрастает с увеличением концентрации молибдена в исходном растворе. Для стружки стали с удельной площадью поверхности 15 $\text{см}^2/\text{г}$ с увеличением концентрации молибдена в исходном растворе наблюдается лишь незначительный прирост статической обменной емкости, стремящейся к постоянным значениям $\text{СОЕ} = 18\text{ мг/г}$ и $\text{СОЕ} = 12\text{ мг/г}$ для обработанной и

необработанной стружки стали, соответственно. При более низком значении удельной площади поверхности $8 \text{ см}^2/\text{г}$ статическая обменная емкость принимает вид кривой насыщения с максимальными значениями $\text{СОЕ} = 8,8 \text{ мг/г}$ и $\text{СОЕ} = 5 \text{ мг/г}$ для обработанной и необработанной стружки стали, соответственно. Это можно объяснить тем, что при высоких значениях концентраций молибдена в исходном растворе на поверхности стружки стали с небольшой удельной площадью образуется тонкий слой молибдатов железа и происходит пассивация, которая препятствует формированию новых окислов железа и, как следствие, прохождению дальнейшего процесса очистки. В случае предварительно обработанной стружки поверхность изначально оказывается более развитой, и процесс пассивации идет медленнее, вследствие чего статическая обменная емкость оказывается выше. При большей удельной площади поверхности стружки процесс коррозии происходит быстрее, чем формирование молибдатов железа [148].

Результаты исследований показали, что скорость хемосорбции молибдена на стружке стали из растворов будет зависеть от интенсивности процесса образования окислов железа, формирующих с молибденом нерастворимые соединения. В свою очередь интенсивность образования окислов железа определяется скоростью коррозии, которая зависит от температуры, рН раствора и содержания растворенного кислорода в воде.

С повышением температуры скорость коррозии, как правило, возрастает, так как возрастает скорость химических реакций, скорость диффузии и растворимость продуктов коррозии, защищающих поверхность. Однако с повышением температуры падает растворимость кислорода в воде. Поэтому, если коррозия протекает в закрытой системе, то ее скорость растет с повышением температуры – рисунок 3.7, кривая 1. Если система открытая, то скорость коррозии начнет падать при температуре примерно $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ вследствие удаления O_2 из раствора – кривая 2 [149]. Кроме того, с повышением температуры могут создаваться условия для возникновения защитной оксидной пленки на поверхности, и тогда скорость коррозии также уменьшится.

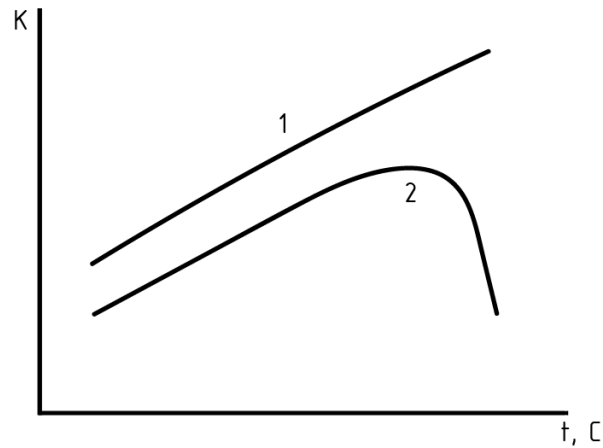


Рисунок 3.7 – Зависимость скорости коррозии железа в воде от температуры: 1 – для закрытой системы, 2 – для открытой системы

Для установления эффективности очистки модельных растворов от молибдена при различных температурах были приготовлены модельные растворы с концентрацией молибдена 1 мг/дм^3 и выдержаны в термостате при температурах 25, 20, 15, 10 и 5°C . Измерение температуры проводилось лабораторным термометром. При более высоких температурах исследования не проводились ввиду их отсутствия на рассматриваемом объекте. Далее модельные растворы объемом 250 см^3 смешивались с 1 г обработанной и необработанной стружки стали с удельной площадью поверхности $25 \text{ см}^2/\text{г}$ на орбитальном шейкере со скоростью 300 об/мин в течение 20 часов. Концентрацию молибдена определяли до и после очистки на атомно-эмиссионном спектрометре ICPE-9000 в соответствии с М-02-1109-09 [145].

На рисунке 3.8 представлены результаты эксперимента, которые обрабатывались с вычислением среднего арифметического значения эффективности очистки из двух параллельно выполненных экспериментов. Относительное отклонение значений каждого из двух параллельных экспериментов от среднего арифметического не превышало 10 %.

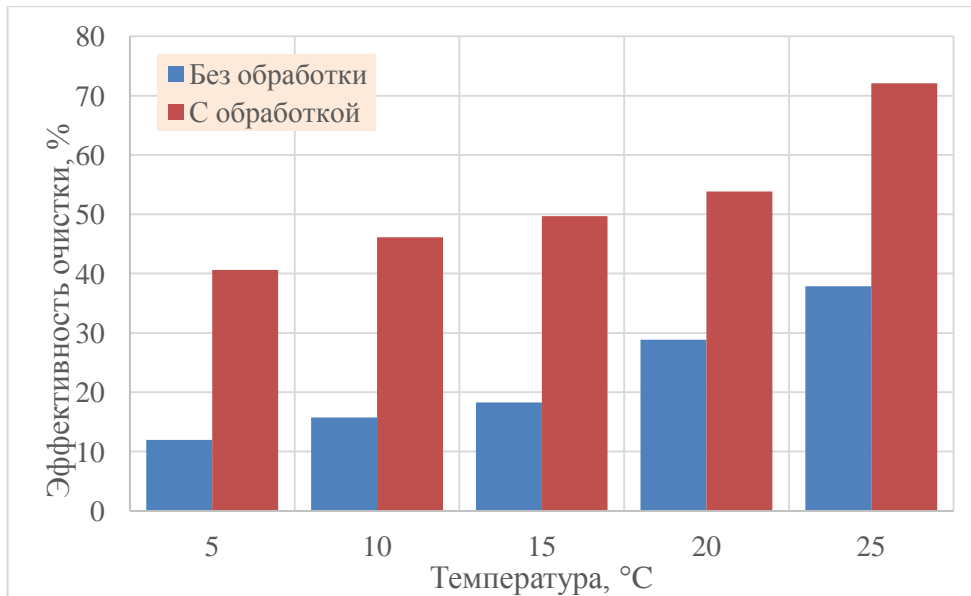


Рисунок 3.8 – Изменение эффективности очистки модельных растворов от молибдена в зависимости от температуры

Из рисунка 3.8 видно, что с повышением температуры степень извлечения молибдена возрастает, так как происходит интенсификация процесса образования окислов железа на поверхности стружки и формирования нерастворимых молибдатов железа.

Следующая серия экспериментов была посвящена изучению влияния значения рН среды на эффективность очистки модельных растворов от молибдена. Зависимость скорости коррозии от значения рН среды представлена на рисунке 3.9. По данным литературных источников установлено, что при $\text{pH} > 9,5$ железо пассивируется и скорость коррозии уменьшается [150]. При рН от 4 до 9,5 — остается постоянной из-за коррозии с кислородной деполяризацией. В кислых средах при повышении рН до 4 скорость коррозии закономерно увеличивается.

Высокая скорость коррозии в кислой среде ($\text{pH} < 4$) объясняется растворением пленки оксида железа, снижением значения рН на поверхности железа, непосредственным контактом железа с электролитом. При этом увеличение скорости реакции является результатом увеличения скорости выделения водорода.

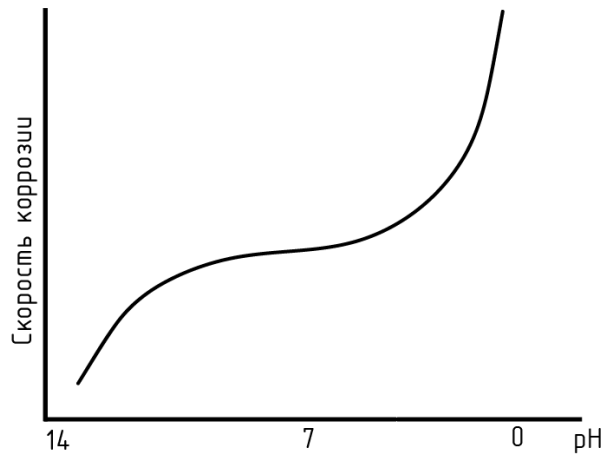


Рисунок 3.9 – Зависимость скорости коррозии железа в воде от значения pH среды

В пределах $\text{pH} = 4 - 10$ скорость коррозии железа определяется только скоростью диффузии кислорода к поверхности металла. Основным диффузионным барьером – пленка оксида железа (II) – постоянно обновляется в ходе коррозионного процесса. Независимо от величины pH в этих границах поверхность железа всегда контактирует со щелочным раствором, насыщенным гидратированным оксидом железа ($\text{pH} = 9,5$).

Увеличение щелочности среды ($\text{pH} > 10$) вызывает возрастание pH на поверхности железа. Скорость коррозии при этом уменьшается, так как железо все больше и больше пассивируется в присутствии щелочей и растворенного кислорода [150].

Изучение влияния pH среды на процессы хемосорбции ионов молибдена проводилось в интервале от 3 до 9 единиц при постоянной температуре модельного раствора 18°C . Для регулирования pH использовали 1 М растворы азотной кислоты и гидроксида натрия. Остальные условия проведения эксперимента аналогичны условиям, при которых изучалось влияние температуры на хемосорбционную способность стружки стали по отношению к молибдену.

Как видно из рисунка 3.10, при $\text{pH} = 3$ наблюдается резкое увеличение степени извлечения молибдена из раствора для стружки стали с предварительной обработкой практически на 50 % и на 70 % при отсутствии обработки. Это

объясняется высокой скоростью коррозии в кислой среде, что приводит к образованию большого количества оксидов железа, обладающих высокой реакционной способностью и формирующих нерастворимые молибдаты.

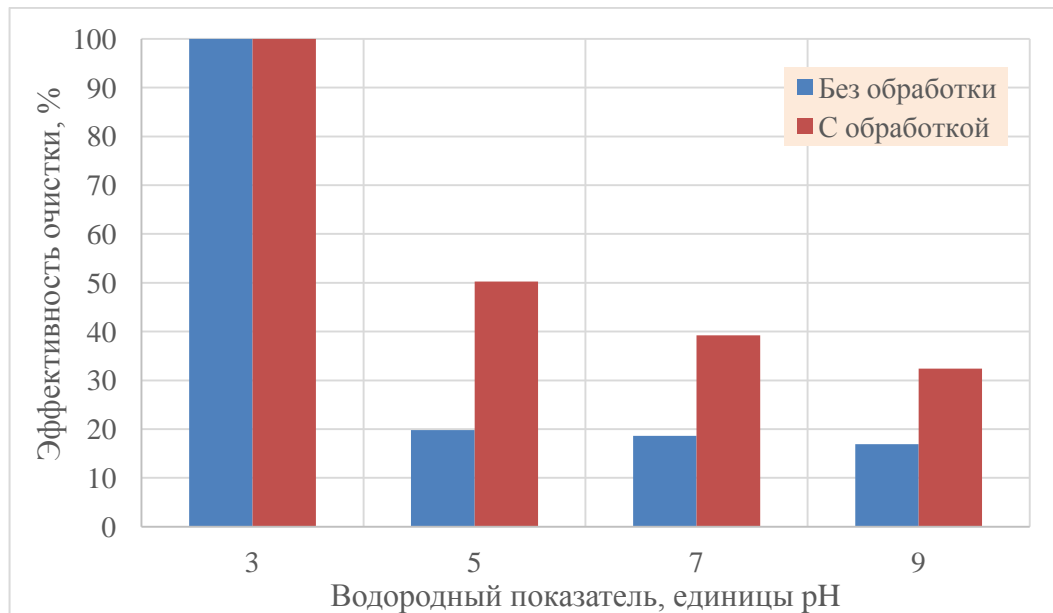


Рисунок 3.10 – Влияние рН на степень извлечения ионов молибдена из модельного раствора

Одним из немаловажных факторов, влияющих на эффективность очистки модельных растворов от молибдена с использованием железосодержащих отходов металлообработки, является содержание растворенного кислорода в растворе. Зависимость скорости коррозии от содержания растворенного кислорода в воде представлена на рисунке 3.11. Если кислород играет роль деполяризатора, то скорость коррозии растет по линейной зависимости (1). Если кислород выступает в роли пассиватора (2), то при малых и средних концентрациях O_2 скорость коррозии возрастает вследствие потерь металла на образование оксида, а при больших – падает, так как вся поверхность металла покрыта защитной оксидной пленкой. Следует отметить, что кислород способствует уменьшению числа коррозионных центров на поверхности металла, на которых может возникнуть коррозионный процесс, но вместе с тем увеличивает скорость коррозии в точке, начавшей корродировать [151].

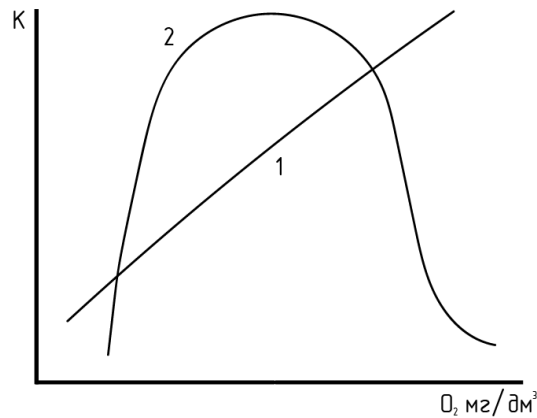


Рисунок 3.11 – Зависимость скорости коррозии железа в воде от содержания растворенного кислорода в воде: 1 – кислород выступает в роли деполаризатора, 2 – в роли пассиватора

Для определения влияния содержания растворенного кислорода на эффективность очистки модельных растворов от молибдена была собрана установка, изображенная на рисунке 3.12.

Модельные растворы с концентрацией молибдена 1 мг/дм^3 и объемом 250 см^3 смешивались с 1 г обработанной и необработанной железной стружки с удельной площадью поверхности $25 \text{ см}^2/\text{г}$. Далее для создания обстановки с низким содержанием растворенного кислорода модельный раствор в одной из бутылей (5) был дегазирован при помощи водоструйного вакуумного насоса, а затем продувался водородом с расходом 1 л/мин в течение всего времени контакта. В двух других бутылях (2, 3) были созданы открытая и закрытая системы, соответственно, для этого после добавления стружки стали одна бутылка плотно закрывалась пробкой (3), а другая оставлялась открытой (2) на протяжении всего времени контакта.

Для создания окислительной обстановки с высоким содержанием растворенного кислорода через модельный раствор в последней бутылки (4) прокачивался кислород чистотой $99,995 \%$ и расходом $1 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в течение всего времени контакта. Остальные условия проведения эксперимента аналогичны

условиям, при которых изучалось влияние температуры и pH на хемосорбционную способность стружки стали по отношению к молибдену.

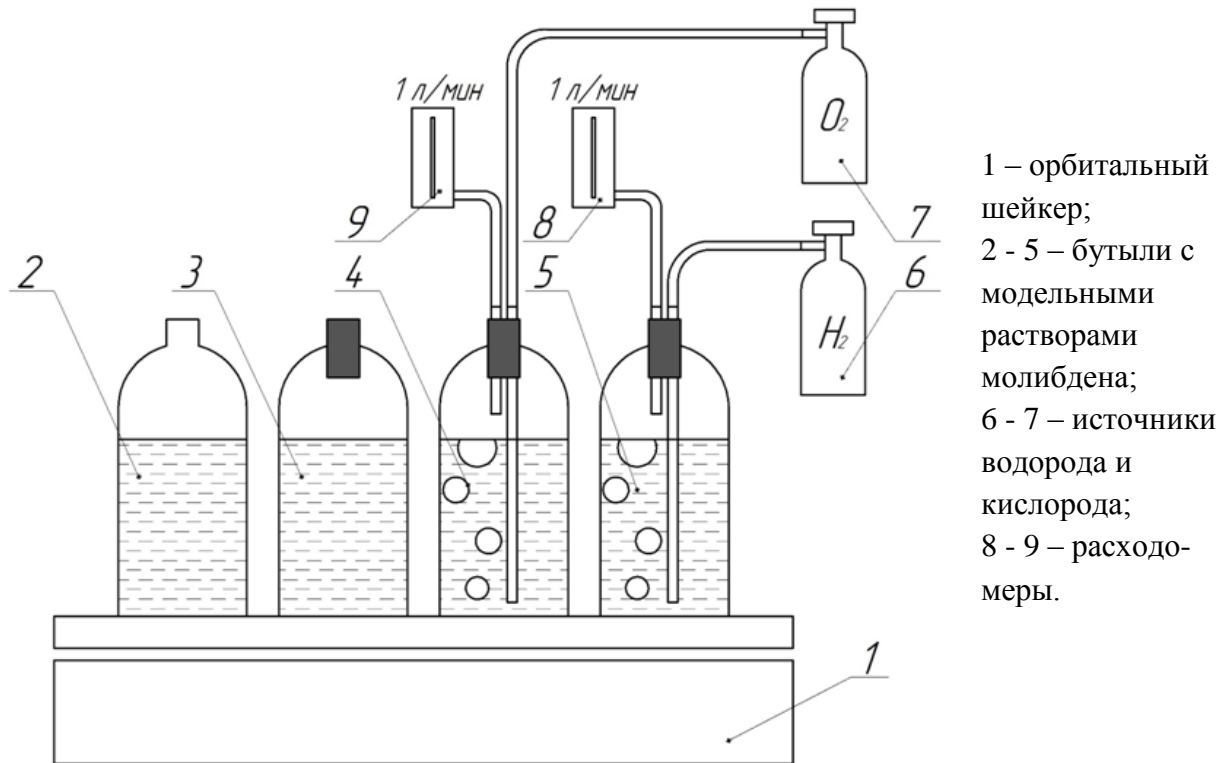


Рисунок 3.12 – Схема установки для определения эффективности очистки модельных растворов от молибдена в зависимости от содержания растворенного кислорода

Содержание растворенного кислорода измерялось после процесса очистки при помощи анализатора Multi 340i (рисунок 3.13). Причем бутылку с модельным раствором, которая продувалась водородом (5), и бутылку, в которой была создана закрытая система (3), продували аргоном сразу после окончания процесса очистки во избежание погрешностей, связанных с попаданием в них кислорода воздуха, а только потом происходил замер содержания растворенного кислорода в воде.



Рисунок 3.13 – Мультипараметровый анализатор Multi 340i WTW

На рисунке 3.14 представлены результаты определения эффективности очистки модельных растворов от молибдена, которые обрабатывались с вычислением среднего арифметического значения из двух параллельно выполненных экспериментов. Относительное отклонение значений каждого из двух параллельных экспериментов от среднего арифметического не превышало 10 %.

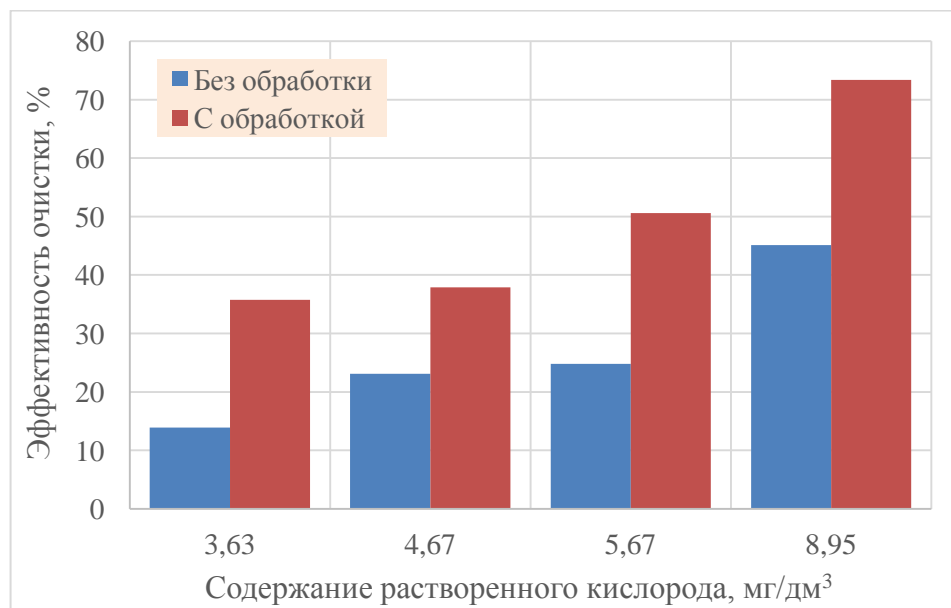


Рисунок 3.14 – Влияние содержания растворенного кислорода на эффективность очистки модельных растворов от молибдена

Из графика (рисунок 3.14) видно, что с увеличением содержания растворенного кислорода в модельных растворах возрастает эффективность очистки. Это связано с интенсификацией процесса коррозии стружки стали, а также с образованием преимущественно оксида железа (III), который показал большую эффективность по сравнению с оксидом железа (II) в предыдущих экспериментах.

Поскольку поглотительная способность хемосорбентов в одно- и многокомпонентных системах может сильно варьироваться, на следующем этапе исследований была изучена эффективность очистки реальных рудничных вод производственных объектов АО «Апатит» от молибдена с использованием железосодержащих отходов металлообработки в статических условиях. Для этого был проведен отбор пробы воды в месте сброса шахтных вод с горизонтов +250 м и +320 м Кировского рудника (пункт 2.4 в приложение А). Химический состав рудничных вод представлен в таблице 3.4, значение рН составило 8,2.

Таблица 3.4. – Химический состав рудничных вод +250 м и +320 м горизонтов в месте сброса

Элемент	Al ³⁺	Ca ²⁺	Fe _{общ}	Mg ²⁺	Mo ⁶⁺	Na ⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
мг/дм ³	5,62	22,10	2,37	0,76	0,11	65,30	3,65	7,35	87,30	56,55

Как видно из таблицы 3.4 концентрация молибдена в рудничных водах составляет 110 мкг/дм³. Также был приготовлен модельный раствор с концентрацией молибдена $C = 110$ мкг/дм³, величина рН которого была доведена до значения 8,2 при помощи 1 М раствора гидроксида натрия. Модельные растворы, а также пробы воды $V = 250$ см³ совмещались с 1 г образцов стружки стали в режиме перемешивания на орбитальном шейкере KS 260 basic ИКА (скорость перемешивания 300 об/мин) в течение 20 часов. Исследования проводились при температуре 18 °С. В таблице 3.5 представлены результаты определения эффективности очистки растворов от молибдена, которые

обрабатывались с вычислением среднего арифметического значения из двух параллельно выполненных экспериментов. Относительное отклонение значений каждого из двух параллельных экспериментов от среднего арифметического не превышало 10%.

Таблица 3.5 – Эффективность очистки модельных растворов и реальных рудничных вод Кировского рудника от молибдена с использованием железосодержащих отходов металлообработки в статических условиях

Раствор	Модельный раствор	Рудничная вода
$\mathcal{E}_{\text{обработанная}}, \%$	99	98
$\mathcal{E}_{\text{необработанная}}, \%$	99	92

Представленные в таблице 3.5 данные свидетельствуют о возможности применения железосодержащих металлических отходов для очистки рудничных вод производственных объектов АО «Апатит».

3.2 Проведение лабораторных экспериментов по изучению эффективности очистки модельных растворов от молибдена с использованием хемосорбента в динамических условиях

Реализация очистки карьерных и рудничных вод предприятия АО «Апатит» в статических условиях является весьма сложной задачей, так как для очистки требуется строительство отстойников, для которых необходимы значительные площади. Принимая во внимание сложный рельеф местности, данное строительство будет сопряжено с проведением дорогостоящих буровзрывных работ.

В связи с этим следующим этапом лабораторных исследований стала оценка эффективности очистки модельных растворов от молибдена с использованием хемосорбента в динамических условиях.

Для изучения эффективности очистки модельных растворов от молибдена в зависимости от расхода очищаемой воды было поставлено пять стеклянных

колонок диаметрами 20 мм. Каждая колонка заполнялась 25 г предварительно обработанной стружки стали СтЗсп1 с удельной площадью поверхности $25 \text{ см}^2/\text{г}$ (толщина слоя 17,5 см), объем стружки составил 55 см^3 . Модельный раствор с концентрацией молибдена $C_{\text{Mo}} = 100 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ пропусклся параллельно через колонки с расходами $\sim 3, 5, 9, 18$ и $42 \text{ см}^3/\text{мин}$, постоянство расхода обеспечивалось при помощи перистальтического насоса. Значение pH раствора составляло 5,2; температуры – $18 \text{ }^\circ\text{C}$. Порции раствора на выходе из колонок отбирали через каждый час в течение 12 часов. Концентрацию молибдена на протяжении всего эксперимента определяли до и после процесса очистки атомно-абсорбционным методом на спектрометре АА-7000 с электротермической атомизацией в соответствии с М-02-2406-13 [13]. Полученные результаты значений эффективности очистки представлены на рисунок 3.15. Необходимо отметить, что эффективность очистки для каждого из расходов на протяжении всего эксперимента оставалась постоянной с незначительными флуктуациями.

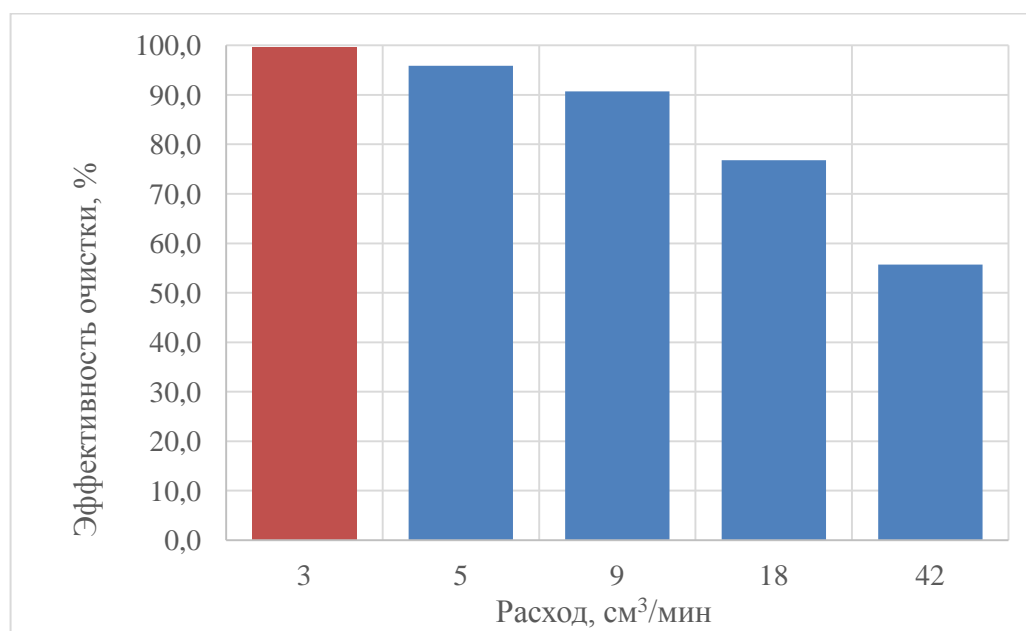


Рисунок 3.15 – Изменение эффективности очистки модельного раствора от молибдена в зависимости от его расхода

Из графика видно, что максимальная эффективность очистки ($\Theta = 99,8\%$) обеспечивается при расходе $3 \text{ см}^3/\text{мин}$, что объясняется большим временем

контакта раствора с хемосорбентом. Поэтому он был выбран для определения динамической емкости хемосорбента.

Для определения динамической емкости хемосорбента по молибдену была собрана колонка аналогичная вышеописанной. Модельный раствор с концентрацией молибдена $C_{Mo} = 100 \text{ мкг/дм}^3$ пропусклся через колонку с расходом $\sim 3 \text{ см}^3/\text{мин}$, постоянство расхода обеспечивалось при помощи перистальтического насоса (рисунок 3.16).

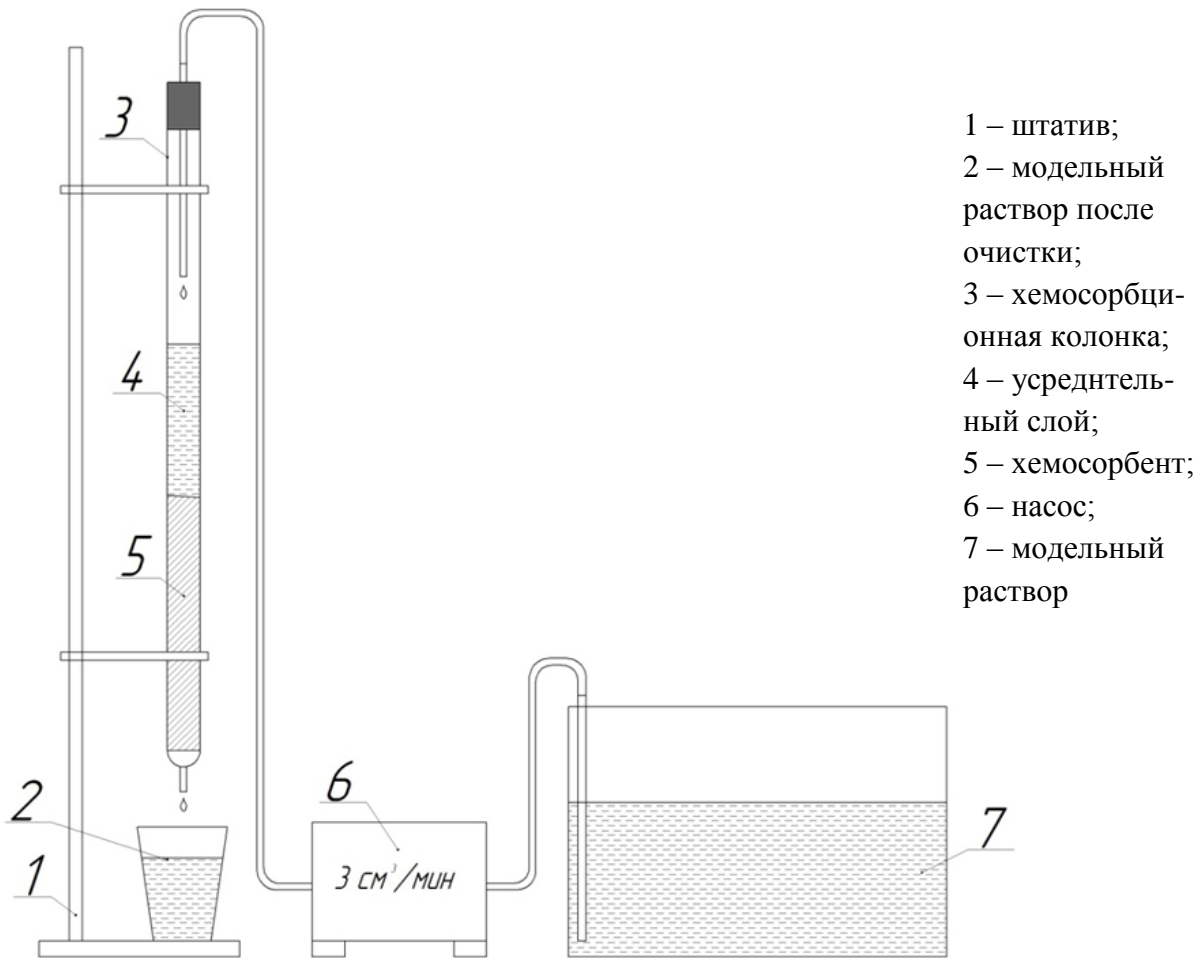


Рисунок 3.16 – Схема установки для определения динамической емкости хемосорбента на основе железосодержащих металлических отходов по молибдену

Значение pH раствора составляло 5,2; температура – 18 °С. Порции раствора на выходе из колонки отбирались четыре раза в сутки через каждые 6 часов. 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.

На следующем этапе исследований был определен расход хемосорбента, требуемый для достижения эффективности очистки не ниже 99,2%. Для этого отработанная стружка стали (в течение 31 суток), была извлечена из колонки, помещена в ультразвуковую ванну и залита 1 дм³ деионизированной воды для удаления уже образовавшихся продуктов коррозии и хемосорбции. Удаление окислов и продуктов хемосорбции проводилось в жестких условиях в течение 120 мин при температуре 45 °С. Затем стружка стали была извлечена из ультразвуковой ванны, высушена и взвешена. Разница между начальной и конечной массой составила 1,42 г. За время работы колонки через нее был пропущен модельный раствор объемом 134 дм³. По полученным данным был определен удельный расход стружки стали, который составил 11 г на 1 м³ очищаемой воды. Как было отмечено выше, эффективность очистки сточных вод от молибдена зависит от скорости коррозии стружки стали. Согласно литературным сведениям, скорость коррозии стали при температуре 18 °С и значении рН = 5,2 составляет 0,003 г/м²-час [152]. В пересчете на условия эксперимента (удельная площадь поверхности стружки стали 25 см²/г, масса навески 25 г, время проведения эксперимента 744 часа) прокорродировать должна стружка стали массой 1,395 г, что совпадает со значениями, полученными в ходе эксперимента.

Кроме того, было проведено изучение возможности десорбции молибдена из продуктов хемосорбции. Для этого раствор из ультразвуковой ванны (после удаления со стружки стали продуктов коррозии и хемосорбции) центрифугировался, после чего в нем была измерена концентрация молибдена,

которая составила $1,5 \text{ мкг/дм}^3$. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процессы десорбции незначительны.

Недостатком рассмотренной установки, являются слишком крупные поровые каналы, 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, представленная хемосорбентом и кварцевым песком. Для оценки эффективности очистки модельного раствора в динамических условиях в зависимости от типа загрузки была поставлена серия экспериментов с использованием трех сорбционных колонок (рисунок 3.17) диаметром 20 мм.

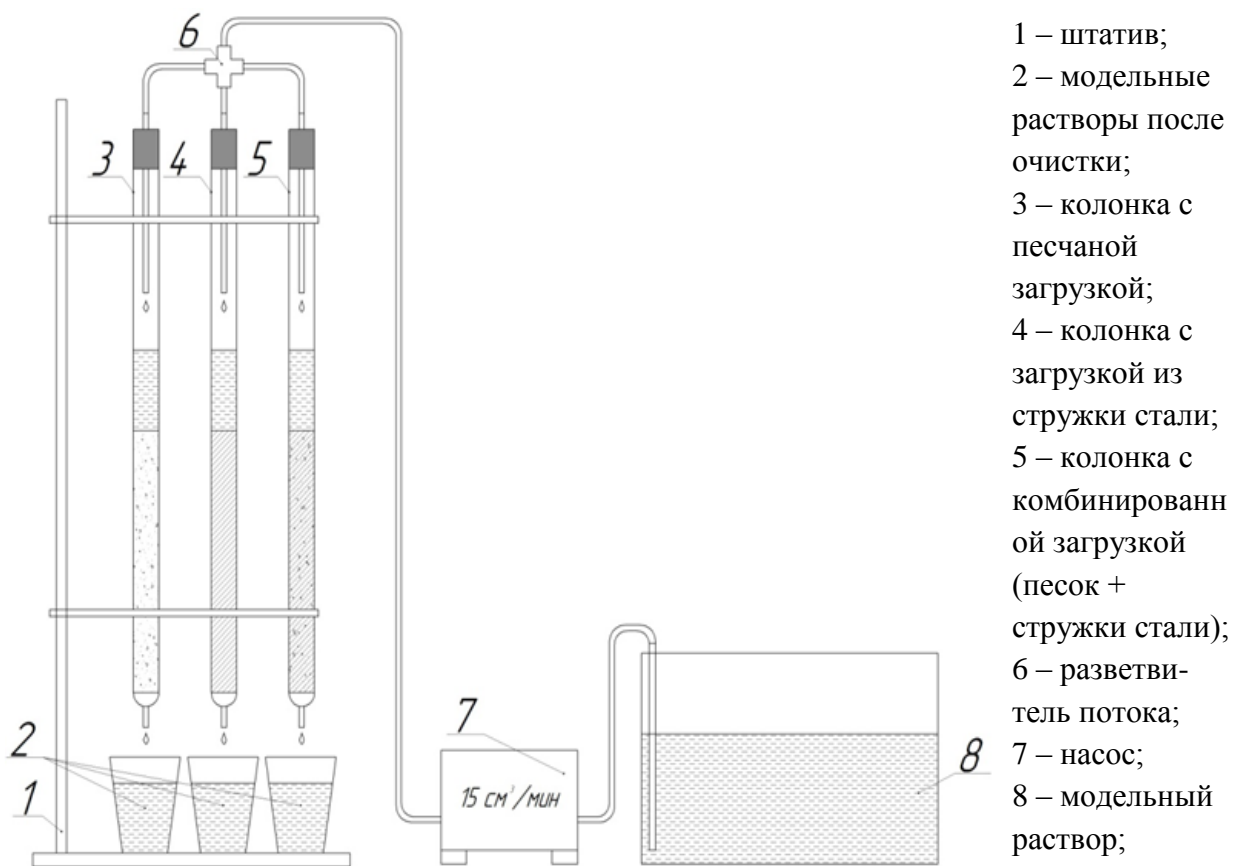


Рисунок – 3.17 Схема установки для изучения эффективности очистки модельных растворов от молибдена в динамических условиях в зависимости от типа загрузки

Первая колонка заполнялась 135 г кварцевого песка крупностью 1 - 2 мм; вторая – 25 г предварительно обработанной стружки стали СтЗсп1 с удельной площадью поверхности $25 \text{ см}^2/\text{г}$; третья – смесью кварцевого песка массой 63 г крупностью 1 - 2 мм и предварительно обработанной стружки стали СтЗсп1 массой 25 г с удельной площадью поверхности $25 \text{ см}^2/\text{г}$ (соотношение хемосорбент : песок = 1: 2,5). Толщина слоя во всех трех колонках составила 18 см, а объем загрузки – $56,5 \text{ см}^3$. Значение рН раствора составляло 5,2; температуры – 18 °С. Модельный раствор с концентрацией молибдена $C_{\text{Mo}} = 100 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ пропусклся через колонки с расходом $\sim 5 \text{ см}^3/\text{мин}$, постоянство расхода обеспечивалось при помощи перистальтического насоса.

Порции раствора на выходе из колонки отбирали 4 раза в сутки через каждые 6 часов в течение 5 суток. Полученные результаты значений эффективности представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Эффективность очистки модельного раствора от молибдена в динамических условиях с различными типами загрузки хемосорбционных колонок

Тип загрузки	Кварцевый песок	Стружка стали	Комбинированная загрузка (кварцевый песок + сружка стали)
Эффективность очистки, %	отсутствует	95,0	99,5

Как видно из таблицы 3.5, более высокая эффективность очистки модельного раствора от молибдена достигается при использовании комбинированной загрузки хемосорбционной колонки за счет увеличения площади и времени контакта.

Для изучения эффективности очистки модельных растворов от молибдена с использованием комбинированной загрузки в зависимости от расхода очищаемой воды было поставлено пять стеклянных колонок с диаметрами 20 мм. Каждая колонка заполнялась смесью кварцевого песка массой 63 г крупностью 1 - 2 мм, и

предварительно обработанной стружки стали Ст3сп1 массой 25 г с удельной площадью поверхности $25 \text{ см}^2/\text{г}$ (соотношение хемосорбент : песок = 1: 2,5). Толщина слоя во всех пяти колонках составила 18 см, а объем загрузки – $56,5 \text{ см}^3$. Модельный раствор с концентрацией молибдена $C_{\text{Mo}} = 100 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ пропусклся параллельно через колонки с расходами $\sim 3, 5, 9, 18$ и $42 \text{ см}^3/\text{мин}$, постоянство расхода обеспечивалось при помощи перистальтического насоса. Значение pH раствора составляло 5,2; температуры – $18 \text{ }^\circ\text{C}$. Порции раствора на выходе из колонок отбирались через каждый час в течение 12 часов. Полученные результаты значений эффективности очистки представлены на рисунок 3.17. Необходимо отметить, что эффективность очистки для каждого из расходов на протяжении всего эксперимента оставалась постоянной с незначительными флуктуациями.

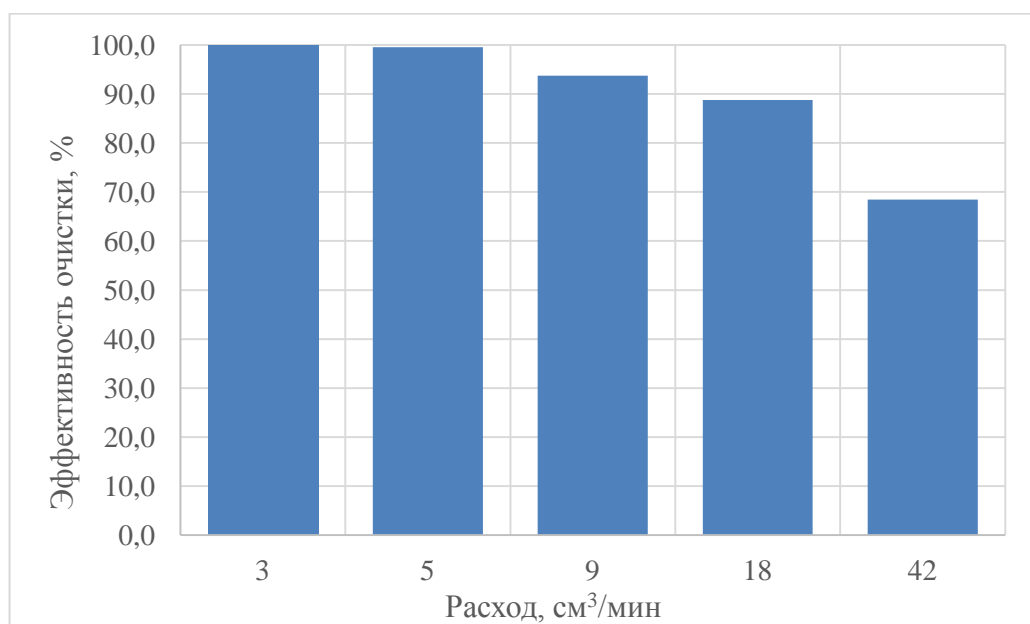


Рисунок – 3.17 Изменение эффективности очистки модельного раствора от молибдена в динамических условиях с использованием комбинированной загрузки хемосорбционной колонки в зависимости от его расхода

В общем виде, процесс очистки в колонке с комбинированной загрузкой можно условно разбить на несколько стадий:

1. формирование оксидов железа вследствие протекания процессов коррозии стружки стали;
2. образование нерастворимых частиц молибдатов железа;
3. перенос этих частиц из потока воды на поверхность кварцевого песка;
4. закрепление частиц на зернах и в поровом пространстве между ними;
5. отрыв закрепленных частиц с переходом их обратно в поток воды.

Извлечение сформировавшихся в процессе хемосорбции нерастворимых частиц молибдатов железа из воды и закрепление их на зернах кварцевого песка происходит под действием сил адгезии. Осадок, формирующийся на частицах загрузки, имеет непрочную структуру, которая под влиянием гидродинамических сил может разрушаться. Некоторая часть ранее прилипших частиц отрывается от зерен загрузки в виде мелких хлопьев и переносится в последующие слои загрузки (суффозия), где вновь задерживается в поровых каналах. Таким образом, процесс очистки воды в колонке с комбинированной загрузкой нужно рассматривать как суммарный результат процессов хемосорбции, адгезии и суффозии.

Важно отметить, что в результате использования комбинированной загрузки не происходит обогащения модельного раствора ионами железа в процессе очистки. В случае загрузки, состоящей только из железосодержащих металлических отходов, в модельном растворе после очистки наблюдается превышение ПДК_{р.х.} по железу в 5-10 раз. Это связано с тем, что при использовании комбинированной загрузки на поверхности кварцевого песка происходит коагуляция и адгезия продуктов коррозии стружки стали, не принимающих участие в процессе очистки модельного раствора от молибдена [148].

Также стоит отметить, что использование комбинированной загрузки позволяет избежать попадания в очищенные воды продуктов хемосорбции за счет их адгезии на кварцевом песке. Кроме того, наряду со снижением концентрации молибдена на выходе из колонки с комбинированной загрузкой можно ожидать также уменьшение содержания взвешенных частиц.

3.3 Проведение укрупненных лабораторных испытаний по изучению эффективности очистки модельных растворов от молибдена с использованием хемосорбента

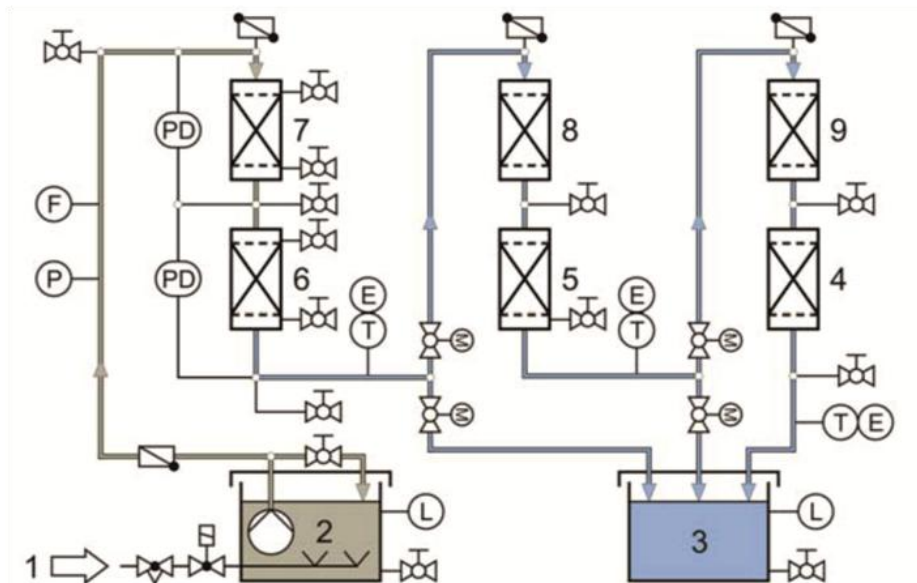
На завершающей стадии исследований хемосорбента были проведены укрупненные лабораторные испытания на стенде по трехступенчатой очистке воды (фильтрация, сорбция, ионный обмен; Gunt Hamberg CE 581 Water Treatment Plant 1, Германия). Внешний вид установки представлен на рисунке 3.18.



Рисунок 3.18 – Внешний вид установки Gunt Hamberg CE 581 Water Treatment Plant 1

Данная установка позволяет проводить эксперименты с одновременным использованием до четырех видов загрузок в обособленных колоннах. Расход модельного раствора регулируется встроенным насосом в широком диапазоне (30 - 1300 $\text{дм}^3/\text{час}$). Для оценки эффективности очистки модельных растворов каждая из колонн оборудована пробоотборным краном. Кроме того, при помощи

встроенных датчиков проводится непрерывное измерение гидравлического сопротивления каждой колонны, удельной электропроводности и температуры. Максимальное значение гидравлического сопротивления каждой из колонн составляет 2,5 бар. Технологическая схема представлена на рисунке 3.19.



Условные обозначения: 1 – Подача сжатого воздуха; 2 – Бак с модельным раствором; 3 – Бак с очищенной водой; 4 – Ионообменный фильтр смешанного действия; 5 - 8 – Колонны с сорбентами; 9 – Катионит; E – Датчики измерения удельной электропроводности; F – Расходомер; L – Поплавковый датчик измерения уровня воды; P – Манометр для определения общего давления в системе; PD – Датчики измерения гидравлического сопротивления колонн; T – Термометр

Рисунок 3.19 – Технологическая схема установки Gunt Hamberg CE 581 Water Treatment Plant 1

Для проведения укрупненных лабораторных испытаний по очистке модельных растворов от молибдена с использованием хемосорбента на основе железосодержащих металлических отходов одна из колонн лабораторного стенда диаметром 200 мм была заполнена комбинированной загрузкой (рисунок 3.20).

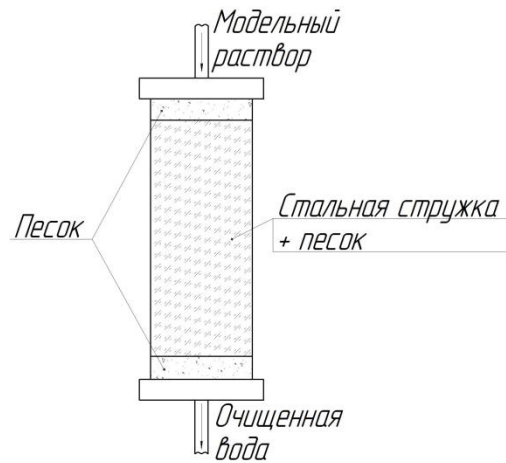


Рисунок 3.20 – Схема хемосорбционной колонны с комбинированной загрузкой для проведения укрупненных лабораторных испытаний

Нижний слой колонны представлен песчаной подушкой, высотой 50 мм, из кварцевого песка с крупностью 1 - 2 мм;. Далее засыпалась предварительно подготовленная стружка стали Ст3сп1 массой 4,5 кг с удельной площадью поверхности $25 \text{ см}^2/\text{г}$, которая пересыпалась кварцевым песком для уменьшения размеров поровых каналов; высота слоя – 550 мм. Последний верхний слой колонны также представлен песчаной подушкой высотой 50 мм. Общая масса кварцевого песка составила 11,2 кг, соотношение железосодержащий хемосорбент : песок = 1 : 2,5, общий объем загрузки – $0,011 \text{ м}^3$ (рисунок 3.21).



Рисунок 3.21 – Сбор хемосорбционной колонны для проведения укрупненных лабораторных испытаний по очистке модельных растворов от молибдена

Для проведения укрупненных лабораторных испытаний модельный раствор с концентрацией молибдена $C_{Mo} = 100 \text{ мкг/дм}^3$ готовился на основе водопроводной воды, состав которой представлен в таблице 3.7. Значение pH раствора доводилось до 8 при помощи 10 М раствора гидроксида натрия; температура воды составляла 18°C .

Таблица 3.7 – Химический состав водопроводной воды

Элемент	Al^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	$F_{\text{общ}}$	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-
$C, \text{ мкг/дм}^3$	0,09	9,51	2,64	9,67	2,09	0,196	23,08	5,09	18,3	7,21

Модельный раствор пропусклся через колонну с расходом $\sim 100 \text{ дм}^3/\text{час}$, Отбор проб осуществлялся через каждые 20 мин в течение 10 суток. На протяжении всего времени эксперимента проводилось измерение гидравлического сопротивления колонны. Полученная кривая, выражающая зависимость эффективности очистки от времени, представлена в приложении Б. Характер кривой объясняется присутствием нескольких стадий процесса очистки. На первой стадии процесс коррозии металлических отходов и формирование оксидов железа происходит значительно быстрее, чем формирование нерастворимых молибдатов железа на поверхности стружки стали, поэтому эффективность очистки возрастает. Постепенно поверхность стружки стали покрывается пленкой нерастворимых молибдатов железа, которая препятствует процессу коррозии, происходит пассивация. Образование оксидов железа начинает происходить медленнее, и поэтому эффективность очистки снижается. Затем под действием потока воды образовавшаяся пленка разрушается, частички молибдатов железа отрываются и задерживаются зернами кварцевого песка. Процесс коррозии возобновляется, начинается активное образование оксидов железа и эффективность очистки снова возрастает. Как видно из графика, флуктуации становятся менее выраженными. Это связано с тем, что площадь

поверхности стружки стали возрастает, и, как следствие, скорости формирования оксидов железа и продуктов хемосорбции постепенно выравниваются.

Начальное значение гидравлического сопротивления составляло 0,15 бар. Постепенно в толще загрузки происходило уменьшение свободного объема пор, в результате чего возрастало гидравлическое сопротивление в системе (рисунок 3.22). После достижения в колонне максимального значения гидравлического сопротивления 2,5 бар через 175 часов, была произведена регенерация загрузки путем обратной промывки фильтра в течение 20 минут. В результате гидравлическое сопротивление снизилось до значения 0,18 бар, и опыт был продолжен, при этом процессов десорбции не наблюдалось, а эффективность очистки модельного раствора от молибдена осталась на прежнем уровне (приложение Б).



1



2

Рисунок 3.22 – Хемосорбционная колонна 1 – сразу после установки, 2 – через 48 часов после начала процесса очистки.

На сегодняшний день на производственных объектах АО «Апатит» должна обеспечиваться эффективность очистки рудничных вод от молибдена не ниже 95 %. Результаты, полученные в ходе укрупненных лабораторных испытаний при расходе модельного раствора 100 дм³/час показали, что на протяжении всего эксперимента требуемая эффективность очистки не обеспечивалась ввиду возникающих флуктуаций в процессе очистки. Для увеличения эффективности очистки расход модельного раствора был уменьшен до 65 дм³/час, при этом на протяжении всего эксперимента достигалась эффективность очистки не ниже 95%. Учитывая значительный расход рудничных и карьерных вод на предприятии АО «Апатит» добиться повышения эффективности очистки путем увеличения времени контакта хемосорбента с очищаемыми водами возможно путем разведения потоков на несколько параллельно работающих хемосорбционных колонн.

При использовании комбинированной загрузки расход стружки стали, требуемый для очистки модельного раствора от молибдена, снижается. Как было установлено выше динамическая емкость хемосорбента лимитируется только скоростью коррозии стружки стали, которая при температуре 18 °С и значении рН = 8 составляет 0,002 г/м²-час [152]. В пересчете на условия эксперимента (удельная площадь поверхности стружки стали 25 см²/г, масса стружки стали 4,5 кг, расход очищаемой воды 65 дм³/час) расход металлических отходов составит 0,35 г на 1 м³ очищаемой воды.

Выводы к третьей главе

1. Увеличение эффективности очистки модельных растворов от молибдена на 30 % с использованием хемосорбента может быть достигнуто путем предварительной обработки стружки стали дистиллированной водой за счет интенсификации процессов формирования оксидов железа на поверхности металлических отходов.
2. Изучение кинетики хемосорбции показало, что статическая обменная емкость (СОЕ) стружки стали по отношению к молибдену ограничивается

процессом пассивации железа, происходящим при формировании молибдатов железа на поверхности стружки стали с удельной поверхностью меньше $15 \text{ см}^2/\text{г}$, причем при большем значении удельной площади поверхности, СОЕ резко возрастает с увеличением концентрации молибдена в исходном растворе.

3. В лабораторных условиях было установлено: с ростом температуры, содержания растворенного кислорода в воде и уменьшением рН раствора происходит увеличение эффективности очистки модельных растворов от молибдена.

4. Увеличение эффективности очистки модельных растворов от молибдена в динамических условиях достигается при использовании комбинированной загрузки из хемосорбента и кварцевого песка фракцией 1 - 2 мм с массовым соотношением хемосорбент : песок = 1 : 2,5.

5. Эффективность очистки (не менее 95%) модельных растворов от молибдена в динамических условиях достигается в случае использования комбинированной загрузки при расходе модельного раствора $65 \text{ дм}^3/\text{час}$ через загрузку объемом $0,0011 \text{ м}^3$.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ РУДНИЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ АО «АПАТИТ»

4.1 Разработка системы разведения рудничных и природных вод

По данным мониторинговых исследований, содержание ионов молибдена, превышающее значение ПДК_{р.х.}, было отмечено на всех выпусках рудничных и сточных вод производственных объектов АО «Апатит» (Глава 1). В связи с этим, проблема очистки стоков от молибдена на предприятии стоит особенно остро. В настоящее время нормирование молибдена в водах осуществляется только на выпуске № 4, который представлен стоками от Объединенного Кировского и Расвумчоррского рудников. Поэтому автором проводится разработка и оценка эффективности системы очистки рудничных вод на примере выпуска № 4.

Объемы водопритоков Кировского и Расвумчоррского рудников согласно данным предприятия и концентрации молибдена в рудничных водах представлены в таблице 4.1 и в приложении В.

Основным приемником рудничных вод Объединенного Кировского рудника является река Саамская. Долина реки Саамской расположена в центре Кукисвумчорр-Юкспорского месторождения апатит-нефелиновых руд, разделяя его на два самостоятельных месторождения. Средняя часть долины реки, в пределах рудного тела, в настоящее время представляет собой выработанное пространство Саамского карьера. Естественное русло реки прослеживается до начала карьера, а затем отводится по водоотводящей штольне, сооруженной на верхней бровке восточного борта Саамского карьера, и системе гидротехнических сооружений в откосах борта карьера и поступает на нижнюю площадку карьера. С нижней площадки карьера, по системе водоводов, принудительным водоотливом поверхностные воды реки поступают через рабочий горизонт +170 м Кировского рудника в отстойник ЗВС № 2, а затем в естественное русло р. Саамская ниже впадения руч. Ворткеуай. Рудничные воды с горизонтов +320 м и +250 м отводятся совместно и формируют новый исток реки Саамской. Рудничные воды

с горизонта + 90 м сбрасываются в ручей Ворткеуай, который затем впадает в р. Саамскую.

Рудничные воды с горизонта +530 м Расвумчоррского рудника сбрасываются в ручей Кристальный, вытекающий из-под отвалов и складов забалансовой руды. Рудничные воды с горизонтов +470 м, +440 м и +430 м Расвумчоррского рудника сбрасываются в р. Юкспорйок. Река Юкспорйок является приемником руч. Кристального, р. Подъемной и руч. Гакмана и впадает в р. Саамскую ниже сброса рудничных вод с горизонта + 170 м.

Таблица 4.1 – Объемы водопритоков Кировского и Расвумчоррского рудников и содержание молибдена в рудничных водах

Горизонт	Расход, м ³ /час		Всего за год, м ³	C _{Мо} , мкг/дм ³
Объединенный Кировский рудник				
+320м	средн.	168	1 473 504	111
	max	291		
	min	92		
+250м	средн.	1110	9 740 160	98
	max	1857		
	min	445		
+170м	средн.	110	1 019 880	41
	max	167		
	min	31		
карьер	средн.	961	8 434 296	13
	max	2882		
	min	254		
+90м	средн.	1079	9 472 032	38
	max	2148		
	min	448		
Всего по руднику:	средн.	3440	30 139 872	-
	max	8245		
	min	1705		
Расвумчоррский рудник				
+530м	средн.	175	1 274 064	100
	max	527		
	min	50		
+470м	средн.	163	1 353 624	353
	max	360		
	min	92		

Продолжение таблицы 4.1

+440м	средн.	133	1 093 560	81
	max	233		
	min	79		
+430м	средн.	199	1 407 384	41
	max	340		
	min	12		
Всего по руднику:	средн.	585	5 128 632	-
	max	1962		
	min	214		

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 селективную очистку рудничных вод Кировского рудника горизонтов +320 м, +250 м, а также отдельно очистку рудничных вод горизонта +170 м, до смешения с карьерными водами.

На Расвумчоррском руднике отмечаются высокие содержания молибдена в рудничных водах всех горизонтов, однако объем стоков в целом ниже, чем на Кировском руднике. Кроме того, высокие содержания молибдена были отмечены в верхнем течении руч. Кристального (до сброса рудничных вод с горизонта +530 м). В настоящее время в верхнем течении руч. Кристальный протекает по территории отвалов и складов забалансовой руды Расвумчоррского рудника, что приводит к его загрязнению продуктами выщелачивания молибдена и появлению экстремально высоких концентраций молибдена. Ручей Кристальный относится к малым постоянным водотокам с годовым объемом притока 4 160 тыс. м³/год. Перехват верхнего течения руч. Кристального, путем его отведения в искусственный канал, позволит предотвратить вынос молибдена из-под отвалов и

складов забалансовой руды, при этом отведенные воды позволят разбавить стоки, что снизит в них концентрацию контролируемых веществ.

Перехват поверхностного стока путем сооружения отводного канала верхнего течения руч. Кристального позволит снизить количество вод, требующих очистки, в среднем на 4 000 тыс.м³/год.

Устройство кюветов, нагорных и продольных водоотводных канав включает в себя подготовительные, основные и завершающие работы. К основным работам относятся разработка кювета или канавы и укрепление их стенок и дна. Для устройства траншей под элементы водоотводных и дренажных систем чаще всего используются экскаваторы с обратной лопатой.

Работы по нарезке кюветов следует выполнять в направлении, противоположном направлению течения воды от устьевого сооружения вверх по трассе. Водоотводные канавы следует разрабатывать, начиная с пониженных мест рельефа. При объемах вынимаемого грунта, превышающих возможности размещения его в пределах полосы отвода, работы следует производить экскаватором с транспортировкой автомобилями – самосвалами. Выгрузку грунта производить в местах понижения рельефа с последующим профилированием.

С учетом рекогносцировки местности ориентировочно длина проектируемого канала составит 2 км. Гидравлический расчёт водоотводных канав проводился по уравнению равномерного движения (4.1) [153]:

$$Q = \omega \cdot C \cdot \sqrt{R \cdot i}, \quad (4.1)$$

которое получено с помощью выражения (4.2):

$$Q = V \cdot \omega, \quad (4.2)$$

и формулы Шези (4.3):

$$V = C \cdot \sqrt{R \cdot i}, \quad (4.3)$$

где: Q – расход воды, м³/с;

ω – площадь живого сечения потока, м²;

V – средняя скорость течения воды, м/с;

C – скоростной коэффициент (коэффициент Шези), м^{0,5}/с;

R – гидравлический радиус, м;

i – продольный уклон дна канала (0,001 для водоотводных канав).

Для вычисления скоростного коэффициента наиболее простой и удобной является формула Маннинга (4.4):

$$C = \frac{\sqrt[6]{R}}{n} = \frac{R^{0,167}}{n}, \quad (4.4)$$

где: n – коэффициент шероховатости, определяется в зависимости от рода крепления дна и стенок русел.

На практике наиболее распространённой формой поперечного сечения нагорной канавы является трапецеидальное (рисунок 4.1).

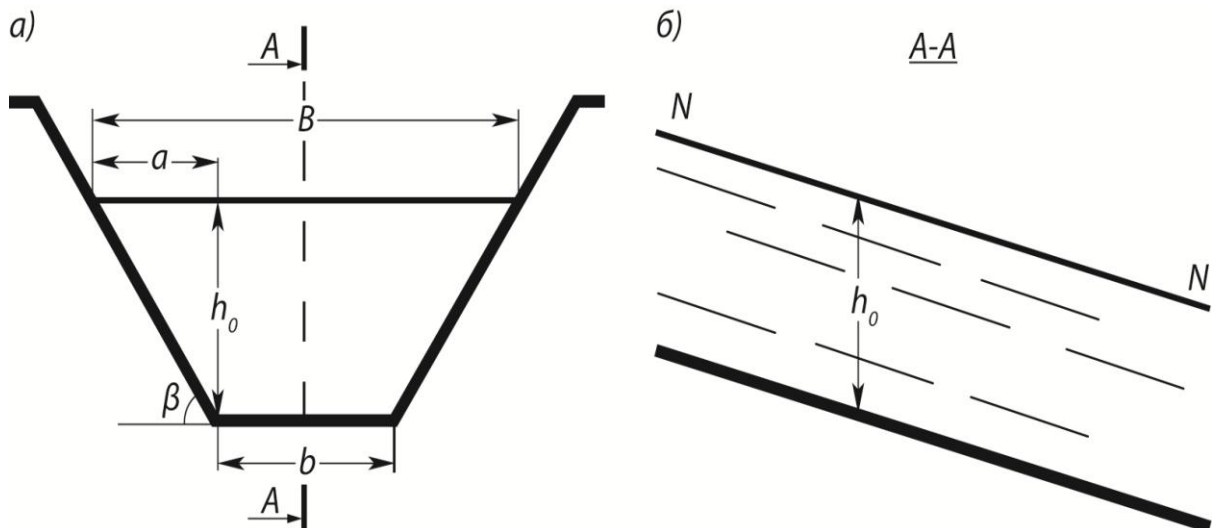


Рисунок 4.1 – Поперечный (а) и продольный (б) разрезы трапецеидального канала (канавы)

Площадь живого сечения потока рассчитывается по формуле (4.5):

$$\omega = b \cdot h_0 + m \cdot h_0^2, \quad (4.5)$$

где: b – ширина канала по дну, м (должна быть не менее) 0,6 м;

h_0 – нормальная глубина, м;

$m = \text{ctg} \beta = a / h$ – коэффициент откоса (назначается в зависимости от рода грунта, в котором устроена канава, или в зависимости от одежды откоса), в расчетах значение коэффициента откоса принималось равным 1,5;

a – величина заложения откоса, м.

Смоченный периметр, т.е. длина контура живого сечения по стенкам русла:

$$\chi = b + 2 \cdot h_0 \cdot \sqrt{1 + m^2}, \quad (4.6)$$

Гидравлический радиус:

$$R = \frac{\omega}{\chi}, \quad (4.7)$$

В расчетах в качестве значения расхода принимался максимальный расход ручья Кристального $0,5 \text{ м}^3/\text{с}$. Наиболее сложной задачей являлось определение нормальной глубины. Для ее определения используется несколько способов: определение нормальной глубины методом подбора, графический метод определения нормальной глубины, определение нормальной глубины с помощью ЭВМ.

В работе для вычисления нормальной глубины использовался метод подбора. Для этого задавался ряд произвольных глубин h_0 (например, 0,5 м, 0,7 м, 1,0 м), затем вычислялись соответствующие им расчётные расходы $Q_p = 0,31, 0,63, 1,39 \text{ м}^3/\text{с}$ (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Расчет нормальной глубины водоотводящей канавы

№ п/п	Наименование величин	Номер попытки			
		1	2	3	4
1	Нормальная глубина, м	0,5	0,7	1,0	0,63
2	Ширина канала по дну, м	0,6	0,6	0,6	0,6
3	Площадь живого сечения потока, м^2	0,68	1,16	2,10	0,97
4	Смоченный периметр, м	2,40	3,12	4,21	2,87
5	Гидравлический радиус, м	0,28	0,37	0,50	0,34
6	Коэффициент Шези, $\text{м}^{0,5}/\text{с}$	27,0	28,2	29,7	27,8
7	Расчетный расход, $\text{м}^3/\text{с}$	0,3	0,63	1,39	0,50

Затем по полученным данным строился график $h_0 = h_0(Q_p)$, на котором по заданному в исходных данных расходу $Q = 0,5 \text{ м}^3/\text{с}$ определялась нормальная глубина, которая составила $h_0 = 0,63 \text{ м}$. С целью проверки этой глубины её значение подставлялось в таблицу 4.2 (попытка 4), рассчитывался расход

$Q = 0,499 \text{ м}^3/\text{с}$ и ошибка $\delta = 100 \% \cdot (0,5 - 0,499) / 0,5 = 0,2 \%$. Так как $\delta = 0,2 \% < 5 \%$, то значение искомой нормальной глубины $h_0 = 0,63 \text{ м}$.

Из данных таблицы 4.2 следует, что при ведении работ объем грунта, подлежащий извлечению, составит 756 м^3 .

Для проведения работ по извлечению грунта планируется использовать технику, стоящую на балансе предприятия, а именно, экскаватор ЭО-2621, технические характеристики которого представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Технические характеристики экскаватора ЭО 2621 с обратной лопатой

Общие данные	
База экскаватора ЭО 2621, трактор	"Беларусь", ЮМЗ-6АЛ/6АМ
Номинальная мощность двигателя	44(60) кВт (л.с.)
Расход топлива, л/час	10,8
Скорость передвижения	0,58-5,3 (2,1 - 19,0) м/с (км/ч)
Преодолеваемый уклон пути	0,17 (10) рад (град)
Рабочие параметры обратной лопаты	
Емкость ковша	0,25 м ³
Ширина ковша	0,76 м
Продолжительность рабочего цикла	18 с

Теоретическая производительность экскаватора определяется по формуле (4.8):

$$\Pi_0 = q \cdot n, \quad (4.8)$$

где: q – емкость ковша, м³;

n – конструктивно возможное (расчетное) число рабочих циклов в час.

$$\Pi_0 = 0,25 \cdot 3600 / 18 = 50 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ (} 400 \text{ м}^3/\text{смену)}$$

Техническая производительность, м³/ч, определяется по формуле (4.9):

$$\Pi_T = q \cdot n_T \cdot K_T, \quad (4.9)$$

где: n_T – наибольшее возможное число циклов в минуту на практике. В расчетах принимаем, что практическая продолжительность рабочего цикла на 25 % больше теоретической;

K_{Γ} – коэффициент влияния грунта,

$$K_{\Gamma} = K_{\text{Н}} / K_{\text{Р}}, \quad (4.10)$$

где: $K_{\text{Н}}$ – коэффициент наполнения ($K_{\text{Н}} = 1,25$);

$K_{\text{Р}}$ – коэффициент разрыхления ($K_{\text{Р}} = 1,2$).

$$П_{\Gamma} = 60 \cdot 0,25 \cdot 2,7 \cdot 1,25 / 1,2 = 42,2 \text{ м}^3/\text{час}$$

Эксплуатационная производительность в отличие от технической учитывается при использовании экскаватора в зависимости от времени и квалификации машиниста:

$$П_{\text{Э}} = П_{\Gamma} \cdot K_{\text{В}} \cdot K_{\text{М}}, \quad (4.11)$$

где: $K_{\text{В}}$ – коэффициент, зависящий от использования экскаватора по времени ($K_{\text{В}} = 0,66$);

$K_{\text{М}}$ – коэффициент, зависящий от квалификации машиниста ($K_{\text{М}} = 0,86$).

$$П_{\text{Э}} = 42,2 \cdot 0,66 \cdot 0,86 = 23,9 \text{ м}^3/\text{час} = 191,2 \text{ м}^3/\text{смену}$$

Учитывая эксплуатационную производительность экскаватора, запланированные работы будут проведены в течение 4 дней при односменной работе. Для предотвращения попадания поверхностного стока с территории отвалов и складов забалансовой руды в руч. Кристальный, планируется его заключение в трубу на всем протяжении траншеи. Таким образом, концентрация молибдена в верхнем течении руч. Кристального снизится до фоновых значений (1 ПДК_{р.х.}).

Для установления значений концентрации молибдена в контрольном створе после очистки рудничных вод +250 м, +320 м и +170 м горизонтов Кировского рудника, а также рудничных вод всех горизонтов Расвумчоррского рудника и отведения руч. Кристального, был произведен расчет разбавления. При этом эффективность очистки рудничных вод от молибдена была принята равной 95 %, исходя из результатов, полученных при проведении укрупненных лабораторных испытаний (глава 3). Контрольный створ Выпуска № 4 расположен на расстоянии 100 м от рассеивающей дамбы на оз. Большой Вудъявр Результаты представлены в приложении В.

Расчет разбавления в водотоках проводился отдельно для каждого участка детальным методом Караушева, так как ограничений применения этого метода не выявлено [154]. Величина разбавления в озере Большой Вудъявр после рассеивающей дамбы рассчитывалась методом Руффеля для рассредоточенного глубинного выпуска сточных вод в верхнюю треть глубины водоема и распространения загрязненного потока вдоль берега под воздействием прямого поверхностного течения [154].

Кратность общего разбавления находится как произведение начального и основного разбавлений: $n = n_n \cdot n_o$. Начальное разбавление вычисляется по формуле (4.12):

$$n_n = \frac{Q_0 + 0,0118 \cdot H^2}{Q_0 + 0,00118 \cdot H^2}, \quad (4.12)$$

где: Q_0 – расход сточных вод выпуска, м³/с;

H – средняя глубина водоема вблизи выпуска, м.

По данным предприятия максимальный расход сточных вод на выпуске №4 составляет 3,9 м³/с, средняя глубина оз. Большой Вудъявр на рассматриваемой территории 10 м, тогда начальное разбавление составит $n_n = 1,26$ раз.

Основное разбавление определялись при помощи номограммы (рисунок 4.2) по известному расстоянию до контрольного створа L и средней глубине оз. Большой Вудъявр на рассматриваемой территории H , для этого была проведена вертикаль от расчетного расстояния $L = 100$ м до средней глубины $H = 10$ м, а из точки пересечения – горизонтальная линия до оси ординат, в результате значение основного разбавления получено равным $n_o = 4,5$ раз. Тогда общее разбавление составит: $n = 1,26 \cdot 4,5 = 5,7$ раз.

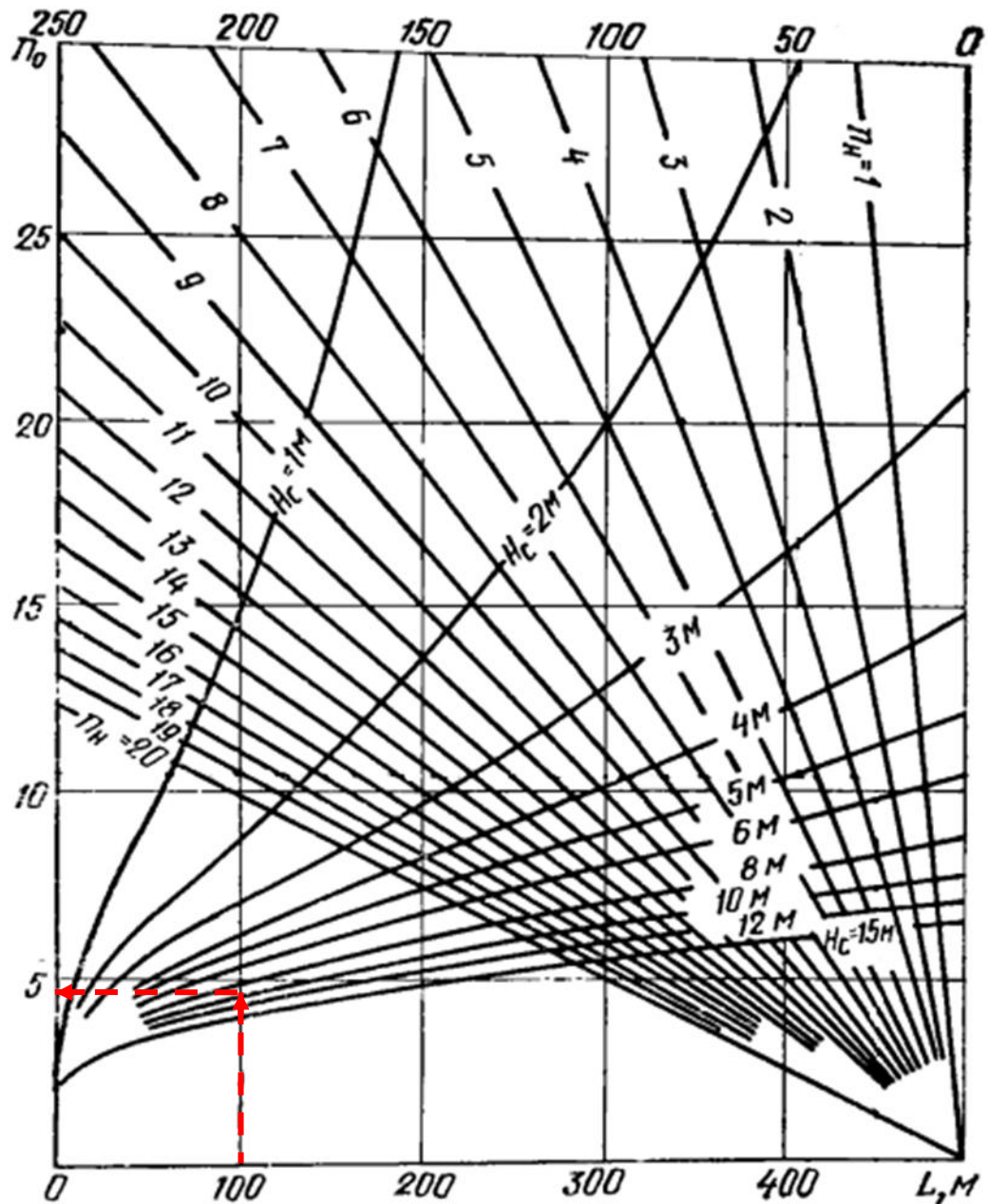


Рисунок 4.2 – Номограмма для расчета разбавления сточных вод при их выпуске вдали от берега

Реализация системы разведения природных и рудничных вод, а также выборочная очистка рудничных вод позволит снизить концентрацию молибдена в контрольном створе более чем в 25 раз до значения 0,97 ПДК_{р.х.} [155].

4.2 Расчет аппаратов для очистки молибденсодержащих вод предприятия АО «Апатит»

Для очистки рудничных вод предприятия АО «Апатит» планируется использовать хемосорбент из смеси модифицированных железосодержащих отходов и кварцевого песка. С учетом многотоннажности рудничных вод, неравномерности их притока и требуемой эффективности очистки от молибдена не ниже 95% хемосорбционную очистку решено проводить в динамических условиях [156].

Технология сорбционной очистки в динамических условиях предусматривает прохождение очищаемой воды через слой сорбента с расходом, определяемым экспериментально и обеспечивающим достаточное для достижения равновесного состояния время контакта; регенерацию сорбента и его замену с последующей утилизацией. Для аппаратного оформления процесса за основу была взята конструкция фильтра с зернистой загрузкой. При параллельной установке фильтров пропускная способность повышается за счет увеличения их числа, что позволяет очистить воду практически с любым расходом.

Фильтры с зернистой загрузкой классифицируются:

- по направлению потока: бывают с нисходящим (сверху вниз) и восходящим (снизу вверх) потоком, в отдельных случаях – с горизонтальным потоком;
- по конструкции: различают однослойные, двухслойные, аэрируемые и каркасно-засыпные;
- по виду фильтрующего материала: природные материалы (кварцевый песок, гравий, гранитный щебень, доменный шлак, керамзит, антрацит, горелые породы, мраморная крошка) или искусственные материалы (полимеры – пенополиуретан, полистирол, полипропилен и др.);
- по режиму работы: бывают периодического и непрерывного действия.

В первом случае подача очищаемой воды осуществляется дозированно с перерывами на проведение вспомогательных операций, таких как промывка и

регенерация сорбента, удаление слоя осадка, в то время как во втором случае подача очищаемой воды происходит непрерывно.

Различают рабочий режим и форсированный режим, который возникает при выключении отдельных секций фильтров на промывку и ремонт. При форсированном режиме скорость фильтрования увеличивается.

Регенерацию зернистых фильтрующих материалов производят промывкой водой или водой с воздухом, синтетические материалы обычно отжимают для регенерации.

Для снижения капитальных и эксплуатационных затрат за счет уменьшения количества фильтров необходимых на замену аппаратов, находящихся в процессе регенерации сорбента, а также во избежание снижения эффективности очистки при форсированном режиме работы, решено было использовать зернистый фильтр непрерывного действия. Кроме того должна быть возможность оснащения фильтра комбинированной загрузкой из смеси металлических отходов и кварцевого песка вместо традиционной зернистой загрузки. Обзор современных фильтров с зернистой загрузкой показал, что заявленным требованиям отвечает конструкция песчаного фильтра DynaSand, которые также имеют следующие преимущества перед другими фильтрами:

- возможность исключения первичного отстоя из-за способности фильтра справляться с высокой концентрацией взвешенных частиц;
- простая и легко обслуживаемая компоновка системы;
- отсутствие перерывов работы фильтра на обратную промывку;
- упрощенная обработка промывочных сточных вод;
- отсутствие баков запаса промывочной воды;
- незначительное падение давления, и поэтому незначительное потребление энергии;
- компактность сооружения;
- отсутствие форсунок в днище, подача воды и воздуха без риска закупорки;
- независимость от пиковых нагрузок.

Работа фильтра DynaSand (рисунок 4.3) основана на противоточном принципе. Вода для очистки поступает через впускной распределитель (1, 2) в нижней части агрегата и очищается по мере протекания вверх через слой загрузки (3) перед сбросом через выпуск фильтрата (7), находящийся вверху.



Рисунок 4.3 – Внешний вид и основные узлы фильтра DynaSand

Песок, содержащий уловленные частицы, подается из нижней части агрегата при помощи эрлифтного насоса (4) в пескопромыватель (6), находящийся вверху. Очистка песка начинается в самом насосе, в котором примеси отделяются от песчинок путем вихревого смешивания. Загрязненный песок просыпается из выпуска насоса в лабиринт промывателя, где он очищается небольшим противотоком чистой воды (8). Отделенные твердые частицы сбрасываются через выпускное отверстие для промывочной воды (9), тогда как крупинки чистого песка (которые тяжелее) возвращаются в песчаный слой. В результате слой

находится в медленном постоянном движении вниз сквозь агрегат. Подача сжатого воздуха для песочного насоса регулируется с панели управления. Таким образом, и очистка воды, и промывка песка происходят непрерывно, позволяя фильтру работать без отключения. При замене песчаной загрузки на комбинированную фильтр дополняется решеткой (5), расположенной выше эрлифта для предотвращения попадания металлических отходов в пескопромыватель.

Емкости фильтров оснащены наружными указателями уровня, которые при превышении потерь давления в фильтре подают сигнал аварии или сигнал, инициирующий процедуру промывки фильтровальной загрузки. Промывная вода может поступать непрерывно или с интервалом. Количество промывных вод благодаря возможности работы с интервалами значительно сокращается. Интервалы промывки зависят от роста потери давления на фильтрующей загрузке. При достижении определенного перепада давления пневматическая панель управления подает воздух в эрлифт соответствующего фильтра и активирует процесс промывки. Уменьшение расхода промывочной воды при уменьшении количества очищаемой воды или при уменьшении загрязненности очищаемой воды может быть также организовано через таймер, а эрлифты фильтрующих секций в соответствии с этими интервалами таймера подключаются или отключаются через панель управления. Таким образом уменьшается количество сточной воды и потребление сжатого воздуха. При повышении нагрузки на фильтры и связанным с ним повышенным загрязнением фильтрующих ячеек повышается и гидравлическое сопротивление фильтрующего слоя. Если гидравлическое сопротивление превысит заданную величину, промывка с интервалами деактивируется и запускается постоянная промывочная программа. Отфильтрованная вода покидает сооружения через сборные трубопроводы и отводящий трубопровод. Воздух подается соответствующей компрессорной установкой. Компрессоры снабжены внутренним попеременным включателем. Сжатый воздух забирается из ресивера и через маслоотделитель или водоотделитель подается на пневматические панели управления.

Для расчета необходимого количества оборудования была выбрана стандартная модель зернистого фильтра, с учетом большого объема вод (17,4 млн. м³/год), требующих очистки. Технические характеристики фильтра представлены в таблице 4.4.

По полученным экспериментальным данным (глава 3) для достижения эффективности очистки не ниже 95 % расход очищаемых вод должен составлять 65 дм³/час через загрузку объемом 0,011 м³, тогда в пересчете на объем загрузки одного фильтра (20 м³), его производительность составит 118 м³/час.

Таблица 4.4 – Технические характеристики типовой модели фильтра DynaSand DS5000 AD

Тип	Материал корпуса	Высота корпуса, мм	Внешний диаметр корпуса, мм	Толщина стенок, мм	Высота слоя загрузки, мм	Объем загрузки, м ³	Максимальная производительность, м ³ /час	Количество требуемой промывной воды, м ³ /час
DS 5000 AD	Нержавеющая сталь	6700	2800	5	4000	20	300	1% от расхода очищаемой воды

Очистку рудничных вод Кировского и Расвумчоррского рудников для достижения значений ПДК_{р.х} в контрольном створе выпуска № 4 было решено 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 4.5.

Таблица 4.5 – Распределение объемов очищаемых рудничных вод по участкам и количество требуемых фильтров.

№ участка	Горизонт	Максимальный расход рудничных вод, м ³ /час	Суммарный максимальный расход очищаемых вод участка, м ³ /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)

В пределах каждого участка фильтры соединяются трубной обвязкой, которая распределяет поступающую воду, а также отводит фильтрат и промывную воду (рисунок 4.4). Каждый фильтр оснащен платформой для удобного доступа в процессе проверок или обслуживания.



Рисунок 4.4 – Компоновка 20 свободно стоящих фильтров DynaSand

В период половодья при максимальных расходах рудничных вод предусматривается работа всех фильтров (за исключением запасных), по мере

уменьшения расходов часть фильтров выводится из работы. Количество работающих фильтров по месяцам для каждого из участков представлено в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Число работающих фильтров по месяцам для каждого из участков

Месяц	Участок №1		Участок №2		Участок №3		Участок №4	
	Максим альный расход, м ³ /час	Кол-во фильт- ров, шт	Максим альный расход, м ³ /час	Кол-во фильт- ров, шт	Максим альный расход, м ³ /час	Кол-во фильт- ров, шт	Максим альный расход, м ³ /час	Кол-во фильт- ров, шт
Январь	872	8	67	1	286	3	61	1
Февраль	977	8	74	1	297	3	59	1
Март	1444	12	134	1	354	3	179	2
Апрель	1206	10	212	2	350	3	62	1
Май	1970	17	219	2	712	6	498	5
Июнь	2148	18	167	2	933	8	527	5
Июль	2014	17	153	2	693	6	443	4
Август	1859	16	170	2	378	4	292	3
Сентябрь	1554	14	162	2	646	6	165	2
Октябрь	1335	12	140	1	543	5	134	1
Ноябрь	939	8	119	1	329	3	95	1
Декабрь	771	7	72	1	311	3	99	1

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 представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Периодичность работы фильтров на каждом из участков

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

Территория расположения производственных объектов предприятия АО «Апатит» относится к районам Крайнего Севера со среднемесячными отрицательными температурами от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ с ноября по апрель. Средняя

температура воздуха наиболее холодных месяцев (январь-февраль) достигает - 42 °С [157]. Для обеспечения штатной работы фильтров и требуемой эффективности очистки, температура очищаемой воды должна быть не ниже 5 °С. Температура поступающих на очистку рудничных вод колеблется в диапазоне от 7 °С в холодное время года, до 15 °С в теплое время года.

Необходимость теплоизоляции фильтров и определение требуемой толщины теплоизоляционного материала осуществляется на основании методики, изложенной в СП 61.13330.2012 «Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов» из условий предотвращения охлаждения вещества в емкости за заданное время. Для цилиндрических объектов диаметром 2 м и более толщина теплоизоляционного слоя $\delta_{ст}$ (м), определяется по формуле (4.13), при значении сопротивления теплопередачи теплоизоляционной конструкции $R_{tot} \geq 0,1 \text{ м}^2 \cdot \text{°С/Вт}$, при меньших значениях R_{tot} теплоизоляция объектов не требуется [158].

$$\delta_k = \lambda_k \cdot R_k, \quad (4.13)$$

где: λ_k – теплопроводность изоляционного слоя, Вт/м·°С (не более 0,045)

R_k – термическое сопротивление теплоизоляционной конструкции, $\text{м}^2 \cdot \text{°С/Вт}$, которое определяется по формуле (4.14):

$$R_k = R_{tot} - \frac{1}{\alpha_e}, \quad (4.14)$$

где: α_e – коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности изоляционной конструкции, Вт/м·°С (принимается равным 29)

R_{tot} – сопротивление теплопередачи теплоизоляционной конструкции, $\text{м}^2 \cdot \text{°С/Вт}$, которое определяется по формуле (4.15):

$$R_{tot} = \frac{3,6 \cdot \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t_0 \right) \cdot Z \cdot F \cdot K}{(V_B \cdot c_B \cdot \rho_B + V_{cm} \cdot c_{cm} \cdot \rho_{cm}) \cdot (t_1 - t_2)}, \quad (4.15)$$

где: 3,6 - коэффициент приведения единицы теплоемкости, кДж/(кг·°С) к единице Вт·ч/(кг·°С),

K - коэффициент, учитывающий дополнительный поток теплоты через опоры (принимается равным 1,15)

t_1 – начальная температура (7 °С),

t_2 – конечная температура (5 °С),

t_0 – температура окружающего воздуха (- 42°С),

Z – заданное время хранения вещества в емкости, ч (0,35ч при расходе очищаемых вод 118 м³/час)

V_B – объем вещества в емкости, м³

V_{CT} – объем стенки емкости, м³

ρ_B – плотность вещества, кг/м³ (для воды 1000)

ρ_{CT} – плотность стенки емкости, кг/м³ (для нержавеющей стали 7800)

c_B – удельная теплоемкость вещества, кДж/кг·°С (для воды 4,2)

c_{CT} – удельная теплоемкость стенки емкости, кДж/кг·°С (для нержавеющей стали 0,5)

F – площадь теплоотдающей поверхности, м²

$$F = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 + \pi \cdot D \cdot L, \quad (4.16)$$

$$V_B = \left(\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L - V_{CT}\right) \cdot \frac{V}{100}, \quad (4.18)$$

$$V_{CT} = \pi \cdot D \cdot L \cdot \delta_{CT} + 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot \delta_{CT}, \quad (4.19)$$

где: V – заполнение емкости, % (принимается равным 100)

L – длина/высота емкости, м (по заданным параметрам фильтра 6,7)

D – диаметр емкости, м (по заданным параметрам фильтра 2,8)

δ_{CT} – толщина стенки емкости, м (по заданным параметрам фильтра 0,005).

По результатам расчета объем стенки емкости $V_{CT} = 0,36$ м³, объем вещества в емкости – $V_B = 41$ м³, площадь теплоотдающей поверхности – $F = 71$ м².

Сопротивление теплопередачи теплоизоляционной конструкции $R_{tot} = 0,015$ м²·°С/Вт, из чего следует, что теплоизоляция фильтров не требуется, однако для минимизации воздействия атмосферных осадков фильтры предполагается расположить под навесами.

4.2.1 Расчет аппаратов для приготовления хемосорбента

Комбинированная загрузка фильтра представлена смесью хемосорбента и кварцевого песка фракцией 1 - 2 мм с массовым соотношением хемосорбент : песок = 1 : 2,5 и насыпной плотностью 1480 кг/м³. Хемосорбент представлен модифицированными металлическими отходами с удельной площадью поверхности ≥ 15 см²/г. Объем загрузки одного фильтра составляет 20 м³, а масса загрузки с учетом насыпной плотности – 29,6 т, из которых масса хемосорбента (модифицированных отходов металлообработки) составляет 8,5 т, а кварцевого песка – 21,1 т. Общее количество фильтров на четырех участках составляет 38 штук, тогда суммарное количество хемосорбента и кварцевого песка, необходимое для загрузки всех фильтров составляет 323 т и 802 т, соответственно.

Кварцевый песок фракцией 1 - 2 мм предполагается закупить на близлежащих месторождениях. Так как в процессе работы фильтра происходит непрерывная промывка песка, то его замена в течение всего срока службы оборудования не требуется.

Как было установлено в главе 3, расход хемосорбента составляет 0,35 г на 1 м³ очищаемой воды. Количество хемосорбента, необходимого ежегодно для очистки рудничных вод на каждом из участков, представлено в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Расход хемосорбента для очистки рудничных вод от молибдена на каждом из участков

№ участка	Горизонт	Расход рудничных вод, м ³ /год	Суммарный расход очищаемых вод участка, м ³ /год	Расход хемосорбента, кг/год
1	+250 м	1 473 504	11 213 664	3930
	+320 м	9 740 160		
2	+170 м	1 019 880	1 019 880	360
3	+430 м	1 407 384	3 864 568	1360
	+440 м	1 093 560		
	+470 м	1 363 624		
4	+530 м	1 274 064	1 274 064	450
Итого:			17 372 176	6100

Так как изначально комбинированная загрузка каждого фильтра содержит 8,5 т хемосорбента, то его добавление можно производить 2 раза в год в количествах пропорциональных режимам работы фильтров.

Исходным материалом для приготовления хемосорбента служат металлические отходы, а именно незагрязненная стружка нелегированной стали с удельной площадью поверхности $\geq 25 \text{ см}^2/\text{г}$, которая предварительно обрабатывается водой на открытом воздухе для интенсификации процесса формирования оксидов железа на ее поверхности. Для приготовления хемосорбента может быть использована забетонированная площадка, окруженная по периметру желобом для сбора и отвода загрязненных стоков в ливневую канализацию.

На предприятии ежегодно образуется более 20 т стружки стали, которая может быть использована для приготовления хемосорбента. Недостающая стружка стали, необходимая для первоначального оснащения фильтров, может быть закуплена на близлежащих металлообрабатывающих производствах.

4.2.2 Утилизация отработанного хемосорбента

Механизм очистки модельных растворов от молибдена с использованием железосодержащих металлических отходов основан на процессе хемосорбции и протекает с формированием нерастворимых молибдатов железа (глава 2). 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 Johnson Lamella (рисунок 4.5). В сепаратор обрабатываемая вода поступает через трубу подачи (1) и проходит через приемную камеру в центре модуля и между пластинами через отверстия в боковой стенке (2). Очищаемая вода течет вверх через узел пластин (3) и сливается в сливные лотки (4), обеспечивая равномерное распределение между пластинами. После отстаивания на пластинах осадок собирается внизу в шламовом бункере (5) в основании агрегата. Отделенный шлам уплотняется и может быть удален через клапан для

выгрузки осадка (6). Очищенная вода выходит из узла пластин через верхние отверстия и сливается в сборные каналы, ведущие к выпуску осветленной воды (7), которая затем может направляться самотеком на сброс.



Рисунок 4.5 – Внешний вид и основные узлы сепаратора Johnson Lamella LS 120 для очистки промывной воды

На каждом участке системы фильтров дополняются стандартной моделью сепаратора LS 120 с расходом очищаемой воды до $10 \text{ м}^3/\text{час}$ и габаритными размерами $B \times D \times Ш = 5500 \times 3000 \times 2500 \text{ мм}$.

Полученный шлам представлен смесью нерастворимых молибдатов, оксидов и гидроксидов железа и является товарным полупродуктом для производства ферромolibдена [159 - 161]. Таким образом, предприятие сможет получать прибыль от реализации отработанного хемосорбента.

4.3 Эколого-экономическая оценка организации водозащитных мероприятий

4.3.1 Расчет затрат на проведение работ по строительству водоотводного канала

1. Капитальные затраты на закупку 2 км трубопровода составят 400 тыс. руб., из расчета 200 руб., за погонный метр трубы с внутренним диаметром 700 мм.

2. Капитальные затраты при ведении земельных работ не предусмотрены ввиду наличия необходимой техники на балансе предприятия.

3. Эксплуатационные затраты:

- затраты на топливо $Z_{\text{п}} = 40 \cdot 10,8 \cdot 4 \cdot 8 = 14$ тыс. руб.;
- заработная плата машинисту экскаватора составит 8 тыс. руб, при условии ежемесячного оклада 40 тыс. руб.;
- в виду малого срока использования оборудования при строительстве водоотводной канавы амортизационными отчислениями можно пренебречь.

Итого эксплуатационные затраты на строительство водоотводной канавы составят 62 тыс.руб/год.

4.3.2 Расчет затрат на аппараты для очистки молибденсодержащих вод

1. Капитальные затраты:

- стоимость фильтра DynaSand DS5000 AD 700 тыс. руб.;
- стоимость трубопровода обвязки и подвода с пневматическими вентилями на входную и промывную воду для одного фильтра 25 тыс. руб.;
- стоимость сепаратора Johnson Lamella LS 120 550 тыс. руб.;
- компрессорное оборудование 300 тыс. руб.

Итого капитальные затраты на аппараты для очистки молибденсодержащих вод составят 41 600 тыс. руб.

2. Эксплуатационные затраты:

- заработная плата рабочего-технолога на обслуживание аппаратов 480 тыс.руб/год;
- амортизационные отчисления при сроке полезного использования 20 лет рассчитываются по формулам (4.20 – 4.21):

$$A_j = \frac{F_{п.} \cdot H_a}{100} \quad (4.20)$$

$$H_a = \frac{1}{T_{п.и.}} \cdot 100\% \quad (4.21)$$

где: A_j – сумма амортизации за j -тый год, руб.;

$F_{п.}$ – первоначальная стоимость оборудования, руб.;

H_a – норма амортизации, %;

$T_{п.и.}$ – срок полезного использования оборудования (для выбранного оборудования 20 лет).

$$H_a = \frac{1}{20} \cdot 100 = 5\%$$

$$A_j = \frac{41\,600\,000 \cdot 5}{100} = 2\,080 \text{ тыс. руб/год};$$

- расходы на сменные и быстроизнашивающиеся детали оборудования 100 тыс. руб. в год;
- затраты на электроэнергию:

$$Z_{\text{электроэнергия}} = 2,6 \cdot 0,8 \cdot 24 \cdot (13 \cdot 365 + 11 \cdot 183 + 5 \cdot 152 + 4 \cdot 122) + 2,6 \cdot 0,6 \cdot 4 \cdot 24 \cdot 365 = 454,5 \text{ тыс. руб/год}.$$

Итого эксплуатационные затраты составят 3 114,5 тыс. руб/год.

4.3.3 Расчет затрат на приготовление комбинированной загрузки

1. Капитальные затраты:

- стоимость кварцевого песка фракцией 1 - 2 мм – 2 968 тыс. руб. из расчета 3 700 руб. за 1 т;
- стоимость металлических отходов (стружки стали) – 388 тыс. руб. из расчета 1 200 руб. за 1 т;

- капитальные затраты на организацию забетонированной площадки для приготовления и хранения хемосорбента не предусмотрены ввиду наличия требуемой свободной площадкой у предприятия.

Итого капитальные затраты на приготовление комбинированной загрузки составят 4 088 тыс. руб.

2. Эксплуатационные затраты:

- заработная плата рабочего-технолога на приготовление хемосорбента 480 тыс. руб/год.

Эксплуатационные затраты на покупку металлических отходов для приготовления хемосорбента не предусмотрены, так как на рассматриваемом предприятии ежегодно образуется более 20 т стружки стали, пригодной для использования. Так как в процессе работы фильтра происходит непрерывная промывка песка, то его замены в течение всего срока службы оборудования не требуется, поэтому эксплуатационные затраты на закупку кварцевого песка также не предусмотрены.

Итого эксплуатационные затраты составят 480 тыс. руб/год.

4.3.4 Расчет затрат на утилизацию отработанного хемосорбента

В результате очистки рудничных вод от молибдена по предлагаемой технологии ежегодно будет образовываться 8,5 т шлама, содержащего не менее 30 % молибдена. Он может быть реализован согласно рыночной стоимости по цене 4 500 руб. за 1 т как сырье для производства ферромolibдена. Таким образом, предприятие сможет ежегодно получать прибыль от реализации молибденсодержащего шлама в размере 38 тыс. руб.

В таблице 4.8 представлены суммарные капитальные и эксплуатационные затраты на каждом этапе разработанного водоохранного мероприятия.

Таблица 4.8 – 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
Закупка аппаратов для очистки молибденсодержащих вод	
41 600,0	3114,5
Затраты на приготовление хемосорбента	
4088,0	480,0
Утилизация отработанного хемосорбента	
Прибыль в размере 38 тыс. руб/год	
ИТОГО	
46 088,0	3598,5

4.3.5 Определение величины предотвращенного экологического ущерба

1. Оценка величины предотвращенного ущерба от загрязнения водной среды проводится на основе региональных показателей удельного ущерба, представляющих собой удельные стоимостные оценки ущерба на единицу (1 условную тонну) приведенной массы загрязняющих веществ [162]. Расчетные формулы имеют следующий вид:

$$y_{\text{прг}}^B = \sum_{j=1}^N y_{\text{удрj}}^B \cdot \Delta M_r^B \cdot K_{\text{э}}^B \cdot J_{\text{д}}, \quad (4.22)$$

где: $\Delta M_r^B = M_1^B - M_2^B$

$y_{\text{прг}}^B$ – эколого-экономическая оценка величины предотвращенного ущерба водным ресурсам в рассматриваемом r-том регионе, (далее - предотвращенный ущерб), тыс. руб./год;

$y_{\text{удj}}^B$ – показатель удельного ущерба (цены загрязнения) водным ресурсам, наносимого единицей (условная тонна) приведенной массы загрязняющих

веществ на конец расчетного периода для j -го водного объекта в рассматриваемом r -том регионе, руб./усл. тонну;

M_1^B , M_2^B – приведенная масса сброса загрязняющих веществ в водные объекты рассматриваемого региона, соответственно, на начало и конец расчетного периода, тыс.усл.тонн;

ΔM_r^B – приведенная масса загрязняющих веществ, снимаемых (ликвидируемых) в результате природоохранной деятельности и осуществления соответствующих водоохранных мероприятий в r -том регионе в течение расчетного периода, тыс.усл.тонн/год.

$K_{\text{Э}}^B$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния водных объектов по бассейнам основных рек,

J_d – индекс-дефлятор по отраслям промышленности, устанавливаемый Минэкономикой России на рассматриваемый период и доводимый Госкомэкологии России до территориальных природоохранных органов.

2. Приведенная масса загрязняющих веществ рассчитывается по следующей формуле:

– для k -го конкретного объекта или направления водоохранной деятельности в регионе:

$$M_k^B = \sum_{j=1}^N m_j^B \cdot K_{\text{Э}i}^B, \quad (4.23)$$

– для r -го региона (района) в целом:

$$M_k^B = \sum_{k=1}^K M_k^B, \quad (4.24)$$

где: m_i^B – масса фактического сброса i -го загрязняющего вещества или группы веществ с одинаковым коэффициентом относительной эколого-экономической опасности в водные объекты региона, т/год;

$K_{\text{Э}i}^B$ – коэффициент относительной эколого-экономической опасности для i -го загрязняющего вещества или группы веществ;

i – номер загрязняющего вещества или группы веществ;

N – количество учитываемых загрязняющих веществ.

2.1. В качестве основы для расчетов приведенной массы загрязнений используются утвержденные значения ПДК загрязняющих веществ в воде водоемов рыбохозяйственного значения (как наиболее жесткие). С помощью ПДК определяются коэффициенты эколого-экономической опасности загрязняющих веществ (как величина обратная ПДК: $K_{Эi} = 1 / \text{ПДК}$).

2.2. Показатель m определяется на основе данных статистической отчетности предприятий и организаций (форма 2ТП – “Водхоз”), данных гидрохимических лабораторий, аттестованных на право проведения соответствующих анализов, материалов контрольных служб территориальных природоохранных органов и гидрометеорологии, данных проектных материалов и др.

2.3. Учитывая значительное количество наименований, поступающих в водные источники загрязняющих веществ, при расчете коэффициентов относительной эколого-экономической опасности загрязнения группируются по классам опасности и признаку близких значений $\text{ПДК}_{р.х.}$

В результате предотвращенный ущерб от загрязнения водной среды молибденом составит:

$$U_{\text{пр}}^B = 5609,6 \cdot (550 \cdot 2,932 - 550 \cdot 0,114) \cdot 1 \cdot 108,7 = 945 \text{ млн. руб/год.}$$

4.3.6 Расчет платы за сброс молибдена в водные объекты после внедрения водоохраных мероприятий

Плата за сбросы загрязняющих веществ в водные объекты подразделяется на:

- плата в пределах установленных нормативов сбросов;
- плата в пределах установленных лимитов;
- плата за сверхлимитные сбросы (за превышение установленных нормативов сбросов или установленных лимитов сбросов, а также за сбросы при отсутствии разрешительной документации).

Плата в пределах (равных или менее) нормативов допустимых сбросов загрязняющих веществ ($\Pi_{нд}$) рассчитывается по формуле (4.25) [163]:

$$\Pi_{нд} = \sum_{i=1}^n M_{ндi} \cdot N_{плi} \cdot K_{от} \cdot K_{нд}, \quad (4.25)$$

где: $M_{ндi}$ – платежная база за сбросы i -го загрязняющего вещества, определяемая лицом, обязанным вносить плату, за отчетный период как масса сбросов загрязняющих веществ в количестве равном либо менее установленных нормативов допустимых сбросов загрязняющих веществ, тонна;

$N_{плi}$ – ставка платы за сброс i -го загрязняющего вещества в соответствии с постановлением N 913, рублей/тонна [164];

$K_{от}$ – дополнительный коэффициент к ставкам платы в отношении территорий и объектов, находящихся под особой охраной в соответствии с федеральными законами, равный 2;

$K_{нд}$ – коэффициент к ставкам платы за сброс i -го загрязняющего вещества, сбросов загрязняющих веществ в пределах нормативов допустимых сбросов, равный 1;

n – количество загрязняющих веществ.

Плата в пределах лимитов на сбросы, превышающих нормативы допустимых сбросов ($\Pi_{вр}$), рассчитывается по формуле 4.26:

$$\Pi_{вр} = \sum_{i=1}^n M_{ндi} \cdot N_{плi} \cdot K_{от} \cdot K_{вр}, \quad (4.26)$$

где: $M_{врi}$ – платежная база за сброс i -го загрязняющего вещества, определяемая лицом, обязанным вносить плату, за отчетный период как разница между массой сбросов загрязняющих веществ в количестве, равном либо менее лимитов на сбросы, и массой сбросов загрязняющих веществ в пределах установленных нормативов допустимых сбросов, тонна;

$K_{вр}$ – коэффициент к ставкам платы за сброс i -го загрязняющего вещества за массу сбросов загрязняющих веществ в пределах установленных лимитов на сбросы на период реализации плана снижения сбросов, равный 5.

Плата при превышении сбросов загрязняющих веществ, установленных соответственно в разрешениях на сбросы загрязняющих веществ в окружающую среду ($\Pi_{\text{ср}}$), рассчитывается по формуле (4.27):

$$\Pi_{\text{ср}} = \sum_{i=1}^n M_{\text{ср}i} \cdot H_{\text{пл}i} \cdot K_{\text{от}} \cdot K_{\text{ср}}, \quad (4.27)$$

где: $M_{\text{ср}i}$ – платежная база за сброс соответствующего i -го загрязняющего вещества, определяемая лицом, обязанным вносить плату, за отчетный период как разница между массой сбросов загрязняющих веществ в количестве, превышающем установленные в соответствующих разрешениях сбросы загрязняющих веществ, и массой лимитов на сбросы либо при их отсутствии нормативно допустимых сбросов загрязняющих веществ, тонна;

$K_{\text{ср}}$ – коэффициент к ставкам платы за сброс соответствующего i -го загрязняющего вещества за массу сбросов загрязняющих веществ, превышающих установленные разрешениями на сбросы загрязняющих веществ в окружающую среду, равный 25.

По данным АО «Апатит» платежи за сброс молибдена со сточными водами выпуска № 4 за 2017 составили 17,5 млн. руб.

Исходные данные для расчета платы за организованный сброс молибдена в водные объекты после проведения мероприятий по очистке рудничных вод представлены в таблице 4.9.

Расчет платы проводился по формуле 4.25:

$$\Pi_{\text{нд}} = 0,114 \cdot 612946,6 \cdot 2 \cdot 1 = 140 \text{ тыс. руб/год.}$$

Таблица 4.9 – Исходные данные для расчета платы за организованный сброс

Установленный нормативно допустимый сброс (НДС) молибдена (выпуск №4), т/год	0,12
Фактический сброс молибдена (Выпуск №4), т/год	0,114
Ставка платы за сброс молибдена в соответствии с постановлением N 913 [164], рублей/тонна	612 946,6

В целом внедрение разработанного способа очистки рудничных вод Объединенного Кировского и Расвумчоррского рудников АО «Апатит» приведет

к снижению платы за сброс молибдена на 17,36 миллиона рублей в год. Однако следует отметить, что в результате использования комбинированной загрузки также будет происходить снижение содержания железа, взвешенных веществ, поэтому снижение платы за сбросы будет наблюдаться и по другим загрязнителям.

Таким образом, срок окупаемости природоохранного мероприятия составит 3,5 года.

Выводы к четвертой главе

1. Уменьшение объема очищаемых вод в среднем на 4 млн. м³/год может быть достигнуто за счет снижения концентрации молибдена в верхнем течении руч. Кристального до фоновых значений путем его перехвата и отведения в искусственный канал.

2. Уменьшение капитальных и эксплуатационных может быть достигнуто за счет разведения стоков и организации выборочной очистки рудничных вод горизонтов +250 м, +320 м и +170 м Кировского рудника, а также рудничных вод всех горизонтов Расвумчоррского рудника на четырех участках.

3. Очистку рудничных вод следует проводить в зернистых фильтрах непрерывного действия с объемом комбинированной загрузки 20 м³ и расходом очищаемых вод 118 м³/час.

4. Очистку промывных вод фильтра следует производить в сепараторе с отделением осадка, содержащего не менее 30 % молибдена, и его последующей реализацией в качестве товарного полупродукта для производства ферромолибдена.

5. Капитальные затраты на внедрение разработанных водоохраных мероприятий составят 45 млн. руб, эксплуатационные – 3,6 млн. руб./год, при этом плата предприятия за загрязнение водной среды молибденом снизится на 17,4 млн. руб/год, а срок окупаемости природоохранного мероприятия составит 3,5 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится новое решение актуальной научно-производственной задачи: снижение техногенной нагрузки производственных объектов по добыче и переработке горнохимического сырья на поверхностные воды путем внедрения комплекса технологических решений, направленных на очистку вод от молибдена.

Основные научные и практические 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 процесс 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 водоохранных мероприятий, а также разности платежей за сброс молибдена (VI) до и после их реализации, составляющий 3,5 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году».– М.: Минприроды России; НИИ-Природа, 2016. – 639 с.
2. ГОСТ 17.1.3.07-82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков.
3. РД 52.24.309-2011. Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши.
4. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.
5. ГОСТ 31861–2012. ВОДА. Общие требования к отбору проб.
6. РД 52.24.353-2012. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод.
7. НВН 33-5.3.01-85 Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод.
8. СанПиН 2.1.5.980-00. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод.
9. ГОСТ 17.1.5.04-81. Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия.
10. РД 52.24.309-2011. Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши.
11. Чукаева М. А., Пашкевич М. А. Оценка негативного воздействия ОАО «Апатит» на природные воды // Образование и наука на XXI век: Материалы 8-ой международной научной практической конференции. – София: «Бел ГРАД-БГ» ООД, 2012. – С. 51-54.
12. Чукаева М. А. Оценка состояния природных вод в зоне влияния предприятия ОАО «Апатит» // Шаг в будущее: теоретические и прикладные исследования современной науки: Материалы IV молодежной международной

научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – СПб: Айсинг, 2014. – С. 32-36.

13. М-02-2406-13. Методика количественного химического анализа. Определение элементов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом.

14. Алемасова А. С., Рокун А. Н., Шевчук И. А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Учебное пособие. – Севастополь: Вебер, 2003. – 327 с.

15. Чукаева М. А. Мониторинг подземных и поверхностных вод в зоне влияния Кировского рудника ОАО «Апатит» // Наука и образование в развитии промышленной, социальной и экономической сфер регионов России. V Всероссийские научные Зворыкинские чтения: сб. тез. докл. Всероссийской межвузовской научной конференции. – Муром: Полиграфический центр МИ ВлГУ, 2013. – С. 297-298.

16. 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.

17. Чукаева М. А. Оценка техногенного воздействия АО «Апатит» на природные воды // Проблемы недропользования: Сборник научных трудов. Часть II. – СПб: Санкт-Петербургский горный университет, 2016. – С. 246.

18. Чукаева М. А., Пашкевич М. А. Мониторинг и снижение негативного воздействия сбрасываемых сточных вод апатит-нефелиновой фабрики №2 // Материалы Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов. – Тула: ТулГУ, 2012. – С. 419-421.

19. М-02-1805-09. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , Br^- в пробах природной, питьевой и сточной воды методом ионообменной хроматографии.

20. Чукаева М. А. Проблема загрязнения природных вод ионами фтора в зоне влияния ОАО «Апатит» // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII

Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В. А. Обручева и 130-летию академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. Том II. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С. 638-639.

21. Сандимиров С. С., Кашулин Н. А., Кошкин В. В. Техногенное загрязнение внутренних водоемов Мурманской области в результате деятельности ОАО "Апатит" // Город в Заполярье и окружающая среда: Тез. докл. III Междунар. конф. – Сыктывкар: 2003. – С. 256-261.

22. Моисеенко Т. И., Яковлев В. А. Антропогенные преобразования водных экосистем Кольского Севера. – Л.: Наука, 1990. – 220 с.

23. Антропогенные изменения водных систем Хибинского горного массива (Мурманская область) / Кашулин Н. А., Денисов Д. Б., Сандимиров С. С. и др. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. – Т. 1. – 250 с. – Т. 2. – 282 с.

24. Малиновский Д. Н., Даувальтер В. А. Геохимические особенности эксплуатации Хибинских апатито-нефелиновых месторождений. II. Распределение металлов в донных отложениях водных объектов // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2002. – № 1. – С.32-38.

25. Исследование миграции молибдена в водных средах ландшафтов Хибинского массива с целью разработки природоохранных мероприятий / Сулименко Л. П., Кошкина Л. Б., Мингалева Т. А. и др. // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2015. – Т.18, №2. – С. 345-355.

26. Чукаева М. А. Экологический мониторинг антропогенно нагруженных экосистем // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: Материалы 12 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. – М: ИПКОН РАН, 2015. – С. 364-367.

27. Чукаева М. А. Оценка и снижение воздействия техногенной нагрузки обогатительных фабрик предприятия АО «Апатит» на природные воды // INTERNATIONAL INNOVATION RESEARCH: Сборник статей VII

Международной научно-практической конференции. – Пенза: Изд-во «Наука и Просвещение», 2017. – С. 410-412

28. Зеликман А. Н. Молибден. – М.: Metallurgia, 1970. – 440 с.

29. Скальный А. В. Биоэлементы в медицине. – М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. – 272 с.

30. 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.

31. Труфанов А. И. Аномалии молибдена в природных водах ландшафтных районов южной и средней тайги [Электронный ресурс] // Периодический выпуск электронного журнала «Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН». – 2011. – № 2. – С. 26-27.

Добавлено: 02.2011. – Проверено: 04.2015
<http://elmag.uran.ru:9673/magazine/Numbers/2011-2/cont.html>

32. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. Геохимия подземных вод. теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2004. 677 с.

33. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File. Report No. 419 / National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Research Center for Deep. Geological Environments. Naoto TAKENO. – 2005. – 285p.

34. Линник П. Н., Игнатенко И. И. Молибден в природных поверхностных водах: содержание и формы нахождения // Гидробиологический журнал. – 2015. – Т. 51, № 2. – С. 89-113.

35. Чукаева М. А., Матвеева В. А. Оценка влияния природных факторов на состояние поверхностных вод, находящихся в зоне воздействия АО «Апатит» // Экологические проблемы недропользования: Материалы шестнадцатой Международной молодежной научной конференции / СПбГУ. – СПб., 2016. – С. 345-346

36. Barceloux D. G. Molybdenum // Clin. Toxicol. – 1999. – Vol. 37, N 2. – P. 231-237.

37. Chappell W. R. Transport and biological effects of molybdenum in the environment // Heavy metals in the aquatic environment / Ed. by P. A. Krenkel. – New York: Pergamon press, 1975. – P. 167-188.
38. Morford J. L., Emerson S. R., Breckel E. J., Kim S. H. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2005. – Vol. 69. – P. 5021-5032.
39. Occurrence of molybdenum in British surface water and groundwater: distributions, controls and implications for water supply / Medley P. L., Cooper D. M., Ander E. L. et al. // *Appl. Geochem.* – 2014. – Vol. 40. – P. 144-154.
40. Коновалов Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. Редкие и рассеянные элементы (микроэлементы) в воде и во взвешенных веществах рек Европейской территории СССР // *Гидрохимические материалы.* – 1966. – Т. 42. – С.94-111.
41. Коновалов Г. С., Коренева В. И. Содержание натрия, калия и микроэлементов в воде рек бассейнов Азовского, Черного и Каспийского морей // *Водные Ресурсы.* – 1980. – №2. – С. 188-191
42. Моисеенко Т. И., Кудрявцева Л. П., Гашкина Н. А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. – М.: Наука, 2006. – 261 с.
43. Colodner D., Edmond J., Boyle E. Rhenium in the Black Sea: comparison with molybdenum and uranium // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1995. – Vol. 131. – P. 1-15.
44. Коновалов Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. Редкие и рассеянные элементы (микроэлементы) в воде и во взвешенных веществах рек Азиатской территории СССР // *Гидрохимические материалы.* – 1966. – Т. 42. – С.112-123.
45. Вилигур К. С., Муравский В. И. О содержании микроэлементов в водах рек Латвийской ССР // *Гидрохимические материалы.* – 1978. – Т. 71. – С. 21-25.

46. Adsorptive stripping voltammetry determination of molybdenum (VI) in water and soil / Zhao Z., Pei J., Zhang X., Zhou X. // *Talanta*. – 1990. – Vol. 37, № 10. – P. 1007-1010.
47. Molybdenum pollution and speciation in Nver River sediments impacted with Mo mining activities in western Liaoning, northeast China / Yu Ch., Xu Sh., Gang M. et al. // *Intern. J. Environ. Res.* – 2011. – Vol. 5, № 1. – P. 205-212.
48. Roos M., Aström M. Hydrochemistry of rivers in an acid sulphate soil hotspot area in western Finland // *Agr. Food sci.* – 2005. – Vol. 14. – P. 24-33.
49. Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris / Elbaz-Poulichet F., Seidel J. L., Casiot C., Tusseau-Vuillemin M. H. // *Sci. Total Environ.* – 2006. – Vol. 367. – P. 278-287.
50. Occurrence of molybdenum in British surface water and groundwater: distributions, controls and implications for water supply / Smedley P.L., Cooper D.M., Ander E.L. et al. // *Appl. Geochem.* – 2014. – Vol. 40. – P. 144-154.
51. Bertine K., Turekian K. K. Molybdenum in marine deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1973. – Vol. 37. – P. 1415-1434.
52. Shiller A. M. Dissolved trace elements in the Mississippi River: seasonal, interannual, and decadal variability // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1997. – Vol. 61, № 20. – P. 4321-4330.
53. Nagpal N. K., Pommen L. W., Swain L. G. Approved and working criteria for water quality // Water Quality Branch. Ministry of Environment, Lands and Parks. – Victoria, British Columbia, 1995. – 45 p.
54. Kawakubo S., Fukasawa R., Iwatsuki M. Flow injection determination of ultratrace molybdenum in natural fresh and tap water samples by catalytic spectrophotometry // *J. Flow Injection Anal.* – 1997. – Vol. 14, № 1. – P. 25-37.
55. Rahaman W., Singh S.K., Raghav S. Dissolved Mo and U in rivers and estuaries of India: implication to geochemistry of redox sensitive elements and their marine budgets // *Chem. Geol.* – 2010. – Vol. 278. – P. 160-172.
56. Белова Н. И., Ветров В. А., Пословин А. Л. Определение фоновых концентраций железа, кобальта, ртути, хрома и других микроэлементов в южном

байкале с применением нейтронно-активационного анализа // Круговорот вещества и энергии в водоемах: Гидрохимия и качество вод. – Лиственничное-на-Байкале, 1997. – С. 88-90.

57. Матвеев А. А., Аниканов А. М. Микроэлементы озера Байкал // Круговорот вещества и энергии в водоемах: Гидрохимия и качество вод. – Лиственничное-на-Байкале, 1997. – С. 91.

58. Magyar B., Moor H. C., Sigg L. Vertical distribution and transport of molybdenum in a lake with a seasonally anoxic hypolimnion // *Limnol. Oceanogr.* – 1993. – Vol. 38, № 3. – P. 521-531.

59. Gohda S., Yamazaki H., Shigematsu T. Determination and characterization of molybdenum in natural water by solvent extraction-atomic absorption spectrometry using graphite furnace // *Anal. Sci.* – 1986. – Vol. 2. – P. 37-42

60. Biogeochemical dynamics of molybdenum in a crater lake: seasonal impact and long-term removal / Thiam A., Jézéque D., Groleau A. et al. // *J. Water Res. Protect.* – 2014. – Vol. 6. – P. 256-271.

61. Rossmann R., Barres J. Trace element concentrations in near-surface waters of the Great Lakes and methods of collection, storage, and analysis // *J. Great. Lakes Res.* – 1988. – Vol. 14, № 2. – P. 188-204.

62. Elbaz-Poulichet F., Nagy A., Cserny T. The distribution of redox sensitive elements (U, As, Sb, V and Mo) along a river-wetland-lake system (Balaton region, Hungary) // *Aquat. Geochem.* – 1997. – Vol. 3. – P. 267-282.

63. Дацко В. Г., Краснов В. Н. О содержании микроэлементов (тяжелых металлов) в водах и илах Веселовского водохранилища // *Гидрохимические материалы.* – 1964. – Т.38. – С. 38- 45.

64. Коновалов Г. С., Колесникова Т. Х. Микроэлементы в Отказненском водохранилище по данным наблюдений в 1966 – 1967 гг. // *Гидрохимические материалы.* – 1969. – Т. 49. – С. 106-110.

65. Калабина Л. В., Линник П. Н., Набиванец Б. И. Состояние растворенных форм молибдена (VI) в воде р. Днепра // *Гидробиологический журнал* – 1989. – Т. 25, № 1. – С. 83-88

66. Rahaman W., Singh S. K., Raghav S. Dissolved Mo and U in rivers and estuaries of India: implication to geochemistry of redox sensitive elements and their marine budgets // *Chem. Geol.* – 2010. – Vol. 278. – P. 160-172.
67. Ahmed M. J., Haque M. E. A rapid spectrophotometric method for the determination of molybdenum in industrial, environmental, biological and soil samples using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline // *Anal. sci.* – 2002. – Vol. 18. – P. 433-439.
68. Wang D., Aller R. C., Sañudo-Wilhelmy S. A. A new method for the quantification of different redox-species of molybdenum (V and VI) in seawater // *Mar. Chem.* – 2009. – Vol. 113. – P. 250-256.
69. Перельман А. И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 154 с.
70. Чукаева М. А. Исследование миграции молибдена в водных объектах, находящихся в зоне воздействия АО «Апатит» // Геохимия ландшафтов (к 100-летию А. И. Перельмана): Доклады Всероссийской научной конференции / Географический факультет МГУ. – М., 2016. – С. 641-644
71. Минералогия Хибинского массива / Под ред. Ф. В. Чухрова. – М.: Наука, 1978. Т.1. 228 с.; Т.2. 586 с.
72. Минералогия Хибинского массива Том 2. // Е.Е. Костылева-Лобунцова, Б. Е. Боруцкий, М. Н. Соколова и др.– М.: Наука, 1978. – 586 с
73. Лабунцов А. Н. Месторождения молибденита в Хибинских Тундрах // Докл. АН СССР. – 1929. – № 19. – С. 455-457.
74. Лабунцов А. Н. Отчет о геохимических и поисковых обследованиях в районе Тахтарвумчорр // II Хибинский сборник. – Л.: ОНТИ ВСНХ СССР, 1932. – С. 367-370
75. Золотарь М. Л. Месторождения молибденита в Хибинах // V Хибинский сборник – Л.: Госхимтехиздат, 1933. – С. 23-25
76. 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. – Vol. 31, № 2. – P. 90–98.
77. 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.

78. Чукаева М. А., Егорова Е. В. Факторы, приводящие к экстремально высоким концентрациям молибдена в водных объектах, находящихся в зоне воздействия ОАО «Апатит»// Опыт прошлого – взгляд в будущее: Материалы 5-й Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов. – Тула, 2015. – С. 444-447

79. Чукаева М. А. Причины и последствия трансформации природных вод, находящихся в зоне воздействия ОАО «Апатит» // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета. – Том II. – Томск, 2016. – С. 264-266;

80. Воронов Ю. В., Яковлев С. В. Водоотведение и очистка сточных вод. – М.: АСВ, 2006. – 704 с.

81. Долина Л. Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки Справочное пособие. – Днепропетровск: Молодежная экологическая лига Приднепровья, 2000. – 61 с.

82. Проскураков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.

83. Василенко Л. В., Никифоров А. Ф., Лобухина Т. В. Методы очистки промышленных сточных вод Учеб. пособие. – Екатеринбург: УГЛУ Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. – 174 с.

84. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. – М.: Химия, 1978. – 352 с.

85. Духин С. С., Сидорова М. П., Ярощук А. Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. – Л.: Химия, 1991. – 192 с.

86. Карманов А. П. Технология очистки сточных вод: учебное пособие. – Сыктывкар: СЛИ, 2015. – 207 с.

87. Пат. 2280088 РФ. Способ извлечения молибдена из кислых растворов / ЗАО «УНИХИМ». Опубл. 20.07.2006.

88. Пат. 2013124426 РФ. Способ очистки сточной воды из процесса обработки шлака нержавеющей стали / Рековал Белгиум. Оpubл. 10.12.2014.
89. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов: учебное пособие для вузов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
90. Лебедев К. Б., Казанцев Е. И., Розманов В. М. Иониты в цветной металлургии / Под ред. Лебедева К.Б. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
91. Мельников Б. С. Шапиро К. Я. Водно-автоклавное разложение молибденитового сырья // Процессы получения и рафинирования тугоплавких металлов. – 1975. – №7 – С.113-120.
92. Шапиро К. Я. Кислотная переработка вольфрамо-молибденового сырья. – М.: ЦНИИ ТЭИЦ Цветмет., 1967. – 95 с.
93. Пат. 3799371 РФ. Способ очистки сточных вод от тяжелых металлов / Уфимский нефтяной институт. Оpubл. 15.10.1986.
94. Пат. 2247166 РФ. Селективное извлечение молибдена (VI) / Воропанова Л. А. Оpubл. 27.02.2005.
95. Пат. 2428496 РФ. Селективное извлечение молибдена (VI) из растворов катионов тяжелых металлов / Воропанова Л. А. Оpubл. 10.09.2011.
96. Пат. 2225890 РФ. Способ сорбции молибдена (VI) из водных растворов / Воропанова Л. А. Оpubл. 10.12.2003.
97. Пат. 2172356 РФ. Способ извлечения молибдена (VI) из водного раствора / Воропанова Л. А. Оpubл. 20.08.2001.
98. Пат. 2454372 РФ. Способ извлечения ионов молибдена (VI) из водного раствора кожицей фасоли / Воропанова Л. А. Оpubл. 27.06.2012.
99. Пат. 97111540 РФ. Способ адсорбции молибдена (VI) из водного раствора / Воропанова Л. А. Оpubл. 10.06.1999.
100. Пат. 2229530 РФ. Способ извлечения молибдена (VI) / Воропанова Л. А. Оpubл. 27.05.2004.
101. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия: В 2 т. Т. 2, Химия металлов / Под ред. Спицына В. И., Колли И. Д.; Пер. с румын. Берсукера И. Б., Беличука Н. И. – М.: Мир, 1972. – 871 с.

102. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод: Монография. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
103. Рябчиков Д. И. Ионообменные смолы и их применение. – М.: Изд-во академии наук СССР, 1962. – 188 с.
104. Каплан Г. Е. Ионообменные сорбенты в промышленности. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – с. 183.
105. Лыгина Т. З. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов: Монография. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. – 120 с.
106. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry. // Pure and Appl. Chem. – 1972. – № 31. – P. 578.
107. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.
108. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. М.: «Наука», 1983. – 292 с.
109. Комаров В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. – Минск: Наука и техника, 1970. – 318 с.
110. Крешков А. П. Основы аналитической химии: В 2-х т. Т.1.: Теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Химия, 1970. – 472 с.
111. ГОСТ 3765-78. Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия.
112. 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.
113. ГОСТ 12026-76. Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.
114. Кнатько В. М. Петрогенетические особенности эволюции глинистых пород, процессы самоорганизации искусственный литогенез. // Петрогенетические, историко-геологические и пространственные вопросы в

инженерной геологии: Материалы международной конференции. – М., 2002. – С. 54-58.

115. Соколов В. Н. Глинистые породы и их свойства // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6, № 9. – С. 39-48.

116. Кнатько В. М. Теория синтеза неорганических вяжущих веществ в дисперсных грунтах. – Л.: ЛГУ, 1989. – 91 с.

117. Голдовская-Перистая Л. Ф. Изотерма сорбции ионов стронция монтмориллонит гидрослюдистыми глинами // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т.11. – С.165-171.

118. Баталова Ш. Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.

119. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев.: Наукова думка, 1975. – 210 с.

120. Дистанов У. Г. Нетрадиционные виды минерального сырья. – М.: Недра, 1990. – 261 с.

121. Дистанов У. Г. Природные сорбенты СССР. – М.: Недра, 1990. – 208 с.

122. Матвеева В. А. Оценка и снижение техногенного воздействия ОАО «Ковдорский ГОК» на поверхностные воды: Диссертация кан. техн. наук. – СПб: Горный университет, 2015. – 212 с.

123. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

124. Вакалова Т. В. Рациональное использование природного и техногенного сырья в керамических массах // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С.58-61.

125. Кособокова П. А. Исследование минералогического состава и керамических свойств глинистого сырья Кольского полуострова // Строительные и технические материалы из минерального сырья и отходов промышленности. – 1980. – №4 – С.64-70.

126. Лимберис Ю. Т. Новые месторождения глин в Кандалакшском и Терском районах и перспективы расширения сырьевой базы керамической

промышленности. // Геология неметаллических полезных ископаемых Кольского полуострова. – 1982. – №9. – С.85-94.

127. Кособокова П. А. Глины Карело-Кольского региона России для производства керамических изделий. Обзорно - аналитический справочник. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1996. – 72 с

128. Кособокова П. А.. Урагубское месторождение глин - новый источник сырья для производства керамических изделий // Строительные и технические материалы на основе минерального сырья и горнопромышленных отходов. – 1994. – №11 – С.55-65.

129. Щербина Н. Ф. Урагубское месторождение глин - перспективный источник для получения строительной керамики // XVIII Менделеевский съезд по общей химии: Сб. науч. тр. – Москва, 2007. – Т.3. – С. 122.

130. Бабко А. К. Изучение состояния молибдатов в растворе // Журнал неорганической химии. – 1957. – Т. 2. – С.2085-2101.

131. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. – Л.:Химия, 1982. – 168 с.

132. Щербакова Е. В. Хемосорбционная минерально-матричная технология очистки и регенерации загрязненных вод гидролизованнми алюмосиликатами: на примере промышленных стоков, карьерных вод бокситовых рудников и отработанных буровых растворов: Диссертация кан. техн. наук. – СПб: СПбГУ, 2004. – 273 с.

133. Чукаева М. А. Проблема загрязнения природных вод молибденом и пути ее решения // Опыт прошлого – взгляд в будущее: Материалы 6-й Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов / ТулГУ. – Тула., 2016. – С. 12-17.

134. Чукаева М. А. Оценка негативного влияния ОАО «Апатит» на гидросферу и совершенствование системы очистки карьерных вод // Проблемы недропользования: Сборник научных трудов. Часть II. – СПб, 2014. – С. 265.

135. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. – М.: изд-во АН СССР, 1962. – 305 с.

136. Кульский Л. А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды в 2 ч. Ч.1. – Киев: изд-во «Наукова думка», 1980. – 798 с.
137. Разработка технологии переработки аргиллитов / Мирхоев Д. Х., Бобоев Х. Э., Пулатов М. С. и др. // Доклады АН республики Таджикистан. – 2006. – Т. 49, № 8. – С. 741-745.
138. Лотош В. Е. Переработка отходов природопользования. – Екатеринбург: Изд-во УрГУПС, 2002. – 463 с.
139. Григорян М. Г. Очистка железо- и цинксодержащих сточных вод шлаком // Экология и промышленность России. – 2010. – №9. – С.45-47.
140. Чукаева М. А. Очистка рудничных вод горных предприятий от молибдена с использованием сорбентов на основе отходов производства // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Том II. – Томск, 2018. – С. 276-278;
141. 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. – Vol. 19, № 1. – P. 42–47.
142. Алексеев С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. – М.: Издательство литературы по строительству, 1968. – 233 с.
143. ТУ 6-09-1404-76 Железо (II) оксид (железо (II) оксид); чистый.
144. ТУ 6-09-1418-78 железо (3) окись (железо окись, железо трехокись) марки ОСЧ 2-4.
145. М-02-1109-09. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра ICPE-9000.
146. Лыгина Т. З., Михайлова О. А. «Физико-химические и адсорбционные методы исследования неорганических природных сорбентов»: учебное пособие. – Казань: Изд-во Ка-зан. Гос. Технолог. Ун-та, 2009. – 80 с.

147. СТО РосГео 08-002-98 Твердые негорючие полезные ископаемые. Технологические методы исследования минерального сырья. Гидрометаллургические способы оценки минерального сырья. Ионообменные процессы.

148. Патент 2641826 РФ. Способ очистки вод от ионов молибдена / Санкт-Петербургский горный университет. Опубл. 22.01.2018.

149. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов. – М.: Издательство АН СССР, 1945. – 414 с.

150. Сакович Г. Г. Определение коррозионной стойкости металлов в щелочных, нейтральных и кислых средах: методические рекомендации. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 39 с.

151. Жук Н. П. Курс коррозии защиты металлов. Учебное пособие. – М.: Альянс, 2006. – 472 с.

152. Коррозийная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел: Справ. Изд. / Сухотин А. М., Богачев А. Ф., Пальмский В. Г и др. – Л.: Химия, 1988. – 360 с.

153. Железняков Г. В., Неговская Т. А., Овчаров Е. Е. Гидрология, гидрометрия и регулирование стока. – М.: Колос, 1984. – 205 с.

154. Охрана окружающей среды / Белов С. В., Барбинов Ф. А., Козьяков А. Ф., Павлихин Г. П. – М.: Высшая школа, 1991. – с. 264.

155. Чукаева М. А. Снижение техногенной нагрузки АО «Апатит» на природные воды путем внедрения эффективного способа очистки многотоннажных рудничных вод от молибдена // Опыт прошлого – взгляд в будущее: Материалы 7-й Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов / ТулГУ. – Тула, 2017. – С. 253-256.

156. 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.

157. Большая Российская энциклопедия. Т 21. / Под ред. Российской Академии Наук. – М.: БРЭ, 2013. – 768 с.

158. СП 61.13330.2012 Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов. Актуализированная редакция СНиП 41-03-2003.

159. Пат. 1605560 SU. Способ получения ферромolibдена металлотермическим процессом и шихта для его получения / Институт структурной макрокинетики АН СССР. Опубл. 11.05.1989.

160. Пат. 2174163 РФ. Способ электролитического осаждения сплава железо-молибден / Курская государственная сельскохозяйственная академия им. проф. И.И. Иванова. Опубл. 22.02.2000.

161. Пат. 2008151017 РФ. Способ получения молибдена и ферромolibдена / Гаспарян Ю. Б., Чунин С. Н. Опубл. 27.06.2010.

162. Данилов-Данильян В. И. Временная методика определения предотвращенного эколого-экономического ущерба. – М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1999. – 41 с.

163. Постановление Правительства РФ от 03.03.2017 № 255 Об исчислении и взимании платы за негативное воздействие на окружающую среду.

164. Постановление Правительства РФ от 13.09.2016 № 913 О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 - Гидрохимическая характеристика вод в районе расположения АО «Апатит»

№ п/п	Наименование места отбора проб	рН, ед. рН	Т, °С	χ, μSm/cm	Al мг/дм ³	Ca мг/дм ³	Fe мг/дм ³	Mg мг/дм ³	Mo мг/дм ³	Na мг/дм ³	F ⁻ мг/дм ³	Cl ⁻ мг/дм ³	NO ₂ ⁻ мг/дм ³	NO ₃ ⁻ мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ мг/дм ³
1.1	о. Малый Вудъявр	7,44	9,20	29,00	0,03	0,74	0,08	0,08	0,0009	4,25	0,11	0,38	0,07	1,13	1,55
1.2	р. Вудъяврийок (выше смешения с водами из о. Малый Вудъявр)	7,16	7,10	26,00	0,30	0,66	0,11	0,07	0,0004	3,81	0,07	0,66	0,09	0,67	1,96
1.3	р. Вудъяврийок (Ботанический сад)	7,22	8,80	28,00	0,09	0,81	0,06	0,08	0,0008	4,13	0,12	0,58	0,07	0,29	1,97
2.1	р. Ворткеуай (100 м выше сброса с горизонта +92 м)	7,50	3,40	132,00	0,19	6,82	0,13	0,51	0,0120	14,70	0,18	3,41	0,19	3,69	20,75
2.2	Сброс горизонта +92 м	8,63	7,50	480,00	11,90	53,80	3,94	1,24	0,0380	48,70	1,34	10,06	<0,05	31,06	43,20
2.3	р. Ворткеуай (500 м ниже сброса с горизонта +92 м)	8,61	6,50	351,00	9,66	39,80	3,12	1,08	0,0280	41,30	1,08	9,05	<0,05	22,61	36,97
2.4	Сброс горизонтов +250 м; +320 м	8,10	7,10	447,00	5,70	21,70	2,27	0,83	0,0980	64,00	3,79	6,33	0,41	87,70	55,23
2.5	Отстойник Кировского рудника (горизонт +172 м и р. Саамская)	7,67	6,80	122,00	1,65	6,41	0,57	0,34	0,0130	15,60	0,65	1,55	0,21	9,36	13,69

Продолжение таблицы А.1

2.6	р. Саамская (500 м ниже впадения р. Ворткеуай)	8,85	7,20	400,00	6,03	33,90	2,19	0,89	0,0570	53,40	2,62	7,41	0,18	41,32	49,03
2.7	р. Саамская (ниже сброса вод из отстойника)	8,67	7,40	291,00	5,93	26,00	2,14	0,78	0,0370	38,00	1,60	5,37	0,21	28,20	32,94
2.8	р. Саамская (100 м ниже хлораторной – канал №2)	8,08	7,80	223,00	2,29	13,00	0,91	0,50	0,0310	28,80	1,47	5,27	0,16	19,79	27,11
2.9a	12 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (внутренняя сторона)	8,33	10,30	227,00	1,50	9,43	0,61	0,43	0,0260	30,80	2,65	4,24	0,24	17,40	24,88
2.9b	12 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (100 м от внешней стороны)	8,40	9,40	241,00	0,73	9,72	0,41	0,41	0,0250	30,30	2,05	7,03	0,22	14,52	24,98

Продолжение таблицы А.1

2.10а	7 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (внутренняя сторона)	8,48	10,40	230,00	1,38	9,76	0,60	0,46	0,0260	30,60	2,33	4,38	0,17	16,49	24,71
2.10б	7 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (100 м от внешней стороны) Выпуск №4	8,33	9,60	215,00	1,41	9,97	0,56	0,45	0,0250	30,70	2,28	5,76	0,22	17,25	24,19
2.11а	4 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (внутренняя сторона)	8,39	10,90	237,00	1,26	9,80	0,53	0,45	0,0270	31,50	2,44	4,44	0,19	17,67	25,59
2.11б	4 отс. Рассеивающей дамбы на о. Большой Вудъявр (100 м от внешней стороны)	8,42	10,50	210,00	0,86	9,07	0,37	0,40	0,0250	31,30	2,41	4,99	0,23	17,98	24,82
2.12	Исток р. Белая	8,34	11,00	170,00	0,14	6,30	0,18	0,27	0,0220	21,70	1,47	3,24	0,25	10,85	20,75

Продолжение таблицы А.1

3.1	р. Гакмана	7,16	5,70	23,00	0,02	0,87	0,05	0,07	0,0005	2,45	0,04	1,71	0,15	0,66	1,78
3.2	Верховье р. Юкспорийок (до впадения в р.Гакмана)	7,38	4,50	29,00	0,03	1,24	0,12	0,08	0,0012	3,01	0,02	1,23	0,09	0,48	2,12
3.3	р. Кристальный	8,30	4,20	620,00	1,42	10,90	0,55	0,60	0,1200	102,00	7,14	7,48	0,26	54,34	104,83
3.4	Выход ВТШ	8,69	5,40	881,00	28,90	48,10	4,49	1,02	0,1620	162,00	22,98	22,78	0,29	40,76	70,84
3.5	Выход из тоннеля Расвумчоррского рудника (левая канав)	8,72	5,50	964,00	40,70	88,60	6,59	1,47	0,1580	184,00	-	-	-	-	-
3.6	Выпуск Расвумчоррского рудника (после смешения)	8,61	5,40	505,00	15,90	27,00	2,88	0,68	0,0500	97,80	12,48	14,48	<0,05	24,51	39,72
3.7	р. Юкспорийок (до впадения в р. Саамскую)	8,31	6,40	216,00	4,56	12,30	1,04	0,45	0,0250	33,10	3,24	3,89	0,23	14,49	23,30
4.1	Верховье р. Вуонимийок (фон)	7,35	5,60	47,00	0,08	2,43	0,10	1,10	0,0007	4,88	0,13	3,97	0,22	1,60	7,15
4.2	р. Буровой – канал №6	7,97	2,90	1032,00	0,42	18,10	0,27	0,68	0,1830	181,00	7,62	10,11	0,34	85,51	258,18
4.3	р.Вуонимийок – канал № 7 (после смешения)	7,75	5,40	309,00	0,08	5,57	0,08	0,23	0,0510	44,70	1,97	3,18	0,28	20,05	62,62

Продолжение таблицы А.1

4.4	Сброс 6ВС-2 (СКВ. 11-13, 48-51, 101-103)	7,87	3,50	711,00	-	25,20	0,24	1,02	0,0270	103,00	-	4,28	0,45	73,31	188,63
4.5	Сброс 7ВС-1 (СКВ. 122, 124)	8,85	4,10	121,00	0,11	9,36	0,05	0,59	0,0100	21,10	-	-	-	-	-
4.6	Сброс 7ВС-2 (СКВ. 121)	9,02	3,80	172,00	0,85	10,50	0,08	0,68	0,0055	15,60	-	-	-	-	-
4.7	Сброс 7ВС-3 (СКВ. 56-59, 62, 63, 71-77)	8,10	3,60	315,00	0,014L	22,90	0,06	1,79	0,0130	26,90	-	-	-	-	-
4.8	Зумпф Восточного рудника (Коашвинский карьер)	7,85	9,60	440,00	7,66	23,60	1,29	1,01	0,0390	68,80	4,07	8,25	0,35	70,99	65,89
4.9	Канал № 3	6,80	3,20	34,00	0,09	0,97	0,06	0,09	0,0027	4,35	-	-	-	-	-
4.10	Сброс карьерного водоотлива карьера Ньорпакхп	7,68	6,20	337,00	0,14	17,70	0,14	0,62	0,0280	32,90	-	-	-	-	-
4.11	Канал №11 (вход в отстойник №1 Восточного рудника)	7,41	7,10	361,00	0,89	12,60	0,34	0,78	0,0350	51,40	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы А.1

4.12	Канал №20 (вход в отстойник №2 Восточного рудника)	7,51	10,60	354,00	0,54	12,40	0,33	0,79	0,0330	51,90	-	-	-	-	-
4.13	Выпуск №5 (водосброс отстойника №2 Восточного рудника)	7,58	10,80	333,00	0,43	11,40	0,28	0,65	0,0280	46,00	-	-	-	-	-
4.14	Выпуск №8 (фильтрационные воды отстойника №2 Восточного рудника)	7,69	10,80	331,00	0,12	14,50	0,12	0,99	0,0290	46,40	-	-	-	-	-
4.15	о.Китчепахк	7,06	14,10	175,00	0,15	6,52	0,12	0,53	0,0120	23,70	-	-	-	-	-
5.1	Водосборный колодец ОХХ АНОФ-3	8,06	13,20	877,00	45,30	42,70	10,04	3,58	0,0230	172,00	10,98	5,84	0,38	18,21	248,66
5.2	Дренажные воды АНОФ-3	8,04	11,00	636,00	1,85	27,80	0,67	2,32	0,0960	115,00	5,09	3,96	0,62	1,13	207,78
5.3	Вторичный отстойник АНОФ-3. Выпуск в р.Белая	7,84	13,70	660,00	0,80	14,50	0,28	0,98	0,0320	101,00	7,39	5,45	0,36	2,47	165,59

Продолжение таблицы А.1

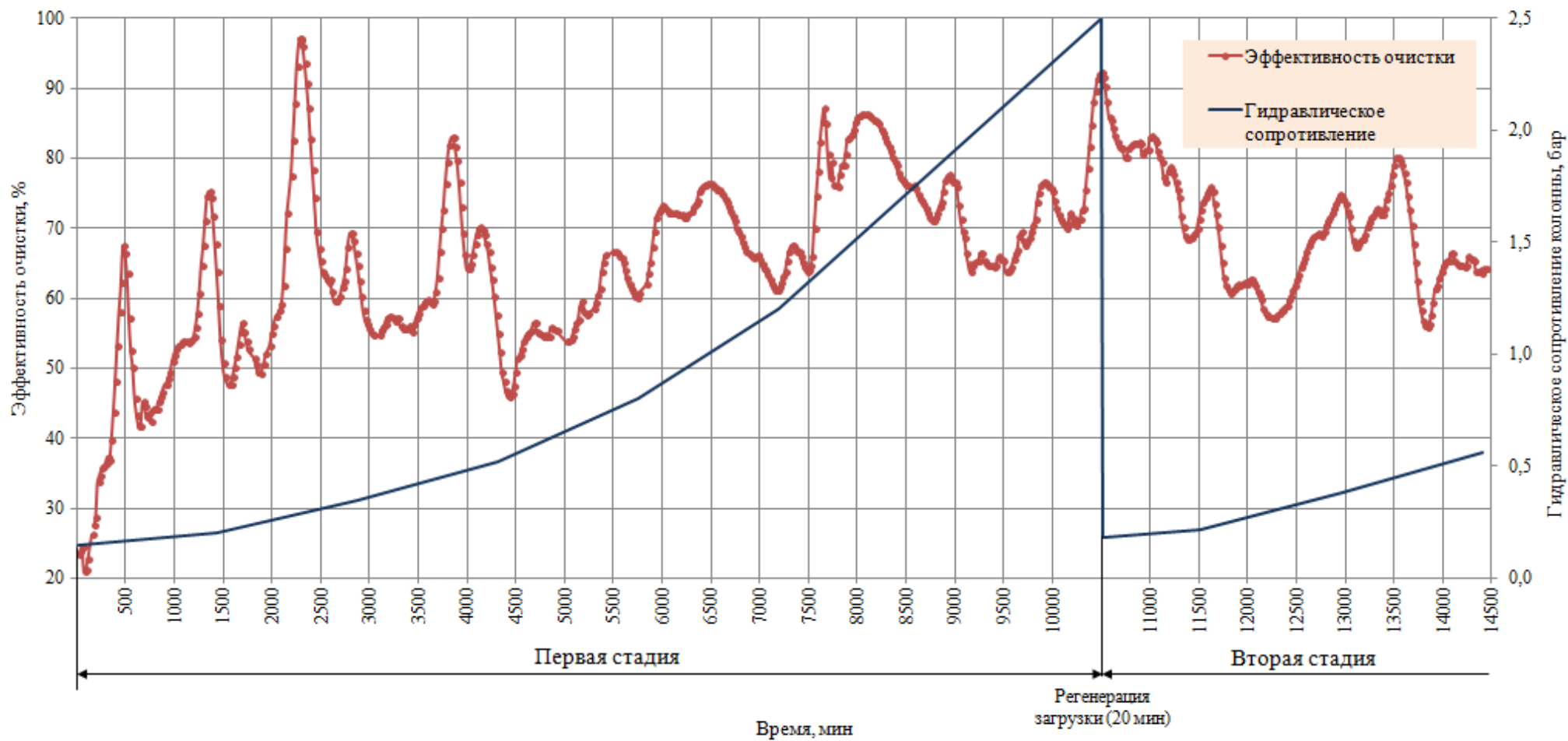
5.4	р.Жемчужная (ниже выпуска №1 из вторичного отстойника АНОФ-3)	7,60	13,80	660,00	0,67	14,30	0,28	0,97	0,0300	101,00	7,35	5,16	0,26	1,50	165,93
6.1	Водосборный колодез ОХХ АНОФ-2	8,23	10,90	935,00	199,00	57,70	35,70	7,33	0,0210	275,00	8,80	7,76	0,44	5,63	294,90
6.2	Фильтрационные воды дамбы №1	8,17	9,70	1440,00	0,13	19,10	0,17	1,23	0,0950	195,20	10,34	7,26	0,67	-	502,14
6.3	Фильтрационные воды дамбы №4	8,49	10,10	1147,00	0,55	24,70	0,49	2,59	0,0500	211,00	8,52	8,97	0,24	-	405,76
6.4	Фильтрационные воды дамбы №8	9,21	10,00	1692,00	0,31	19,00	0,33	2,11	0,1020	224,10	8,86	7,96	1,11	-	600,99
6.5	Фильтрационные воды дамбы №12	9,26	13,20	1280,00	1,30	6,21	0,52	0,47	0,1160	236,00	12,15	7,77	3,25	-	370,86
6.6	р. Белая (фон)	6,94	5,60	121,00	0,03	7,06	0,12	1,39	0,0003	13,00	0,03	1,22	0,52	0,50	5,98
6.7	Канал р.Белая (выше выпуска №2)	7,36	8,20	201,00	0,28	7,88	0,16	0,62	0,0150	24,90	1,63	3,36	0,26	8,93	28,78
6.8	Выпуск №2. Сейд-озеро АНОФ-2	8,06	11,80	773,00	1,75	16,00	5,07	1,61	0,0500	145,00	6,03	5,94	0,46	1,07	217,57
6.9	Канал р. Белая (500 м ниже выпуска №2)	7,46	8,20	235,00	1,10	8,16	0,63	0,67	0,0150	31,80	1,90	3,33	0,35	7,90	40,15
А	5РС (+430)	7,81	-	483,00	16,10	29,80	5,36	1,10	0,0410	92,60	9,56	30,94	0,20	32,85	33,08

Продолжение таблицы А.1

В	4РС (+440)	7,81	-	551,00	0,03	26,10	0,19	1,53	0,0810	75,60	0,41	6,06	-	43,67	131,45
С	10РС (+470)	7,83	-	-	11,60	27,70	2,25	1,03	0,3530	462,00	77,62	4,24	-	127,19	337,10
Д	3РС (+530)	9,02	-	760,00	7,76	22,40	2,24	0,84	0,1000	124,00	14,26	13,30	0,25	70,13	86,38
Е	21КС (+90)	9,05	-	-	11,40	37,90	3,35	1,09	0,0380	59,30	1,85	4,17	1,11	39,26	45,18
Ф	18КС (+170)	7,88	-	-	2,43	5,36	0,60	0,33	0,0410	12,60	1,15	12,99	<0,05	40,86	29,65
Г	2КС (+250)	8,34	-	-	16,20	38,40	5,07	1,36	0,0960	57,10	8,08	1,41	0,21	49,87	75,01
Ж	1КС (+320)	8,62	-	-	15,90	52,30	5,00	1,84	0,1110	103,00	8,55	3,46	1,43	67,92	78,75
З	2ЮС (+410)	8,60	-	-	1,11	7,73	0,68	0,41	0,1050	91,20	0,33	1,41	0,24	3,70	9,37
И	1ЮС (+460)	7,95	-	-	0,12	8,37	0,17	0,44	0,1300	69,20	7,09	1,28	0,32	55,07	52,64
ПДК_{р.х.}		6,50 – 8,50	-	-	0,04	180,00	0,10	40	0,0010	120,00	0,75	300,00	0,08	40,00	100,00

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Б.1 - Зависимость эффективности очистки модельного раствора от молибдена, полученная в ходе укрупненных лабораторных испытаний



ПРИЛОЖЕНИЕ В

В.1 - Схема потоков природных и рудничных вод Кировского и Расвумчоррского рудников

