

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Факультет водогосподарської інженерії та екології
Кафедра екології

ДОПУСКАЄТЬСЯ ДО ЗАХИСТУ
В.о. завідувача кафедри екології
_____ доц. Вікторія КАЦЕВИЧ
« ____ » _____ 2023 р.

Пояснювальна записка
до дипломної роботи
освітній ступінь «Магістр»

на тему: «Застосування екстрактів гуматових розчинів для закріплення
хвостосховищ гірничозбагачувального виробництва»

Виконав: здобувач вищої освіти
2 курсу, групи МгЕ-1-22
спеціальність 101 «Екологія»
_____ Артем ТОЛСТУН

Керівник

д.б.н., проф. Кирило ГОЛОБОРОДЬКО

Рецензент:

к.б.н., с.н.с. Ірина ІВАНЬКО

Дніпро 2023

ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Факультет водогосподарської інженерії та екології
Кафедра екології

За спеціальністю 101 «Екологія»

ДОПУСКАЄТЬСЯ ДО ЗАХИСТУ

В.о. завідувача кафедри екології

_____ доц. Вікторія КАЦЕВИЧ

« ____ » _____ 2023 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу здобувачеві вищої освіти
Толстуну Артему Олеговичу

1. Тема роботи «Застосування екстрактів гуматових розчинів для закріплення хвостосховищ гірничозбагачувального виробництва» затверджена наказом по ДДАЕУ від «10» жовтня 2023р. № 3057.

2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи):

« 8 грудня 2023 р. »

3. Вихідні дані до проекту (роботи): матеріали, отримані при проходженні виробничо-технологічної практики .

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити): 1. Огляд літератури. 2. Особливості виробництва та застосування у різних сферах господарства екстрактів гуматових розчинів.

3. Методи і матеріали. 4. Результати досліджень та їх обговорення.

Список літератури.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Таблиць – 7 Рисунків 4

6. Консультанти по роботі, із зазначенням розділів роботи, що стосуються їх

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання: „_____” _____ 2023 р.

Керівник проекту(роботи) _____ Кирило ГОЛОБОРОДЬКО

Завдання прийняв до виконання _____ Артем ТОЛСТУН

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів дипломного роботи	Термін виконання етапів	Примітка
1	ВСТУП		виконано
2	ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕКСТРАКТІВ ГУМАТІВ		виконано
3	ДОСВІД ВИКОРИСТАННЯ ЕКСТРАКТІВ ГУМАТІВ		виконано
4	МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ		виконано
5	ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ЕКСТРАКТУ ГУМАТОВОГО ТОРФ'ЯНОГО		виконано
6	ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ЗАСТОСУВАННЯ ЕКСТРАКТУ ГУМАТОВОГО ТОРФ'ЯНОГО		виконано
7	ВИСНОВКИ ТА СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ		виконано

Здобувач вищої освіти _____ Артем ТОЛСТУН

Керівник роботи _____ Кирило ГОЛОБОРОДЬКО

РЕФЕРАТ

Дипломна робота присвячена дослідженню особливостей застосування екстрактів гуматових розчинів для закріплення хвостосховищ гірничозбагачувального виробництва.

Робота містить 55 сторінок тексту, 7 таблиць, 4 рисунки, 51 літературне джерело. Структура роботи утворена 5 розділами, в яких розкрито зміст та отримані результати проведених досліджень.

Об'єкт досліджень екстракт гуматових розчинів.

Предмет досліджень процеси закріплення хвостосховищ гірничозбагачувального виробництва екстрактом гуматових розчинів.

Метою роботи було з'ясувати особливості застосування екстрактів гуматових розчинів для закріплення хвостосховищ гірничозбагачувального виробництва.

Для досягнення поставленої мети сформульовані наступні задачі:

1. Проаналізувати досвід використання у різних галузях господарства екстрактів гуматів.
2. Опанувати методи хімічного аналізу торф'яних екстрактів гуматів, ознайомитись із методами їх внесення до хвостосховищ гірничозбагачувального виробництва.
3. Здійснити промислові випробування з пилепригнічення екстрактом гуматовим торф'яним «ІДЕАЛ».
4. Провести техніко-економічне обґрунтування застосування препарату «ІДЕАЛ».
5. Узагальнити отримані результати та сформулювати висновки.

Методи дослідження: хімічні, статистичні.

Ключові слова: екстракти торф'яні, гумати, методи закріплення хвостосховищ, технології рекультивації.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕКСТРАКТІВ ГУМАТІВ	7
1.1. Хімічні властивості гуматів	7
1.2. Порівняльна характеристика отримання екстрактів гуматів	11
1.3. Промислові технології отримання гуматів	14
РОЗДІЛ 2. ДОСВІД ВИКОРИСТАННЯ ЕКСТРАКТІВ ГУМАТІВ	19
2.1. Використання гуматів для обробки води	19
2.2. Ефективність використання гуматів при забрудненні ґрунтів важкими металами	21
2.3. Фітопротекторна роль гуматів	26
РОЗДІЛ 3. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	29
3.1. Умови проведення дослідів та програма досліджень	29
3.2. Хімічна характеристика препарату гуматового торф'яного «ІДЕАЛ»	33
3.3. Охорона праці в умовах Полтавського ГЗК	36
РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ЕКСТРАКТУ ГУМАТОВОГО ТОРФ'ЯНОГО	38
4.1. Область застосування	38
4.2. Дослідно-промислові випробування з пилепригнічення екстрактом гуматовим торф'яним «ІДЕАЛ» в умовах хвостосховища	40
РОЗДІЛ 5. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ЗАСТОСУВАННЯ ЕКСТРАКТУ ГУМАТОВОГО ТОРФ'ЯНОГО	46
5.1. Обґрунтування застосування препарату	46
5.2. Розрахунок техніко-економічного обґрунтування	47
ВИСНОВКИ	49
ЛІТЕРАТУРА	50

ВСТУП

Хвостосховище на гірничо-збагачувальному комбінаті – це спеціальна структура для зберігання й утилізації відходів, що виникають у процесі збагачення руди. Зазвичай воно складається з спеціально побудованого водонепроникного насипу, функція якого – утримання відходів. Правильне управління хвостосховищем є ключовим для забезпечення безпеки довкілля. Це включає в себе моніторинг якості стічних вод та ґрунту, виконання заходів для зменшення ризику витікання відходів, а також післяексплуатаційне управління, включаючи рекультивацію та реструктуризацію хвостосховища після його заповнення.

Для переважної більшості хвостосховищ актуальною залишається проблема – висока вірогідність зриву пилу шламів з поверхні. Зрив пилу з поверхні відходів, що містяться в хвостосховищі, є однією з екологічних проблем, пов'язаних з управлінням відходами. Це може мати негативний вплив на навколишнє середовище та здоров'я людей.

Зрив пилу з поверхні відходів може спричинити викиди токсичних і шкідливих речовин у повітря, таких як важкі метали, сірководню, оксиди азоту та інші частки. Це може призвести до забруднення повітря і потенційно негативно впливати на якість повітря в навколишніх населених районах, що може шкодити здоров'ю людей та якості господарювання на таких територіях .

Таким чином створення новітніх технологій закріплення поверхні хвостосховищ є актуальним питанням охорони довкілля, яке й визначило мету роботи.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕКСТРАКТІВ ГУМАТІВ

1.1. Хімічні властивості гуматів

Гумати лужних основ розчиняються у воді, утворюючи високодисперсні колоїдні та молекулярні розчини. При дії розчинів лугів на вільну гумінову кислоту, як показали дослідження Оствальда та Редігера [8], йде в основному солеутворення, що ускладнюється у відомих межах явищами пептизації. Останні спостерігаються при середніх концентраціях лугу (від 0,0015 н. до 0,02 н. NaOH, при 25 см³ розчину і навішуванні гумінової кислоти в 0,05-0,04 г) [23], тоді як при більш високих і нижчих концентраціях луги розчинення має характер чистого солеутворення.

За Оденом [7], ступінь дисперсності гуматів залежить кількості зв'язаного лужного основания. Вже однієї чверті останнього в порівнянні з кількістю, необхідною для повного заміщення всіх чотирьох карбоксильних груп, достатньо для переведення гумінової кислоти в розчин, що виявляє властивості, перехідні від колоїдного типового розчину до істинного.

При цьому склад гумату, що відповідає однозаміщеній солі R_humNaH₃, розчин має слабокислу реакцію - рН близько 5,0 [7]. Розчин двозаміщеного гумату R_humNa₂H₂ має рН 7,0, у той час як R_humNa₃H (рН - 9) nR_humNa₄ (рН -11) мають лужну реакцію внаслідок гідролізу



При надлишку лугу сіль R_{bum}Na₄ стала і утворює справжній розчин, що за Оденом [8] підтверджується наступними спостереженнями:

1. Відсутність видимих частинок в ультрамікроскопі або лише слабо вираженого світлового конуса, що пояснюється великою величиною молекул.

2. Розчини лужних гуматів при лужній реакції не коагулюються концентрованими розчинами солей сильних кислот (NaCl, KCl) і не змінюють ультрамікроскопічної картини.

3. Велика дифузійна здатність через пергамент і легка фільтрація через свічку Шамберлана.

4. Постійність розчинів при збовтуванні з твердим вугіллям або сульфатом барію.

Перелічені властивості більш менш загальні для солей всіх лужних катіонів, не виключаючи і NH_4 .

Гумати кальцію і магнію в лабораторних умовах легко виходять при коагуляції золів гуматів лужних металів хлористими солями кальцію і магнію, причому для коагуляції потрібно невеликий надлишок електролітів, що додаються порівняно з кількістю, необхідною для заміщення лужної основи на кальцій або магній. При коагуляції хлористим магнієм, крім того, потрібна ще й значна концентрація названої солі; з дослідів Куртесова та Рабіновича [11], 0,1 н. MgCl_2 не викликає коагуляції і остання настає лише за концентрації 0,4 зв. MgCl_2 .

Менша чутливість золів лужних гуматів до солей магнію в порівнянні з солями кальцію знаходиться відповідно до різної стійкості гуматів кальцію і магнію до пептизації. Ці спостереження знаходяться у згоді зі старими даними Шпренгеля [8], за якими свіжоосаджений гуміновокислий кальцій «розчиняється» у 2000 частинах води при 16° , тоді як гуміновокислий магній виявив набагато більшу «розчинність» - 4 частину на 160 частин води за тієї ж температури.

Для отримання нейтрального гумату кальцію (відповідного заміщення всіх карбоксильних груп) користуються насиченням гелю

гумінової кислоти кальцієм шляхом тривалої обробки нейтральним оцтовокислим кальцієм.

Деяка, хоч і незначна, здатність гумату кальцію до пептизації пояснює знаходження в природі (в болотних ґрунтах) конкреційних виділень його (з різними домішками) у вигляді доплериту.

При взаємодії лужних гуматів з карбонатом кальцію коагуляції не спостерігається, що, ймовірно, пояснюється малою розчинністю CaCO_3 і утворенням на поверхні частинок плівки гумату кальцію, що ускладнює подальшу реакцію [9]. Навпаки, при дії вуглекислих лугів на гумат кальцію відбувається утворення розчинного гумату натрію, на чому ґрунтується застосування вуглекислих лугів для вилучення гумінової кислоти. При звичайній температурі це витяг, проте, дуже неповно.

Гумат закису заліза вважався Шпренгелем за розчинну у воді сіль. За дослідженнями Одена [8], розчин має колоїдний характер, тому що не проходить через мішок колоди. Від збільшення солей коагулюється, але коагуляція оборотна. Шпренгель писав, що утворення гумату закису заліза відбувається лише у нижніх, погано провітрюваних шарах ґрунтів, оскільки у повітрі ця сіль перетворюється на основну окисну.

даний час з'ясувалося, що закисні сполуки заліза у присутності органічних речовин і при низькому рН виявляються стійкими навіть при доступі кисню повітря, тоді як при нейтральній та лужній реакціях відбувається швидке окислення.

На підставі цих даних можна припускати утворення деяких кількостей гумату закису заліза у верхніх горизонтах кислих підзолистих ґрунтів, що, можливо, відіграє відому роль у процесах опідзолювання завдяки значній рухливості цієї солі.

Гумат окису заліза. Свен Оден [8] навчив гумат заліза, що близько відповідає формулі $(\text{FeOH})_2\text{Rhum}$ (вміст $\text{Fe} = 7,2\%$) при осадженні

нейтральної лужної солі гумінової кислоти свіжорозчиненим у крижаній воді (щоб уникнути гідролізу) FeCl_3 .

Куртесов і Рабинович [7] спостерігали різкий перегин у кривій електропровідності, що відповідає певному складу солі, при титруванні одне заміщеного лужного гумату розчином $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Як за даними Шпренгеля, і за новітніми спостереженнями, «гумати» окисного заліза (коагуляти) найважче розчинні і диспергуються водою.

Гумат Al. Межі можливості існування гумату алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_{++}$) ширші, ніж гумату заліза, зважаючи на більш ясно вираженого основного характеру гідроксиду алюмінію.

При підвищенні рН до реакції, близької до нейтральної (вище за рН 5,5), алюміній втрачає здатність до обміну через переход у гідрат окису. Гумат гідроокису алюмінію, що утворюється при цьому, має характер змішаного гелю зі зниженою ємністю обміну катіонів у порівнянні з вільною гуміновою кислотою [9].

Коагуляти гуматів алюмінію, які отримують при коагуляції лужних гуматів розчином AlCl_3 , не пептизуються водою. За Шпренгелем, «основний гумат» алюмінію важко розчинний, тоді як «кислий гумат» виявляє помітну розчинність.

Про солі групи «фульвокислот» Одена, або «кренати» та «апокренати» Берцоліуса та Мульдера, нових досліджень не було. За даними названих авторів, солі лужних основ цих кислот розчиняються. «Кренати» Ca, Mg, Fe" також розчинні, апокренати розчинні важче, але все ж таки більше, ніж гумати. (Тобто при малих кількостях $\text{Al}(\text{OH})_3$) розчинні [9].

Про нерозчинність «солей» окисного заліза та алюмінію при слабокислій реакції говорять також пізніші спостереження; так, за Ваксманом, речовини, що розчиняються в кислому фільтраті від

осадження гумінової кислоти, за наявності в розчині заліза та алюмінію, осаджуються при нейтралізації до рН близько 5-6.

Ця фракція, названа Ваксманом [32] «р-гумусом» на відміну «о-гумуса», тобто, гумінової кислоти, знову легко розчиняється при подщелочении. Аналогічні явища спостерігаються і для «гуматів» гідроксиду заліза та алюмінію (тобто для змішаних гелів), що пояснюється з електрокінетичної точки зору.

1.2. Порівняльна характеристика отримання екстрактів гуматів

Загальні принципи одержання гумінових речовин відкриті понад 200 років тому і з часів Ахард та Воклена [50] не змінилися досі – за нинішнього промислового виробництва гуматів незалежно від бренду чи торгової марки, під якою вироблено продукт.

Як приклад, розглянемо спосіб отримання гумату натрію за допомогою лугу NaOH:



Гр - речовина, що містить гумінові складові (грунт, торф. опад, буре вугілля, деревина, сапрпель та ін.)

ГК - радикали гумінової кислоти:

ФК – радикали фульвових кислот.

ГМК - радикали гематомеланової кислоти.

Однак існують суттєві відмінності між гуматами та, як наслідок, їх ефективністю. технологічністю. безпекою. вмістом у складі додаткових домішок та баластових включень залежно від конкретної технології виробництва, способу дії самого реагенту на гуминовмісну речовину при промислового виробництві та сировини, з якої вони отримані.

Отримання безбаластних гуматів методом лужної екстракції розчинами аміаку або гідроксидами калію і натрію, про які йшлося вище, застосовується дедалі рідше.

З огляду на свою дешевизну як наслідок, зменшення собівартості кінцевої продукції виробниками широко застосовується метод твердофазної конверсії гумінових кислот гумати, завдяки процесу механічної активації суміші вугілля з лугами або карбонатами лужних металів [41].

При зазначеному способі виробництва гуматів вугілля повністю переробляється в кінцевий продукт, і, відповідно, всі мінеральні домішки, що містилися в первинній сировині, мігрують отриманий гумат. Зрозуміло, що подібні гумінові препарати не можуть бути безбаластними. можуть мати проблеми з розчинністю та добавками небажаних фракцій, у тому числі і важких металів. Щоб підвищити якість кінцевої продукції, існують певні вимоги до вугілля для виробництва гуматів [7]:

- зольність – не більше 13%;
- масова частка мінеральної фракції не з'єднаної з гуміновими кислотами – не більше 10%;
- масова частка гумінових кислот – не менше 65%.

Так як пласти викопної сировини залягають неоднорідно, не завжди вдається дотримуватися вищезгаданих стандартів вугілля. Важливе значення для якості гумінового препарату має походження сировини [15], з якої видобувають гумати. Охарактеризуємо основні похідні, з яких одержують гумінові речовини:

Леонардит (різновид вугілля). Має низьку теплоутворюючу здатність, тому малоцінний як паливо, може видобуватись безпосередньо, а також його часто згрібають у відвали при видобутку бурого вугілля як відходи від основного видобутку.

Такі відходи здебільшого мають високий вміст гумінових речовин, тому застосовуються у виробництві гуматів. Гумати, видобуті із зазначеного каустоболіту, містять головним чином солі гумінових кислот та бідні солі фульвових кислот (до 1%) [21].

Низький вміст солей фульвових кислот у таких гуматах пояснюється тим, що фульвові кислоти, на відміну від гумінових, розчиняються у воді. У процесі утворення леонардиту, фульвові кислоти вимиваються з нього і використовуються природним кругообігом на власні потреби, залишаючись у мізерній кількості, є значним мінусом кінцевого продукту. Саме солі фульвових кислот завдяки своїй рухливості та фізіологічній активності мають надзвичайне значення як складова фізіологічно активних речовин при вирощуванні сільськогосподарських культур гуміновими препаратами [34].

Деякі виробники штучно збільшують вміст солей фульвових кислот у подібних гуматах. але якість такого продукту часто далека від бажаної, зокрема, через сумнівність походження фульвових солей, включених до гумату. і непередбачувана дія такого продукту при застосуванні у виробничих умовах.

Гумати отримані з торфу містять значно більше солей фульвових кислот (до 10%), оскільки продукт гумифіковано природою значно менше, порівняно з леонардитом та фульвовими кислотами вимилося не так багато. Також торф'яні гумати однорідніші за складом і містять менше баластових включень [36].

Незважаючи на те, що світові запаси торфу перевищують 500 млрд. т. його видобутку у світі визнано недоцільним через значну шкоду навколишньому середовищу, яке виражається в порушенні рівноваги функціонування природних екосистем у місцях його видобутку [30].

Сапропель. Недоліками сапропелю у виробництві гуматів є надзвичайно високий вміст мінеральних домішок порівняно з бурим

вугіллям та торфом. Сапрпель серед інших каустоболітів. придатних для здобуття гуматів. є рекордсменом і за кількістю хімічних включень у своєму складі, тому для отримання якісного кінцевого продукту потребує більш досконаліх та видаткових технологій його переробки, веде до збільшення собівартості кінцевої продукції [7].

1.3. Промислові технології отримання гуматів

Останнім часом гумінові кислоти набувають дедалі більшого застосування у різних галузях народного господарства. Вони у вигляді розчинних солей натрію (гуматів) з успіхом використовуються як стабілізатори глинистих рослин, що застосовуються при бурінні нафтових свердловин, а також для виготовлення барвників для деревини [12].

Гумінові кислоти внаслідок хороших поверхнево-активних властивостей застосовуються в акумуляторній промисловості як розширювач позитивних пластин акумуляторів. II, нарешті, дуже перспективним є використання гумінових кислот у вигляді розчинних гуматів у сільському господарстві як стимулятори зростання. Висока їх ефективність доведена у численних роботах професора Л. А. Христової зі співробітниками та іншими авторами [43].

Внаслідок зростання попиту на гумінові препарати необхідна організація їх промислового виробництва у великих масштабах. Це дозволить швидше впровадити гумінові кислоти та інші препарати на їх основі у промисловість та сільське господарство.

Існуючі технологічні схеми мають ряд серйозних недоліків, а саме [9]: 1), періодичність процесу і як наслідок громіздкість апаратного оформлення, складність автоматизації, мала продуктивність установок та

високі експлуатаційні витрати; 2) висока витрата тепла; 3) великі втрати продукту та низький коефіцієнт “вилучення гумінових кислот.

Зрозуміло, якщо ставити питання промислового виробництва кислот на рівні, то може йтися лише про безперервний процес.

Основною труднощами при розробці безперервної технології отримання гуматів або гумінових кислот є надзвичайна тривалість процесу їх вилучення з палива, обумовлена малими швидкостями дифузії активної частини лужного реагенту всередину твердих частинок і гуматів, що утворилися, з твердої речовини в розчин, а також самою специфікою гумінових кислот як високомолекулярних, що мають властивості колоїду.

Крім того, відділення сировини, що не прореагувала, від розчину гумату важко, так як подрібнене паливо, особливо торф, сильно набухає і частково пептизується в лужному розчині, утворюючи вельми стійку суспензію, яка дуже повільно відстоюється, а фільтрувати практично неможливо [31].

Великі труднощі виникають також під час здійснення процесу фільтрації та сушіння гумінових кислот. Звідси випливає необхідність пошуків шляхів інтенсифікації процесу в цілому і в першу чергу його першої стадії – вилучення гумінових кислот із вихідної сировини у вигляді розчинних гуматів.

Одним із факторів, що дозволяють інтенсифікувати цей процес, є температура. Відомо, що нагрівання суспензії торфолужної до температури 80-100°C дозволяє значно збільшити швидкість утворення і розчинення гуматів. Досліди показали [25], що якщо витягти на холод протягом 30 хв. вихід гумінових кислот з торфу становить всього 5,73%, то вже при 50°C він дорівнює 12,74%, а при кип'ятінні суміші -29,72% за той самий проміжок часу.

Значний інтерес представляє так званий диспергаційний метод вилучення гумінових кислот, заснований на тонкому подрібненні вихідної сировини в лужному середовищі. За даними Г. М. Волкова [7], цей прийом забезпечує підвищення виходу продукту та зменшення тривалості процесу, дозволяючи витягувати на холоді.

Великі перспективи може мати ультразвуковий спосіб отримання гуматів, що дозволяє значно інтенсифікувати цей процес. А. П. Гришин та В. Ю. Зорін [7] показали, що під дією ультразвукового поля процес вилучення гумінових кислот з бурого вугілля в лужному середовищі прискорюється приблизно в 20 разів.

Проведено дослідження щодо з'ясування можливостей диспергаційного та ультразвукового способів інтенсифікації процесу стосовно торфу. Вивчено вплив типу, витрати і концентрацій лужного реагенту, температури процесу та інтенсивності перемішування торфо-лужної суміші на швидкість вилучення гумінових кислот.) [19].

На підставі обговорення отриманих нами результатів, а також даних аналізу роботи діючих підприємств та літературних даних було зроблено такі висновки [17]:

1. Механічне диспергування торфу в лужному середовищі дозволяє значно інтенсифікувати процес вилучення гумінових кислот з торфу і може бути покладено в основу технологічного процесу, що розробляється в поєднанні з наступним нагріванням тонкодисперсної торфо-лужної суспензії 80-100°C. Це дозволить скоротити тривалість процесу обробки торфу лужним розчином до 30-60 хвилин і проводити вилучення при меншій витраті лугу, тобто при співвідношенні торф: лужний розчин, що дорівнює 1: 10, в порівнянні з 1: 100, що є оптимальним при витягу ні звичайним методом.

2. В якості реагентів можуть бути використані розчини їдкого натру або соди, остання значно дешевше та її використання економічніше.

3. Для відокремлення розчину гумату від торф'яного залишку доцільно використовувати центрифугу відстійного типу.

4. У разі застосування як реагент їдкого натру може бути рекомендовано його дворазове використання: перший раз у вигляді чистого розчину, у другий – у вигляді лужного гумату, одержаного при першому видаленні.

5. Інтенсифікація процесу вилучення гумінових кислот шляхом поєднань тонкого диспергування торфу в лужному середовищі з наступним нагріванням суміші до температури кипіння при інтенсивному перемішуванні дає основу для розробки безперервної технологічної схеми виробництва гуматів, а також (за необхідності) гумінових кислот.

6. Доцільним є спорудження великої установки для виробництва твердого гумату або концентрованого розчину, призначеного для централізованого постачання різних споживачів (сільського господарства, меблевої промисловості, нафтових промислів). Концентрування розчину легко здійснити випаровуванням.

Наведені висновки покладено основою розробки безперервного варіанта технологічної схеми процесу отримання гуматів з урахуванням торфу різних родовищ. Продуктивність установки визначалася орієнтовно, виходячи з потреби у гуматах основних районів області з розвиненим овочівництвом, оскільки саме під овочеві культури застосування гумінових добрив є найефективнішим.

На підставі норм витрати, рекомендованих Л. А. Христовою [9], річна потреба в 100% гуматах визначена в 60 т. При виході гумінових кислот на повітряно-сухий торф 20,6% витрата торфу становить 260 т/рік.

Як реагент використаний 2% розчин кальцинованої соди. Незважаючи на меншу активність, сода забезпечує достатній ступінь вилучення гумінових кислот при поєднанні тонкого диспергування торфу в лужному середовищі з наступним нагріванням суміші до 80-100 ° С протягом 0,5-1,0 години при її інтенсивному перемішуванні. Відношення ваги торфу до обсягу розчину соди становить 1 : 10 [22].

РОЗДІЛ 2. ДОСВІД ВИКОРИСТАННЯ ЕКСТРАКТІВ ГУМАТІВ

2.1. Використання гуматів для обробки води

Як відомо [7], за відсутності попереднього водопом'якшення, яке здійснюється на спеціальних стаціонарних установках, засобом для попередження утворення накипу в котлах є антинакіпіни, при правильному дозуванні яких і регулярних продувках досягаються хороші результати в сенсі попередження псування різних резервуарів.

Сутність дії антинакіпіну полягає в тому, що при реагуванні його з накипеутворювачами в ємностях замість твердої і щільної плівки накипу утворюються пухкі опади (шлам), більш менш легко видаляються при продування резервуару.

Як антинакіпіни на наших залізницях застосовуються тринатрійфосфат та їдкий натр (каустик, каустична сода) [26].

Тринатрійфосфат реагує з накипеутворюючими солями, причому отримуються фосфорнокислі солі відповідних катіонів, що випадають в осад у вигляді шламу [26].

Їдкий натр додається для створення лужного режиму в резервуарній воді, що сприяє правильному дії фосфату натрію, а також перешкоджає відкладенню гіпсового і крем'яного накипу; крім того, охороняє стінки резервуара від роз'їдання під впливом корозійних агентів, якими є вуглекислота і, в деяких випадках, соляна кислота, яка може бути при знаходженні і у воді, головним чином хлористого магнію [17].

Властивості, аналогічні таннидам дубового екстракту, мають кислоти, які видобувають у вигляді лужних солей з торфу і з бурих гумових вугілля. За своєю хімічною конституцією вони також представляють собою високомолекулярні фенол-карбонові кислоти, лужні

солі яких, гумати, добре розчинні у воді, причому властивості і дії таких розчинів багато в чому подібно до властивостей розчинів лужних таннатів. Так, розчини гуматів мають здатність поглинати кисня і мають таку ж пептизуючу дію по відношенню до суспензій, як і розчини таннатів (дубовий екстракт).

У зв'язку з цим можна цілком замінити (як одного з антинакипінів) розчин дубового екстракту розчином лужного гумату, одержуваного обробкою розчином їдкого натру торфу або бурого вугілля [39].

Доцільність такої заміни диктується, перш за все, економічними міркуваннями. Дубовий екстракт, що видобувається з деревини дуба, є дорогим продуктом. Еквівалентне за своєю дією кількість гумінової кислоти повинна коштувати дешевше приблизно в десять разів. Придатним для цього матеріалом можуть бути гумові бурі вугілля, містять велику кількість гумінових кислот.

Порівнюючи у відношенні кислотності обидва продукти, знаходимо, що кислотність гумінової кислоти перевищує таку дубового екстракту 4.9 разів. Це означає, що гумінова кислота осаджує відповідно більшій кількості іони Са і Mg у вигляді зовсім не розчинних у воді кальцієвих та магнієвих гуматів при взаємодії розчинного води натрієвого гумату і будь-якої солі кальцію або магнію [14].

Гумати кальцію і магнію відкладаються у вигляді дуже пухких пластівцеподібних опадів і надалі утворюють легкорухомі шлами. Те, що гумінова кислота здатна облягати більшу кількість іонів Са і Mg (тобто накипеутворювачів), в порівнянні з дубовими екстрактом за однакових умов, є сприятливим, оскільки при вживанні цих речовин як антинакипін при однаковій їх дозування більшу кількість накипівтворювачів буде переведено у шлам у разі гумінової кислоти або для досягнення однакового ефекту в зазначеному сенсі збільшення гумінової кислоти може бути менше [17].

При введенні води гумату натрію в тій же кількості 5 мг/л кількість карбонатного накипу на дні та стінках склянки виявилось 102 мг/л, тобто в порівнянні з фосфатом менше майже в 2,5 рази при інших абсолютно однакових умов [21]. Ця обставина є дуже сприятливим і пояснюється тим, що гумат натрію, утворює із солями кальцію та магнію (у даному випадку з бікарбонатами їх) аморфні, дуже пухкі опади, дисперсність яких у порівнянні з фосфорнокислими солями кальцію і магнію виявляється набагато більшою. Збільшення дозування гумату до 10 мг/л зменшило кількість кипіння до 72 мг/л [17]

Що стосується дубового екстракту, то ми бачимо, що навіть при 10 г його на літр (без фосфату) кількість карбонатного накипу становить 234 мг/л, тобто майже втричі більше, ніж є місце для 10 мг/л гумату. Ця обставина обумовлюється значно більшою кислотністю гумінової кислоти, внаслідок чого одиницю гумату виходить значно більше за осад гуматів кальцію та магнію, ніж відповідних таннатів при дубовому екстракті.

При вживанні дубового екстракту або гумату з одночасною додаванням фосфату по 5 мг/л кожної із зазначених речовин, кількість карбонатного накипу на дні та стінках склянки при дубовом екстракті 140 мг/л і при гуматі 76 мг/л, тобто в останньому у випадку, менше в 1,8 рази. Це пояснюється, по-перше, знову-таки більш нею кислотністю гумінової кислоти і, по-друге, очевидно, великою пептизуючою дією гумату на опади фосфорнокислих солей кальцію і магнію, що дає переваги гумату [17].

2.2. Ефективність використання гуматів при забрудненні ґрунтів важкими металами

У зв'язку з погіршенням екологічної ситуації на окремих територіях земної кулі, обумовленої діяльністю підприємств чорної металургії, ТЕЦ, хімічної промисловості, автомагістралей аварій нафтопереробних та

видобувних промисловості, виникає гостра потреба пошуку прийомів для її поліпшення.

У закордонних і вітчизняних наукових джерелах наводиться безліч фактів позитивного впливу різноманітних гумітів і гумінових добрив, отриманих з торфу або бурого вугілля, на властивості ґрунтів, що надає можливість зробити висновки про їх ефективне використання у технологіях меліорації при рекультивації.

У відомих дослідженнях внесення органічних добрив на забруднені ґрунти важкими металами відмічалось збереження рослин без втрати рівня врожайності. Таку здатність Овчаренко М.М. [7] пояснює високою здатністю органічних добрив (в першу чергу гумінових кислот) адсорбувати важкі метали в перший рік. В подальшому при мінералізації органічних речовин важкі метали вивільнялись з комплексних сполук і проявляли токсичний вплив.

Встановлено високу ефективність гумітів натрію внесених в забруднений ґрунт (по Pb – 700 мг/кг та Cu – 554 мг/кг) як комплекс утворювачів, що знижують накопичення токсикантів в рослинах [7].

Оцінка впливу гуматів зазвичай здійснюється із урахуванням змін у ґрунті валового вмісту важких металів, їх рухомих форм, впливу на врожайність та його якості, рівень споживання фосфору, азоту, калія, а також накопичення у сільськогосподарській продукції важких металів протягом трьох років після забруднення ґрунту.

Отримані результати [40] показують, що у поверхневому шарі (0-40 см) найбільший вміст важких металів спостерігався у перший рік експерименту, в наступні роки відбувається значне зниження. Однак інтенсивність зниження в металів й в гумітів була різною.

Так, вміст валового кадмію на третій рік був на рівні контролю, а по варіанту із внесеним гуміновим добривом значно нижчий. Меншим забрудненням кадмію к різосфері відрізнялись гумати Na та K [1].

Вміст валового свинцю, навпаки, був вищим за варіантами з гуміновими сполуками, особливо в перший рік. У 2-й рік дії забруднення більше свинцю було при внесенні гуматів Na і K, а на 3-й рік тенденція до зниження свинцю мала місце лише за гуматом Ca. Середні дані за 3 роки показали, що гумати Ca, Na та K утримують свинець у шарі 0-40 см більшою мірою, ніж вугле- гумінове добриво [33].

Забруднення вилуженого чорнозему цинком зумовило підвищення його валового змісту лише перший рік, адже у наступні 2 роки воно було близьким до контролю. Порівнюючи вміст цинку з варіантами одного забруднення і внесення гумінових сполук, можна зробити висновок, що останні утримують його у верхніх шарах ґрунту, в той час як без їх застосування внесений цинк мігрував в нижні горизонти. Серед гумінових сполук, що вивчаються, гумату K меншою мірою закріплює цинк.

Зміст рухливих форм важких металів за варіантами і забруднювачам змінювалося інакше, ніж їх валове кількість. Але кадмію і свинцю в основному відбувалося значне зниження в перший рік з подальшим зниженням на другий і третій, а по цинку відзначалося суттєве підвищення першого року, зменшення на другий рік і збільшення на третій.

Більшому збільшенню рухомого кадмію сприяли гумати Na і K, але утлегумінового добрива воно було нижче але вище, ніж за варіантом з одним забрудненням. Слід сказати, що при забрудненні ґрунту кадмієм підвищується рівень рухомої форми з 3% на контролі до 17% при одному забрудненні і 29-50% на варіантах з внесенням гумінових сполук [36].

У цьому гумати Na і K забезпечують рухливість кадмію до 44-50% , а гумат Ca до 29,8. Аналогічним було підвищення рухомого свинцю: в середньому за 3 роки з 4,4% на контролі до 4-20,9% за варіантами досвіду [28].

Найбільше підвищення рухомості відбулося при забрудненні динком і використанні гумінових з'єднань: з 3% на контролі в середньому за 3 роки

до 25,7% на тлі одного забруднення і 30,6-47,13% при внесенні гумінових речовин [20].

Оцінюючи рівень валового вмісту та рухомих форм важких металів при використанні гумінових речовин, можна сказати, що ці сполуки утримують солі важких металів у шарі 0-40 см.

Визначення важких металів у зерні ярої пшениці показало, що при забрудненні ґрунту відбувається особливо в мірний рік підвищення і накопичення їх, а потім відзначався спад. Проте в середньому за 3 роки в зерні за всіма забруднювачами, що вивчаються, і внесення гумінових сполук Cd, Pb і Zn було більше, ніж з контролю. Щодо одного забруднення позитивне знижувальну дію виявилось Cd і Pb у гуматів Ca, Na і K; а за Zn – лише гумата Ca. У кількісному відношенні більш істотне збільшення накопичення було по свинцю і менше по цинку [19].

Як показали хімічні аналізи ґрунту, забруднення ґрунтів цинком та використання гуматів, особливо K та вугле-гумінового добрива, підвищує інтенсивність процесу нітрифікації. Забруднення ґрунту кадмієм у всі роки спостережень знизило рівень нітратного азоту. Зміст рухомого фосфору, навпаки, був вищим при забрудненні кадмієм і натомість внесення гуматів і вуглегуминового добрива [19].

Зміна обмінного калію за варіантами була аналогічною до зміни нітратного азоту. Очевидно, при забрудненні ґрунтів цинком підвищується забезпеченість ґрунту цинком та покращуються умови для життєдіяльності мікроорганізмів-нітрифікаторів і водночас збільшується інтенсивність фізико-хімічного поглинання.

З даних, наведених [44], видно, що у перший рік забруднення ґрунту кадмієм і свинцем, не знижує врожайності зерна ярої пшениці, але в тлі гуматів (крім гумату Do) навіть підвищує на 0,6-5,5 ц/га, тоді як за забруднення цинком відбувається підвищення врожайності на 1,2 ц/га, але в тлі гумінових сполук – на 1,2-8,6 ц/га [23].

На другий рік дії забруднення в основному відбулося зниження врожайності за всіма забрудненнями та варіантами внесення гумінових добрив [1].

По третьому року дії зниження врожайності зерна відзначалося за окремими варіантами забруднення кадмієм та свинцем і не було при забрудненні цинком.

При цьому спостерігалось різке зниження врожайності при забрудненні: кадмієм (2 ц/га) та внесення вуглегумінового добрива на фоні забруднення кадмієм (4,1 ц/га), забруднення свинцем та внесення гумату Na (3,5 ц/га). За середніми даними за 3 роки [23], найбільшою дією відрізняється гумат Ca, особливо при забрудненні Pb та Zn (2.4-2,5 ц/га).

Визначення якості зерна – вміст білка та клейковини – показало, що забруднення ґрунту Cd, Pb та Zn не знижує ці показники протягом 3 років, а в більшості випадків підвищує. При цьому використовувані гумінові сполуки не змінюють рівень білка та клейковини від одного забруднення.

На підставі 3-річних досліджень можна зробити висновки, що при забрудненні ґрунту кадмієм і свинцем негативний вплив проявляється на 3-й рік, а використання гумату Do посилює дію Cd починаючи з першого року до кінця досвіду. Найбільше закріплення Cd відбувається за внесенні гума га Ca [26].

Використання гумінових сполук втримує Cd та Pb та особливо цинк у шарі існування активної життєдіяльності коренів рослин. Підвищує рівень вмісту рухомих форм важких металів, що підтверджує їх здатність вступати в комплекси з цими металами, де вони знаходяться в обмінно-поглинутому стані.

2.3. Фітопротекторна роль гуматів

Техногенне забруднення навколишнього середовища викликало стійке накопичення важких металів в екосистемах. При цьому часто зустрічається поліелементне забруднення, вплив якого на живі організми досліджено дуже слабо. При спільній дії іонів металів на рослини може спостерігатися як зниження (антагонізм), так і посилення (синергізм) їх токсичної дії [1]. Найбільш небезпечними та поширеними забруднювачами є свинець і кадмій, що надходять у довкілля з вихлопними газами автотранспорту, з відходами мінеральними добривами.

Відомо, що гумінові речовини здатні знизити токсичний вплив тяжких металів на рослини [7]. Фітопротекторну роль гумінових сполук пов'язують з освітою нетоксичних комплексів та зниженням доступності іонів металів для рослин. У зв'язку з цим метою роботи було вивчення впливу гумату амонію, отриманого з торфу, на стійкість рослин пшениці до високих концентрацій свинцю та кадмію.

В результаті досліджень встановлено значне посилення токсичності солей важких металів при їх спільній дії, що добре видно з гальмування росту рослин. Токсичність сумішей металів була вище в 3,5-4 рази і в 6-10 разів, ніж токсичність свинцю і кадмію, відповідно, при їх роздільному використанні. Гумат знизив токсичну дію важких металів як при роздільному (за винятком 1000 мкМ $Pb(NO_3)_2$), так і за комплексної дії [45].

Зі збільшенням концентрації важких металів знижується ступінь металостійкості рослин. При роздільному використанні солей важких металів ступінь стійкості рослин збільшилася до фази колосу на 14% для кадмію і майже в 3 рази для свинцю, тоді як при комплексному дії ступінь

стійкості залишається на рівні 8 -18% практично без змін. Це свідчить про пристосування рослин до вивчених концентрацій солей важких металів в онтогенезі при їх роздільному використанні [1].

Ефективність гумату характеризує коефіцієнт протекторного впливу. Якщо коефіцієнт дорівнює 1 – вплив гумату відсутня, якщо значення коефіцієнта < 1 – гумат посилює токсичну дію металу, якщо > 1 – спостерігається виражений захисний ефект гумату [33]. Розраховані значення коефіцієнта протекторної дії гумату свідчать про зростання ролі гумату при комплексну дію свинцю та кадмію.

До фази колосіння захисна дія гумату була найбільш високим при комплексному використанні свинцю і кадмію.

Гумат стимулював зростання рослин і без важких металів у середовищі, збільшивши масу пагонів пшениці майже на 18%. Стимулююча дія гумату без важких металів у середовищі знизилася після фази кушіння. При 1000 мкМ $Pb(NO_3)_2$ ефект гумату фактично був відсутній [24].

При 1000 мкМ $Pb(NO_3)_2$ гумат посилював накопичення свинцю в пагонах пшениці і знизив накопичення в коренях, тоді як у відсутності гумату рослини накопичували свинець переважно в кореневій системі. При цьому рослини, вирощені без гумату і з гуматом у живильному середовищі, практично не відрізнялися за накопиченням маси, що свідчить про протекторну роль гумату навіть при накопиченні токсичного металу у пагонах [24].

Ця властивість гумінового препарату може бути використане в технологіях фітореми діації. При сумісному використанні важких металів як без гумату, так і з гуматом спостерігалася виражена бар'єрна функція кореневої системи рослин.

Нагромадження свинцю в корінні перевищило накопичення іона в пагонах у 147-262 рази, кадмію – у 21–23 рази. При цьому зміст свинцю в

пагонах рослин збільшилося незначно (з 73 до 83 мг/кг), а вміст кадмію зріс більш ніж у 55 разів порівняно з контролем [12]. В умовах комплексної дії важких металів гумат сприяв невеликого збільшення надходження свинцю [38], в пагони рослин, значно посиливши накопичення іона в корінні – у 2 рази порівняно з варіантом без гумату. Щодо кадмію при використанні гумату спостерігалася тенденція зниження вмісту токсичного іона у рослинах.

РОЗДІЛ 3. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Умови проведення дослідів та програма досліджень

ТОВ «НВП «Техно» у весняно-літній період цього року провів роботу із закріплення пилу пляжів хвостосховища ЦШХ ОФ ПрАТ «Полтавський ГЗК» екстрактом гуматовим торф'яним (ЕГТ) власного виробництва.

Протягом більш ніж 4 місяців покриття збереглося під впливом атмосферних явищ та вітрової ерозії в умовах штатної експлуатації експериментальної ділянки.

За підсумками випробування складено Техніко-економічне обґрунтування та розроблено програму і методику випробувань для проведення укрупненого експерименту.

Роботи було проведено з 4 по 6 листопада 2019 року, на хвостосховищі ЦШХ (2-й відсік, карта 217, отм 102,0 м) було зроблено закріплення експериментальним зразком розчину екстракту гуматової ділянки площею 2,7 га.

Ділянки закріплювалися в такий спосіб: Готувався розчин екстракту гуматового. Змішування проводилося протягом 10 хвилин. Для закріплення ділянки використовувалося екстракту гуматового 21,6 тн та технічної води 32400 літрів концентрату. Закріплення проводилося рівномірним шаром за допомогою установки ПЖУ-3. Розчин наносився на суху поверхню картки (рис. 3.1.).

Метеорологічні умови під час проведення закріплення:

- температура довкілля +16°C;
- температура пульпи +9°C;

- вітер південно-західний 4 м/с;
- хмарно.

Ділянка: Екстракт гуматовий 800гр/м². Техвода 1,2 л/м².
Площа 2,7 га.



Рисунок.3.1. Обробка експериментальної ділянки екстрактом гуматовим торф'яним

Випробування проводяться згідно з методикою проведення випробувань комплексу реагентів для закріплення поверхневого шару

пляжів, що пилять Цеху шламового господарства ПрАТ «Полтавський ГЗК».

Об'єктом досліджень було обрано Екстракт гуматовий для пилопригнічення пилу пляжів хвостосховища ЦШХ ОФ згідно зі схемою нанесення на ділянку.

Мета – визначення ефективності використання закріплювальних властивостей розчину в умовах ЦШХ ОФ і тривалості збереження стійкої кірки протягом встановленої тривалості часу.

Завдання – провести оцінку економічної та практичної доцільності застосував розчину Екстракту гуматового для закріплення пилу пляжів хвбсховища ЦШХ ОФ в порівнянні з застосовуваними та випробуваними реагентами.

Випробування проводились на ділянці карти хвостосховища ЦШХ ОФ ПрАТ «Полтавський ГЗК» у природних умовах експлуатації об'єкта. Обов'язкова присутність представників фірми НВП «ТЕХНО», при нанесенні розчину та складанні актів огляду закріпленої ділянки. Проведення контрольних оглядів експериментальної ділянки здійснювалось один раз на місяць. Період проведення спостережень за цілісністю покриття 3 місяці.

Для проведення експерименту було надано та здійснено доставку реагенту (22т) на адресу замовника фірма НВП «ТЕХНО». Ділянку для проведення експериментального закріплення надає ЦШХ ОФ. Приготування розчину та нанесення розчину на експериментальну ділянку здійснюється силами ділянки «Екологія» ЦШХ ОФ. Початком випробувань вважається нанесення розчину екстракту на виділений експериментальній ділянці з відновленням двостороннього акту із зазначенням дати початку випробувань та фотографіями закріпленої ділянки.

На протязі всього терміну випробувань, відповідальний за випробування спеціаліст ЦШХ ОФ організує проведення комісійних оглядів закріпленої ділянки (не рідше одного разу на місяць) з обов'язковим упорядкуванням двостороннього акта огляду з присутністю представника фірми НВП «ТЕХНО».

При виявленні зауважень до цілісності покриття експериментальної ділянки, відповідальний за випробування фахівець робить фотографію проблемних зон із зазначенням дати та інформує уповноваженого представника фірми НВП «ТЕХНО».

Закінченням випробувань вважається збереження 95% поверхні закріпленої ділянки, що запобігає пилу після закінчення терміну випробувань. Подальше спостереження за ділянкою можливе для отримання додаткових даних, але не впливає на результати випробування.

Випробування завершуються достроково у разі пошкодження понад 95% поверхні покриття, і оголюється підстава ділянки з прогресуючим руйнуванням протиерозійної плівки під впливом вітрових навантажень, УФ випромінювання, рясних опадів, що підтверджується актом з підписами з обох сторін.

За результатами випробувань оформляється підсумковий акт:

- датою початку та закінчення проведення випробувань;
- фотографіями ділянки на початок та закінченням випробувань;
- вимір залишкової площі покриття.

З додатком актів проміжних оглядів ділянки

Склад та розподіл обов'язків призначається та осуджується розпорядженням по ЦШХ.

3.2 Хімічна характеристика препарату гуматового торф'яного «ІДЕАЛ»

Випробувальним центром Миколаївської філії ДУ „Інститут охорони ґрунтів України” проведені дослідження торфу. Результати випробувань стосуються тільки зразка який пред’явлений на випробування. Результати випробування представлено у таблиці 3.1

Таблиця 3.1. Відповідність дослідженого зразка гуматового препарату чинним ГОСТам України

Показник (на абсолютно суху речовину)	Позначення НД на методи випробувань	Результати вимірювань
1	2	3
Масова доля сухого залишку, %	ГОСТ 26713	50,93
Масова доля загального азоту, %	ГОСТ 26715	1,40
Масова доля загальних фосфатів, % P ₂ O ₅	ГОСТ 26717	0,09
Масова доля загального калію, % K ₂ O	ГОСТ 26718	<0,01
Масова доля золи, %	ГОСТ 26714	20,52
Масова доля органічної речовини, %	ГОСТ 26714	79,48
Масова доля органічного вуглецю, %	ГОСТ 26714	39,74
pH водний	ГОСТ 27979	8,15

1	2	3
рН сольовий	ГОСТ 27979	7,82
Масова доля органічного вуглецю вільних гумінових та фульвокислот, %	ГОСТ Р 54221-2010	27,2
Вихід вільних гумінових та фульвокислот, %	ГОСТ Р 54221 -2010	5,12
Залізо, мг/кг	ГОСТ 30178	66,4
Цинк, мг/кг	ГОСТ 30178	9,03
Мідь, мг/кг	ГОСТ 30178	5,03
Нікель .мг/кг	ГОСТ 30178	7,15
Кобальт, мг/кг	ГОСТ 30178	5,36
Ртуть, мг/кг	МУ-92	0,050
Кадмій, мг/кг	ГОСТ 30178	1,00
Свинець, мг/кг	ГОСТ 30178	11,87
Цезію - 137, Бк/кг	МР-93 НПО „ВНИИФТРИ”	> 0,70
Калію - 40, Бк/кг	МР-93 НПО „ВНИИФТРИ”	> 10,48
Торію - 232, Бк/кг	МР-93 НПО „ВНИИФТРИ”	> 1,11
Радію - 226, Бк/кг	МР-93 НПО „ВНИИФТРИ”	> 3,87

За результатами визначення питомої активності природних та техногенних радіонуклідів об'єкт – торф – може бути звільнений від радіаційного контролю.

Вміст валових форм важких металів у зразку торфу не перевищує гранично допустимих концентрацій (ГДК та ОДК) в ґрунтах (манган - 1500 мг/кг, свинець - 32 мг/кг, ртуть - 2,1 мг/кг, кадмій - 2,0 мг/кг, мідь - 132 мг/кг, цинк - 220 мг/кг).

Вміст шкідливих хімічних речовин у повітрі робочої зони не більше ГДК, а саме: вуглецю пилу (пилу торфу) - 6 мг/м³ (IV - клас небезпеки, а. Ф) відповідно до «Гігієнічного регламенту допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони», затверджено Наказом Міністерства охорони здоров'я України від 14.07.2020 р. № 1596, Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 03 серпня 2020 р.; ГОСТ 12.1.005-88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Рівні сумарної питомої активності природних радіонуклідів у продукції – не більше 370 Бк/кг згідно НРБУ-97 „Норми радіаційної безпеки України”.

Необхідними умовами використання/застосування, зберігання, транспортування, утилізації, знищення є:

При використанні продукції необхідно здійснювати контроль за вмістом шкідливих хімічних речовин у повітрі робочої зони за узгодженими методичними вказівками. Забезпечити відповідні вентиляцію в робочій зоні. Використовувати засоби індивідуального захисту згідно галузевих норм та ДСТУ 7239:2011 «Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація». Зберігання, транспортування, використання продукції здійснювати у відповідності з вимогами інструкцій виробника.

За результатами державної санітарно-епідеміологічної експертизи. Екстракти гуматові торф'яні «Ідеал», виготовлені у відповідності із ТУ У 08.9-35113654-004:2012 «Екстракти гуматові торф'яні «Ідеал». Технічні умови» за наданим заявником комплектом документів та зразками,

відповідають вимогам діючого санітарного законодавства України і за умови дотримання вимог цього висновку можуть бути використані в заявленій сфері застосування.

3.3. Охорона праці в умовах Полтавського ГЗК

Загальні пункти з охорони праці при відвідуванні «Полтавського ГЗК» відрізняються від тих, які мають притримуватися працівники що займаються обприскуванням шламів.

Охорона праці є важливим аспектом при роботі з обприскуванням шламів. Ось деякі ключові пункти охорони праці при виконанні цієї роботи:

Захист дихальних шляхів: «робітники, що займаються обприскуванням шламів, повинні мати належний захист дихальних шляхів; використання респіраторів або масок з відповідним фільтром може допомогти запобігти вдиханню шкідливих речовин або пилу».

Захист шкіри: «контакт з хімічними розчинами або реагентами може бути шкідливим для шкіри; робітники повинні носити захисні костюми, рукавиці та окуляри, щоб запобігти контакту зі шкідливими речовинами та забезпечити безпеку шкіри».

Безпека в робочій зоні: «робоча зона має бути належно відокремлена та забезпечена безпекою для робітників; правильно позначені зони, шляхи руху, захисні огороження та відповідні попереджувальні знаки допоможуть уникнути нещасних випадків».

Належне навчання та інструктаж: «робітникам, що займаються обприскуванням шламів, слід надати належне навчання та інструктаж з охорони праці, включаючи правильне використання обладнання, процедури безпеки та навички реагування на небезпечні ситуації».

Вентиляція робочого простору: «для забезпечення чистого та безпечного повітря в робочому просторі слід використовувати належну вентиляцію. Це може включати системи витяжки або вентиляційні системи для видалення шкідливих парів або пилу».

Враховуючи ці принципи охорони праці, можна забезпечити безпечність робітників під час обприскування шламів і зменшити ризики для їх здоров'я та безпеки.

РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ЕКСТРАКТУ ГУМАТОВОГО ТОРФ'ЯНОГО

4.1. Область застосування

Екстракт гуматовий торф'яний (ЕГТ) може бути використаний як сполучний при виробництві піщано-глинистих сумішей. Може використовуватись у якості антипригарного покриття виливниць і кокелю при розливанні сталі та чавуну (табл. 4.1.), вважається альтернативою лігносульфонату.

Таблиця 4.1. Основні властивості складу ЕГТ «ІДЕАЛ»

Загальні показники	
В'язкість (робоча) за ВЗ - 1, 25 °С, С	25-30
рН, од.	7,0-11,0
Склад нелетких речовин, %	30-40
Тривалість висихання за 20±2 °С, г, не більше	2
Водостійкість плівки, г, не менш	6
Твердість плівки, усл.ед., не менш	0,5
Міцність плівки при ударі, Н'М, не менш (після затвердіння за умов 150 °С 2 г)	30
Щільність, г/см ³	1,24-1,26

Антипригарне покриття містить солі гумінових та фульвових кислот, які сприяють змочуванню та підвищенню адгезії до чавунної поверхні виливниць. Вода видаляється випаром, створюючи в покритті мікропористу структуру, за наявності якої покриття руйнується рівномірно по товщині в процесі розливання металу в виливниці.

При цьому не спостерігається захоплення покриття металом, забезпечується чистота поверхні зливка і збільшується термін служби

виливниці. Витрата покриття становить 0,2-0,3 кг на 1 тн виливки, у перерахунку на сухий залишок. Нанесення на поверхню виливниці покриття може здійснюватися фарборозпилювачем або пензлем. ЕГТ є універсальним препаратом (табл. 4.2.) та абсолютно безпечним для природи. Застосування ЕГТ для очищення води забезпечує зниження як «жорстких» солей, а й забруднених аміаком стічних вод.

При обробці поверхні рейок та залізничних переказів, забруднених нафтопродуктами, спостерігається очищення відкритих поверхонь.

Таблиця 4.2 Область застосування препаратів виготовлених з ЕГТ

Заходи	Об'єкти	Витрата водного розчину ЕГТ 1:3-4	
1. Пило- та газоутримання	Хвостосховища	/	
	Відвали		
	Вибухові роботи у кар'єрах		
	Склад готової продукції		
	Рудний двір		2-3 л/м ²
	Дробильний цех		
	«Хвіст» агломашин		
	Тушіння коксу		
Грануляція шлаку			
2. Зниження жорсткості технічної води	Вода оборотного циклу	Визначається методом підбору	
	Вода для окірування		
3. Окірування	Агломерація чорних і кольорових металів	1-2 % на тонну продукції	
	Виробництво котунів		
4. Лиття чорних і кольорових металів	Антипригарне покриття	0,5-1,0 л/м ²	
	Сполучна піщано-глинистих сумішей	1%	

На підставі проведених лабораторних та дослідно-промислових випробувань встановлено, що всі три вищезгадані матеріали - торф активований, РГТ та ЕГТ є аналогом адсорбентів, що використовуються в даний час у світовій практиці, на основі торфу, призначених для ліквідації наслідків розливів нафти та нафтопродуктів, як на поверхні землі, і на водної поверхні. Ці матеріали виробляються на власній сировинній базі та є можливість їх відвантаження залізничним транспортом навалом або затареним видом.

4.2. Дослідно-промислові випробування з пилепригнічення екстрактом гуматовим торф'яним «ІДЕАЛ» в умовах хвостосховища

Відповідно до Програми дослідно-промислових випробувань з пилопригнічення екстрактом гуматовим торф'яним «ІДЕАЛ» ТОВ «НВП ТЕХНО» на хвостосховище ПАТ «ПівнГЗК» у період з 06.07.2018 р. по 06.08.2018 р. були попередньо оброблені пилячі ділянки поверхні водним розчином екстракту гуматового торф'яного (ЕГТ) у співвідношенні вода: ЕГТ – 1:10 (І варіант) та вода: ЕГТ – 1:3 (ІІ варіант) відповідно, що відповідає 8 % та 25 % розчинів.

Завданням випробувань було визначення здатності ЕГТ закріплювати поверхні, що пилять, і термін їх закріплення.

Аналіз отриманих результатів та порівняння проводили на 10 та 30 добу після обробки відведених пилу поверхонь. Дослідження пилу поверхонь проводили з використанням методики та обладнання за ГОСТ 30629-99.

Критерієм оцінки пиління була величина діаметра відбитка від кульки, скинутої з висоти 50 см. 40 см і 30 см на поверхню шару, що палить до і після його закріплення розчином ЕГТ різної концентрації.

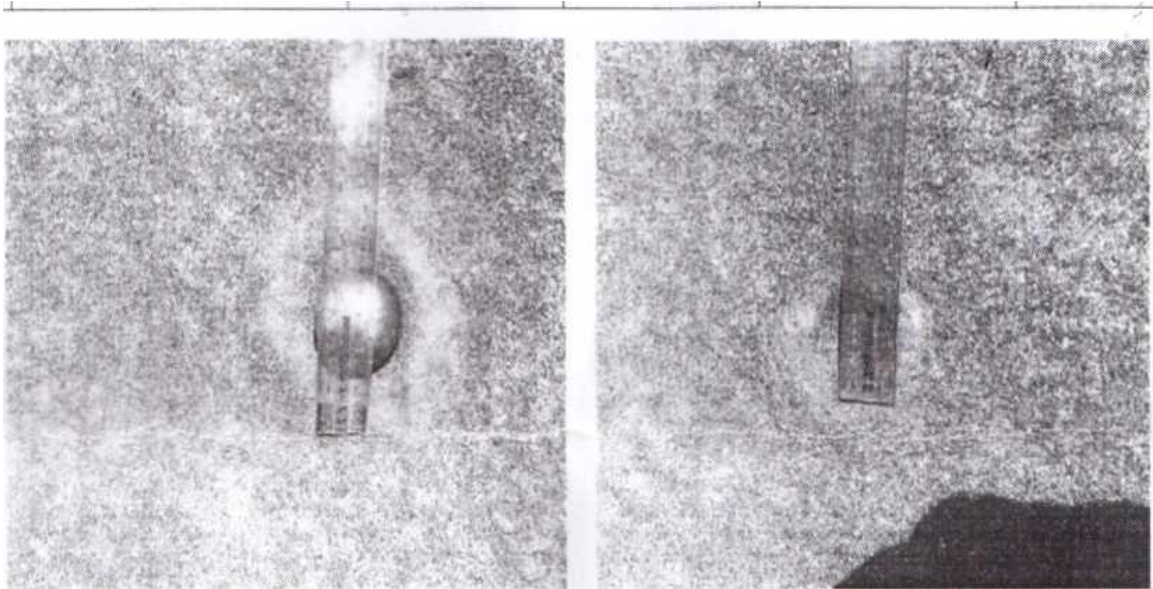
Протоколи випробувань наведено у таблицях 4.3 та 4.4. Відбитки на пилу до і після її закріплення фіксували фотознімками (Рис. 4.1А, 4.1Б, 4.2А, 4.2Б, 4.3А, 4.3Б).

Таблиця 4.3 Протокол випробувань 16.07.2018 р.

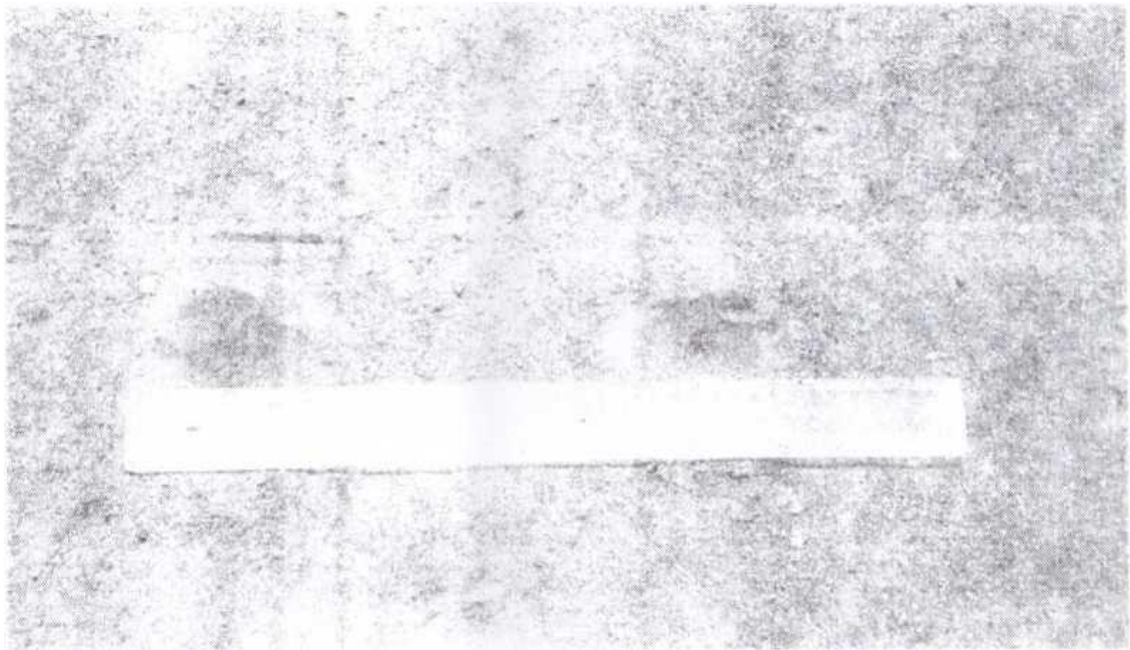
№ п/п	Піддослідна поверхня	Висота скидання шарика, м	Діаметр відбитку, м	Площа основи відбитку, м ²	Примітка
1.	Не оброблена розчином	0,50	0,10	0,00715	Утворення пилу у оконтівки шарика
		0,40	0,08	0,00432	
		0,30	0,06	0,00253	
2.	Оброблена водним 8% розчином ЭГТ	0,50	0,05	0,00189	Оконтівка шарика рівна
		0,40	0,04	0,00118	
		0,30	0,03	0,00063	
3.	Оброблена водним 25% розчином ЭГТ	0,50	0,015	0,0000706	Оконтівка шарика рівная
		0,40	0,010	0,000003	
		0,30	0,005	0,0000004	

Таблиця 4.4 Протокол випробувань 06.08.2018 р.

№ п/п	Піддослідна поверхня	Висота скидання шарика, м	Діаметр відбитку, м	Площа основи відбитку, м ²	Примітка
1.	Не оброблена розчином	0,50	0,10	0,00715	Утворення пилу у оконтівки шарика
		0,40	0,08	0,00432	
		0,30	0,06	0,00253	
2.	Оброблена водним 8% розчином ЭГТ	0,50	0,08	0,00432	Оконтівка шарика рівна
		0,40	0,06	0,00253	
		0,30	0,04	0,00118	
3.	Оброблена водним 25% розчином ЭГТ	0,50	0,03	0,00063	Оконтівка шарика рівная
		0,40	0,02	0,0000706	
		0,30	0,01	0,000003	

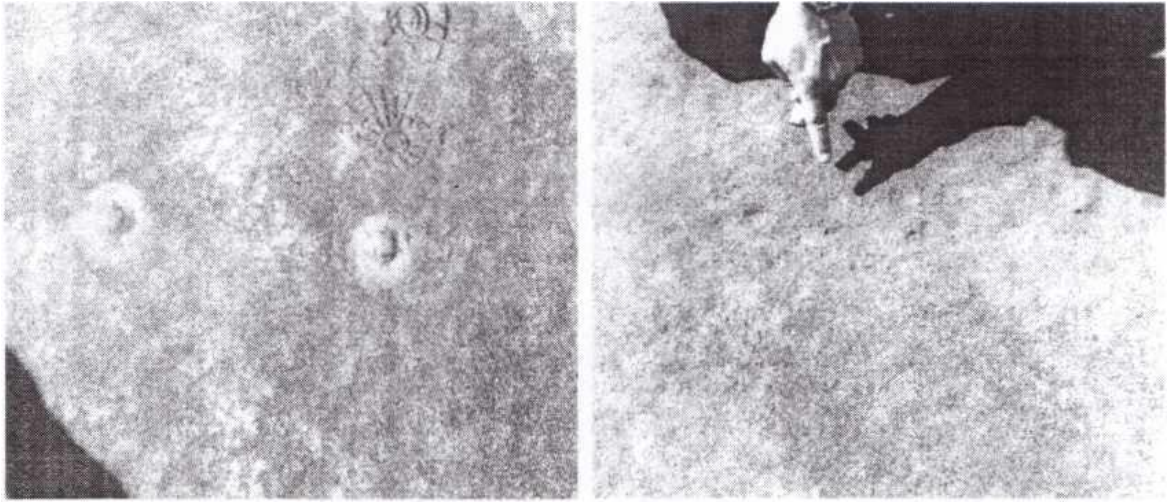


А

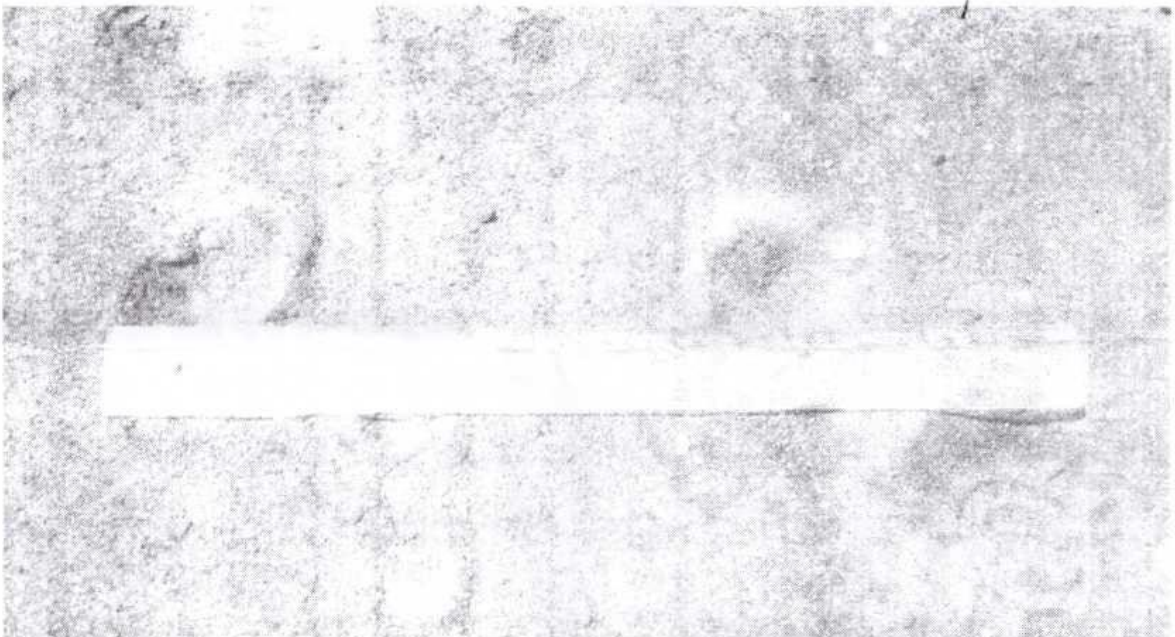


Б

Рисунок 4.1. Варіанти піддослідної поверхні модельної ділянки:
А – не оброблена розчином (16.07.2018 р.); Б – не оброблена розчином
(06.08.2018 р.)

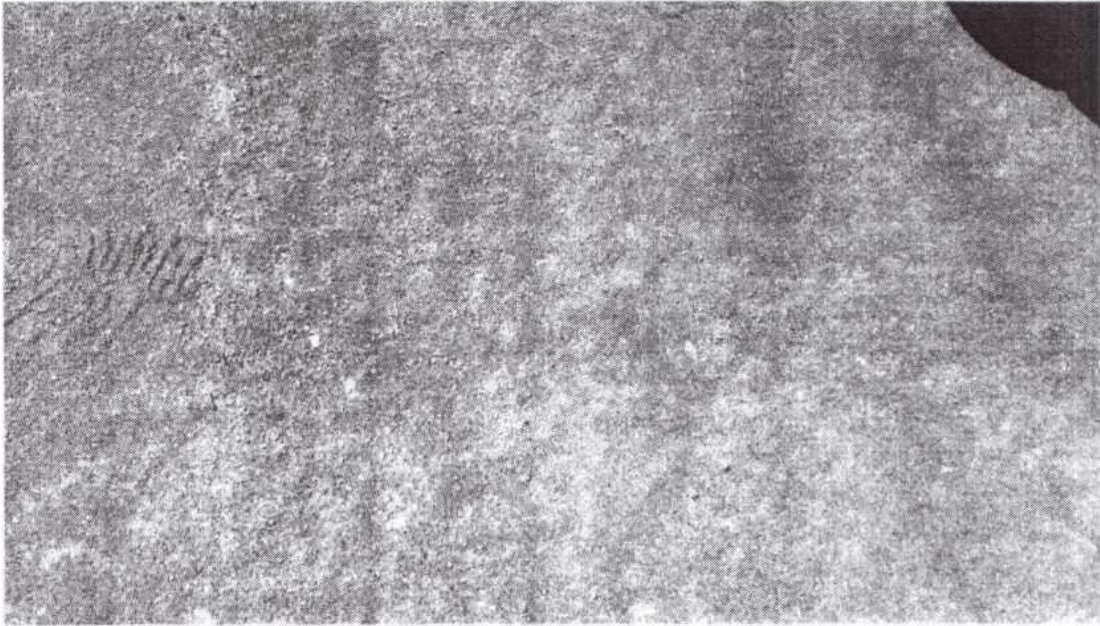


А

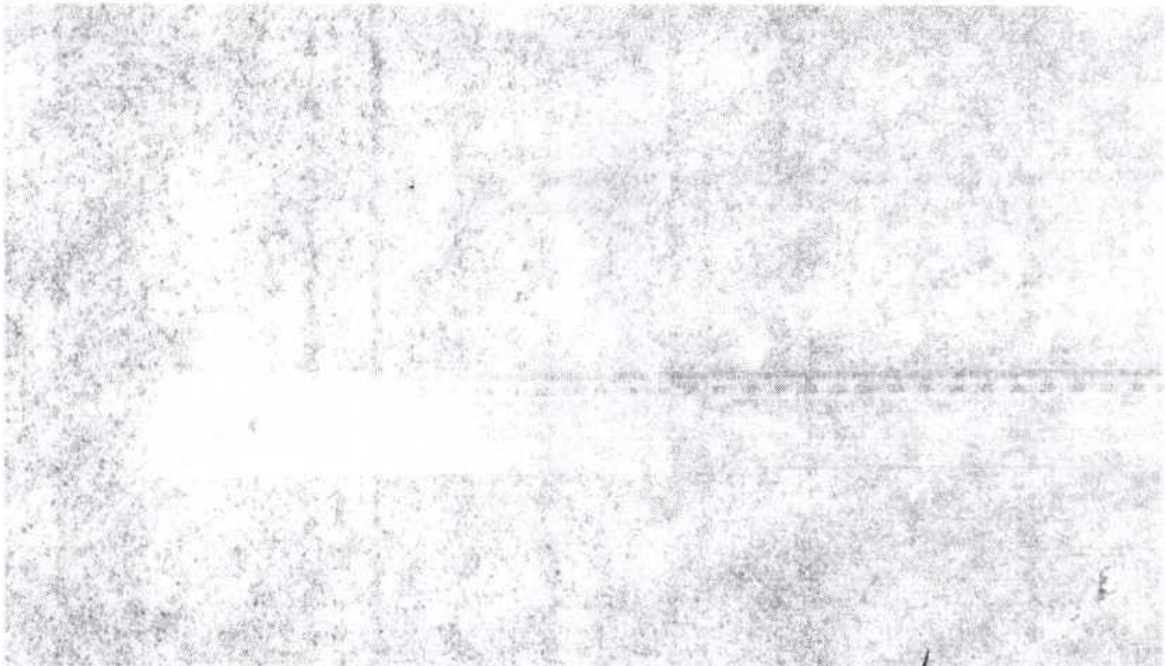


Б

Рисунок 4.2. Варіанти піддослідної поверхні модельної ділянки:
А – оброблена 8% розчином (16.07.2018 р.); Б – оброблена 8% розчином
(06.08.2018 р.)



А



Б

Рисунок 4.3. Варіанти піддослідної поверхні модельної ділянки:
А – оброблена 25% розчином (16.07.2018 р.); Б – оброблена 25% розчином
(06.08.2018 р.)

Аналіз отриманих результатів показав, що зі збільшенням тривалості періоду від моменту нанесення пилопригнічуючого шару площа відбитка збільшується.

При нанесенні шару 8% водним розчином після 30 днів витримки під впливом атмосферних опадів площа відбитка збільшується майже в 2,3 рази незалежно від висоти падіння кульки. Кінцева площа відбитка кульки наближається до площі відбитка поверхні, не покритої пилозахисним складом, і становить 60,5% від початкової площі.

Збільшення концентрації ЕГТ у воді з 8 до 25% призводить до того, що зростання площі відбитка значно знижується і становить 8,8% початкової площі.

Дослідження гранулометричного складу поверхневого шару до та після нанесення пилопригнічуючого складу (дослідження проводилися в лабораторії ТОВ «НВП Техно») наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 Гранулометричний склад поверхневого шару

№	Варіант поверхні	Вміст пилової фракції у поверхневому шарі, %	
		16.07.2018	06.08.2018
1	Не оброблена розчином	32,0	34,0
2	Оброблена водним 8% розчином ЕГТ	16,0	22,8
3	Оброблена водним 25% розчином ЕГТ	3,0	5,3

Встановлено, що при обробці поверхні, що пилить, водними розчинами ЕГТ, в результаті хімічної взаємодії $MgCl_2$ і $CaCl_2$, утворюється сполучний шар, що зв'язує пилові частинки при висиханні. Протягом 30 діб при взаємодії з атмосферними опадами відбувається часткове руйнування конгломератів. В результаті цього, залежно від концентрації водного розчину, вміст пилоподібних фракцій збільшується на 23-68%.

РОЗДІЛ 5. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ЗАСТОСУВАННЯ ЕКСТРАКТУ ГУМАТОВОГО ТОРФ'ЯНОГО

5.1. Обґрунтування застосування препарату

Попередні дослідження виконано для ухвалення рішення про доцільність проведення промислових випробувань. Точний економічний розрахунок буде виконано після отримання фактичних даних щодо результатів виконання робіт із закріплення ділянки та закінчення проведення випробувань.

Випробуванню підлягає екстракт гуматовий торф'яний (ЕГТ) виробництва компанії ДКПП «Торфодом» (Україна). Даний препарат призначений для закріплення фізико-хімічним способом поверхневого шару пилових пляжів хвостосховища збагачувальної фабрики, створенням протиерозійного покриття шляхом створення багаторівневої фіксації поверхневого горизонту хвостових відкладень.

Очікувані результати випробувань.

Зменшити вплив і навантаження техногенного пилу пляжів хвостосховища на навколишнє середовище за допомогою утворення стійкого шару, що не руйнується під впливом атмосферних явищ, що запобігає вітровій ерозії, в умовах штатної експлуатації Цеху шламового господарства ПрАТ «Полтавський ГЗК».

5.2. Розрахунок техніко-економічного обґрунтування

Виконано аналіз витрат закріплення поверхні пилових пляжів хімічним способом, з використанням екстракту гуматового торф'яного (ЕГТ) виробництва компанії ДКПП «ТОРФОДОМ» (Україна).

Розрахунок витрат виконано для закріплення карти розміром 200м*200м, площею – 40 тис.м².

Курс одного євро еквівалентний тридцяти гривням. Курс одного долара еквівалентний двадцяти семи гривням. Отримані дані порівняльного аналізу представлені у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Дані порівняльного аналізу використання ЕГТ та наявних на ринку аналогів

№	Параметри	Одиниці виміру	ЕГТ	Kemperit GmbH DS 15	СВК препарат С-1	Бішофіта
1.	Цена без ПДВ	тис.грн/т	5,0	96,00	10,00	1,552
2.	Питома витрата матеріала	кг/м ²	0,8	0,060	0,4	3,0
3.	Витрати матеріалів і води для закріплення карти	т	32,0 48 000	2,4 24 000	16,0 80 000	120,0 0
4.	Витрати закріплення карти	тис.грн	160,0	230,40	160,0	186,2
5.	Питомі витрати	грн/м ²	4,0	5,76	4,0	4,6

У порівнянні не враховано транспортні витрати та технічні витрати застосування матеріалів.

Економічна складова застосування екстракту гуматового торф'яного (ЕГТ) виробництва компанії ДКВП «ТОРФОДОМ» (Україна) концентрацією 800 г/м²:

Питомі витрати закріплення поверхні пляжів, що пилять, хімічним способом з використанням розчину екстракту гуматового торф'яного (ЕГТ) виробництва компанії ДКВП «ТОРФОДОМ» (Україна) концентрацією 800 г/м² становлять 4,00 грн/м², що менше питомих витрат із закріплення застосовуваних розчинів бішофіту. 3000 г/м², відповідно 4,6 грн/м², Kemperit GmbH DS 15 5,76 грн/м² та рівнозначні з препаратом фірми СВК С-1. Відхилення витрат за вартістю матеріалу закріплення поверхні однієї карти або однакові у випадку зі СВК і менше порівняно з DS-15 та бішофітом.

Отже, препарат розглядається як альтернатива бішофіту для застосування закріплення способом просочення поверхневого шару за допомогою встановлення ГЖУ-3. Попередні проби закріплення показали стійкість до опадів із збереженням властивостей препарату.

ВИСНОВКИ

1. На підставі проведених лабораторних та дослідно-промислових випробувань встановлено, що всі три вищезгадані матеріали - торф активований, РГТ та ЕГТ є аналогом адсорбентів, що використовуються в даний час у світовій практиці, на основі торфу, призначених для ліквідації наслідків розливів нафти та нафтопродуктів, як на поверхні землі, і на водній поверхні.
2. Аналіз отриманих результатів показав, що зі збільшенням тривалості періоду від моменту нанесення пілопригнічуючого шару площа відбитка збільшується. Збільшення концентрації ЕГТ у воді з 8 до 25% призводить до того, що зростання площі відбитка значно знижується і становить 8,8% початкової площі.
3. При нанесенні шару 8% водяним розчином після 30 днів витримки під впливом атмосферних опадів площа відбитка збільшується майже в 2,3 рази незалежно від висоти падіння кульки. Кінцева площа відбитка кульки наближається до площі відбитка поверхні, не покритої пілозахисним складом, і становить 60,5% від початкової площі.
4. Питомі витрати закріплення поверхні пляжів, що пилять, хімічним способом з використанням розчину екстракту гуматового торф'яного (ЕГТ) виробництва компанії ДКПП «ТОРФОДОМ» (Україна) концентрацією 800 г/м² становлять 4,00 грн/м², що менше питомих витрат із закріплення застосовуваних розчинів бішофіту. 3000 г/м², відповідно 4,6 грн/м², Kemperit GmbH DS 15 5,76 грн/м² та рівнозначні з препаратом фірми СВК С-1.

ЛІТЕРАТУРА

1. Абрамец А.М., Дударчик В.М., Ивашкевич А.С., Жилко В.В., Вариводская Н. Б. (1988). Гуминовые препараты для мелиорации и рекультивации песчаных почв. Химизация сельского хозяйства. №3. 68-71.
2. ДСТУ 3273-95 Безпечність промислових підприємств. Загальні положення та вимоги.
3. ДСТУ 9027:2020 Системи управління якістю. Настанови щодо вхідного контролю продукції.
4. ДСТУ ISO 3696:2003 Вода для застосовування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння (ISO 3696:1987, IDT).
5. ДСП 3.3.1.038-99 Державні санітарні правила для підприємства чорної металургії.
6. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. Д. Донбас, 2004. Т. 1 : А - К. 640 с.
7. Овчаренко М.М. (2001). Гуматы – активаторы продуктивности сельскохозяйственных культур. Агротехнічний вісник. № 2. 13-14.
8. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. (2008). Хімія і фізика горючих копалин. - Донецьк: Східний видавничий дім, 600 с.
9. Христева Л.А. (1980). Гуминовые удобрения. Теория и практика применения. – Днепропетровск. Т.2. – С. 5-23.
10. Arancon, Norman Q.; Edwards, Clive. A.; Lee, Stephen; Byrne, Robert (2006). "Effects of humic acids from vermicomposts on plant growth". *European Journal of Soil Biology*. 42: S65–S69.
11. Baigorri R; Fuentes M; González-Gaitano G; García-Mina JM; Almendros G; González-Vila FJ. (2009). Complementary Multianalytical

- Approach To Study the Distinctive Structural Features of the Main Humic Fractions in Solution: Gray Humic Acid, Brown Humic Acid, and Fulvic Acid" (PDF). *J Agric Food Chem.* 57 (8): 3266–72.
12. Canellas P.L and Olivares F.L. (2014). Physiological responses to humic substances as plant growth promoter. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture.* 1: 3. doi:10.1186/2196-5641-1-3
 13. Cho, Min, Hyenmi Chung, and Jeyong Yoon. (2003). Disinfection of Water Containing Natural Organic Matter by Using Ozone-Initiated Radical Reactions," Abstract, *Applied and Environmental Microbiology* Vol. 69 No.4. 2284-2291.
 14. Cooper, R. J.; Liu, Chunhua; Fisher, D. S. (1998). Influence of Humic Substances on Rooting and Nutrient Content of Creeping Bentgrass". *Crop Science.* 38 (6): 1639.
 15. Drosos M. (2017). A molecular zoom into soil Humeome by a direct sequential chemical fractionation of soil. *The Science of the Total Environment.* 586: 807–816.
 16. Drosos M. and Piccolo A. (2018). The molecular dynamics of soil humus as a function of tillage". *Land Degradation & Development.* 29 (6): 1792–1805.
 17. Fontaine, Sebastien; Mariotti, Abbadie (2003). The priming effect of organic matter: a question of microbial competition?". *Soil Biology & Biochemistry.* 35 (6): 837–843.
 18. Ghabbour, E.A.; Davies, G. (Editors) (2001). *Humic Substances: Structures, Models and Functions.* Cambridge, U.K.: RSC publishing. 400 p.
 19. Gong, Guanqun; Xu, Liangwei; Zhang, Yingjie; Liu, Weixin; Wang, Ming; Zhao, Yufeng; Yuan, Xin; Li, Yajun (3 November 2020). Extraction of Fulvic Acid from Lignite and Characterization of Its Functional Groups". *ACS Omega.* 5 (43): 27953–27961.

20. Guenet, B.; Danger; Abbadie; Lacroix (2010). "Priming effect: bridging the gap between terrestrial and aquatic ecology". *Ecology*. 91 (10): 2850–2861.
21. Kuyakov, Y.; Friedel, J.K.; Stahr, K. (2000). Review of mechanisms and quantification of priming effects". *Soil Biology & Biochemistry*. 32 (11–12): 1485–1498.
22. Kuznetsova, Alsu; Cullingham, Catherine; McKenzie, Debbie; Aiken, Judd M. (2018). "Soil humic acids degrade CWD prions and reduce infectivity". *PLOS Pathogens*. 14 (11): e1007414.
23. Lapedes, Daniel N., ed. (1966). *McGraw-Hill encyclopedia of science and technology: an international reference work, Volume 12*. McGraw-Hill. p. 428.
24. Lehmann, J.; Kleber, M. (2015). The contentious nature of soil organic matter". *Nature*. 528 (7580): 60–83.
25. Liu, Chunhua; Cooper, R. J. (August 1999). "Humic Substances Their Influence on Creeping Bentgrass Growth and Stress Tolerance" (PDF). *TurfGrass Trends*: 6. 43-54
26. Lucas, A.; Harris, J.R. (1998). *Ancient Egyptian Materials and Industries*. New York: Dover Publications. p. 62.
27. MacCarthy, Patrick (2001). The Principles of Humic Substances. *Soil Science*. 166 (11): 738–751.
28. Mao, J.-D.; Johnson, R. L.; Lehmann, J.; Olk, D. C.; Neves, E. G.; Thompson, M. L.; Schmidt-Rohr, K. (2012). Abundant and stable char residues in soils: implications for soil fertility and carbon sequestration". *Environmental Science and Technology*. 46 (17): 9571–9576.
29. McLemore, Virginia T. (2020). "Uranium deposits in the Poison Canyon trend, Ambrosia Lake Subdistrict, Grants Uranium District, McKinley and

- Cibola Counties, New Mexico" (PDF). New Mexico Geological Society Special Publication. 14: 53–63.
- 30.Nebbioso A. and Piccolo A. (2011). Basis of a Humeomics Science: Chemical Fractionation and Molecular Characterization of Humic Biosuprastructures. *Biomacromolecules*. 12 (4): 1187–1199.
- 31.Nebbioso A. and Piccolo A. (2012). Advances in humeomics: Enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid". *Analytica Chimica Acta*. 720: 77–90.
- 32.Newcomer, Robert W.; Nybo, John P.; Newcomer, Jacob K. (2020). "Humate in the upper Cretaceous Fruitland Formation in northwestern New Mexico" (PDF). New Mexico Geological Society Special Publication. 14: 41–46.
- 33.Nottingham, A.T.; Griffiths, Chamberlain; Stott, Tanner (2009). "Soil priming by sugar and leaf-litter substrates: A link to microbial groups". *Applied Soil Ecology*. 42 (3): 183–190.
- 34.Ochoa-Hueso, R; Delgado-Baquerizo, M; King, PTA; Benham, M; Arca, V; Power, SA (2019). "Ecosystem type and resource quality are more important than global change drivers in regulating early stages of litter decomposition". *Soil Biology and Biochemistry*. 129: 144–152.
- 35.Oliver, Barry G. (1983). "Dihaloacetonitriles in drinking water: Algae and fulvic acid as precursors". *Environmental Science & Technology*. 17 (2): 80–83.
- 36.Palanivell, P; Susilawati, K; Ahmed, OH; Majid, NM (2013). Compost and crude humic substances produced from selected wastes and their effects on *Zea mays* L. nutrient uptake and growth". *The Scientific World Journal*. 2013: 276235.
- 37.Pan American Union. Dept. of Cultural Affairs. División de Fomento Científico, Pan American Union. Dept. of Scientific Affairs, Organization

- of American States. Dept. of Scientific Affairs (1984). *Ciencia interamericana: Volumes 24–27*
38. Peters, Ruud J.B.; De Leer, Ed W.B.; De Galan, Leo (1990). "Dihaloacetonitriles in Dutch drinking waters". *Water Research*. 24 (6): 797.
39. Piccolo, A. (2002). The Supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*. Vol. 75. pp. 57–134.
40. Piccolo A. (2016). In memoriam of Prof. F.J. Stevenson and the question of humic substances. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 3. doi:10.1186/s40538-016-0076-2.
41. Piccolo A. (2018). The Molecular Composition of Humus Carbon: Recalcitrance and Reactivity in Soils. *The Molecular Composition of Humus Carbon: Recalcitrance and Reactivity in Soils*. In: *The Future of Soil Carbon*, Wiley and Sons. pp. 87–124.
42. Ponomarenko, E.V.; Anderson, D.W. (2001), Importance of charred organic matter in Black Chernozem soils of Saskatchewan", *Canadian Journal of Soil Science*, 81 (3): 285–297.
43. Stevenson, F.J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, Wiley & Sons, New York, pp. 188-210.
44. Tan, K. H. (2014). *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*. 2nd ed. Boca Ranton: CRC Press. 346 p.
45. Tang, Chunyu; Li, Yuelei; Song, Jingpeng; Antonietti, Markus; Yang, Fan (2021). "Artificial humic substances improve microbial activity for binding CO₂". *iScience*. 24 (6): 102647.
46. Tipping, E (1994). "'WHAM – a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances". *Computers and Geosciences*. 20 (6): 973–1023.

47. Yakimenko, O. Stepanov, A. Patsaeva, S., Khundzhua, D., Osipova, O., Gladkov, O. (2021). "Formation of Humic-Like Substances during the Technological Process of Lignohumate® Synthesis as a Function of Time". *Separations*. 8 (7): 96. 129-134
48. Yamauchi, Masashige; Katayama, Sadamu; Todoroki, Toshiharu; Watanabe, Toshio (1984). "Total synthesis of fulvic acid". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (23): 1565–6.
49. Yurishcheva, A.A.; Kydralieva, K.A.; Zaripova, A.A.; Dzhardimalieva, G.I.; Pomogaylo, A.D.; Jorobekova, S.J. (2013). "Sorption of Pb²⁺ by magnetite coated with humic acids". *J. Biol. Phys. Chem.* 13 (2): 61–68.
50. Weil, Ray R.; Brady, Nyle C. (2016). *The Nature and Properties of Soils* (15th ed.). Columbus: Pearson (published April 11, 2016). p. 554.
51. Weil, Ray R.; Brady, Nyle C. (2017). *The Nature and Properties of Soils* (15th ed.). Columbus, Ohio: Pearson Education (published April 2017). p. 549.