

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

БАРСУКОВА ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 504.064.4+661.872.22

**ЗНИЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА
НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ ПРИ УТИЛІЗАЦІЇ ЗАЛІЗНОГО
КУПОРОСУ ВИРОБНИЦТВА ПІГМЕНТНОГО ДВООКИСУ ТИТАНУ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник –
Вакал Сергій Васильович,
кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник

Суми – 2017

ЗМІСТ

С.

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів.....	4
Вступ.....	6
Розділ 1 Сучасний стан проблеми накопичення твердих виробничих відходів та їх ресурсний потенціал.....	12
1.1 Загальна характеристика виробництва пігментного двоокису титану. Види відходів.....	12
1.2 Оцінка техногенного впливу кислих відходів виробництва двоокису титана на ґрунти.....	17
1.3 Проблеми поводження з багатотоннажними відходами виробництва двоокису титану.....	23
1.3.1 Огляд утворення залізного купоросу за сульфатною технологією... ..	24
1.3.2 Аналітичний огляд рішень щодо переробки залізного купоросу.....	27
1.3.3 Виготовлення залізорудних окатишів як варіант використання відходів виробництва.....	34
1.4 Постановка завдань досліджень.....	36
Розділ 2 Об'єкти та методи дослідження.....	38
2.1 Об'єкт і предмет дослідження.....	38
2.1.1 Ґрунт як об'єкт дослідження.....	39
2.1.2 Залізний купорос як об'єкт дослідження.....	46
2.2 Методи проведення досліджень.....	48
2.2.1 Аналітичний аналіз пасти оксидів-гідроксидів заліза до процесу промивання.....	50
2.2.2 Аналітичний аналіз пасти оксидів-гідроксидів заліза після процесу промивання.....	55
2.3 Лабораторні установки.....	58
2.3.1 Лабораторна установка отримання пасти оксидів-гідроксидів заліза..	58
2.3.2 Лабораторна установка промивання пасти оксидів-гідроксидів заліза... ..	59
Висновки до розділу 2.....	60

Розділ 3 Дослідження техногенного забруднення ґрунтів кислими розчинами району відвалу залізного купоросу ПАТ «Суміхімпром».....	61
3.1 Зміна основних фізичних властивостей ґрунтів.....	61
3.2 Зміна основних хімічних властивостей ґрунтів.....	67
3.3 Дослідження явища водопроникності ґрунтів.....	74
Висновки до розділу 3.....	80
Розділ 4 Математична модель техногенного забруднення ґрунтів кислими розчинами району відвалу залізного купоросу ПАТ «Суміхімпром».....	81
4.1 Фізико-математична модель процесу просочування кислих розчинів залізного купоросу до ґрунту.....	82
4.2 Перевірка адекватності математичної моделі розподілу кислих розчинів залізного купоросу з глибиною у ґрунтовому середовищі.....	88
Висновки до розділу 4.....	88
Розділ 5 Екологічна оцінка стану техногенного забруднення сульфатами ґрунтів району відвалу залізного купоросу ПАТ «Суміхімпром».....	90
Висновки до розділу 5.....	95
Розділ 6 Розробка технології утилізації залізного купоросу з метою охорони навколишнього середовища.....	96
6.1 Дослідження та опис фізико-хімічних основ технології.....	96
6.2 Стадії технології утилізації.....	99
6.3 Обґрунтування та опис технологічної схеми.....	104
6.4 Техніко-економічні показники технології.....	109
6.5 Практичне застосування цільових продуктів.....	112
6.5.1 Використання пасти оксидів-гідроксидів заліза в якості водовбирної добавки до вологого залізородного концентрату.....	112
6.5.2 Переробка фільтрату сульфату амонію на мінеральне добриво.....	114
Висновки до розділу 6.....	115
Висновки.....	117
Список використаних джерел.....	120
Додатки.....	135

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

Умовні позначення, символи

- t – час, с;
 x, y, z – просторові координати;
 D – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$;
 C – концентрація розчину солей сірчаної кислоти, мг-екв.;
 H_r – гідролітична кислотність, мг-екв.;
 q – дифузійний потік, $\text{кг}/\text{м}^2$;
 G – вага дифундуючої речовини, кг;
 F – площа ізоконцентраційної поверхні, м^2 ;
 k_f – коефіцієнт фільтрації, $\text{мкм}/\text{с}$;
 h – гідравлічний градієнт;
 n – похідна по нормалі;
 ϑ – швидкість руху, $\text{м}/\text{с}$;
 τ – масштабований час, од.;
 ξ – відстань від нульового рівня, м.

Скорочення

- ОГЗ – оксиди-гідроксиди заліза;
ТОГЗ – тонкодисперсні оксиди-гідроксиди заліза;
ГПК – ґрунтово-поглинальний комплекс;
СЗЗ – санітарно-захисна зона;
ТВ – тверді відходи;
НС – навколишнє середовище;
ГДК – гранично-допустима концентрація.

Формули та назви хімічних сполук

TiO_2 – двоокис титану, титан (IV) оксид;

FeSO_4 , – залізний купорос, сірчаноокисле залізо (II);

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат заліза (III);

FeO , Fe_2O_3 – оксид заліза(II), оксид заліза (III)

Fe_3O_4 – магнетит;

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гідроксид заліза (II);

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – гідроксид заліза (III);

FeOOH – гетит;

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – сульфат амонію;

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – амонійна вода;

SO_3 – оксид сірки (VI);

H_2SO_4 – сірчана кислота, сульфатна кислота.

ВСТУП

Актуальність теми. Проблеми забруднення довкілля сьогодні турбують не одну державу. Для зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище (НС) кожна розвинута держава повинна впроваджувати на підприємствах природоохоронні заходи. Для підвищення рівня екологічної безпеки промислові підприємства повинні переходити на технології, які передбачають системність, замкнутість та комплексність циклів і ресурсозбереження. До основних забруднювачів України відносять такі галузі промисловості: чорна металургія та гірничо-добувна. Однак, лідером є хімічна промисловість, якій притаманно значні обсяги виробництва та багатотоннажність відходів [1, 2]. Накопичення великої кількості відходів негативно впливає на НС. На сьогодні впливом відходів на НС займаються такі відомі спеціалісти як Трофімчук А. М., Шмандій В. М., Качинський А. Б., Гомеля М. Д., Некос В. Ю., Мальований М. С. та ін.

Накопичення такого багатотоннажного відходу, як залізний купорос, відноситься до низки проблем екологічного характеру регіонів, де розташовані підприємства з виробництва пігментного двоокису титану. Оскільки залізний купорос містить значну кількість вільної сірчаної кислоти, яка з ґрунтовими водами розноситься на великі площі земель, засолюючи їх, міняючи структуру ґрунтів, забруднюючи іонами титану та хрому, які є складовими відходу та завдяки сприятливим метеорологічним умовам розповсюджується у вигляді кислих опадів на далекі відстані, завдаючи шкоду екосистемам [4, 5].

Залізний купорос є чинником формування екологічної небезпеки в техногенно навантажених регіонах. Він становить значну екологічну небезпеку як для здоров'я людини так і НС [6, 7].

Відвал накопичення залізного купоросу на ПАТ «Суміхімпром» має масштаби техногенного родовища, яке не переробляється через відсутність необхідної технології. Ситуація ускладнюється тим, що зберігається значна

різниця між обсягами накопичення відходу і обсягом його знешкодження та використання. Враховуючи перспективи збільшення виробництва двоокису титану в Україні актуально залучати сірчаноокисле залізо (II) в якості техногенної сировини. Отримання залізорудних окатишів для металургійної промисловості дозволить скоротити добування залізної руди та покращити стан НС регіонів, де розташовані підприємства з виробництва двоокису титану [8, 9].

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі прикладної екології Сумського державного університету згідно до природоохоронних програм держави (Постанова Кабінету Міністрів України № 942 «Про затвердження переліку пріоритетних тематичних напрямків наукових досліджень науково-технічних розробок на період до 2015 року» від 07.09.2011 р.) та «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики» (№ ДР 0116U006606) й відповідно до плану науково-дослідних робіт ДП «СДНДІ МінДіП» за господарською розрахунковою темою № 117.05.01.07 «Исследование и разработка ресурсосберегающей технологии переработки отходов производства ПАО «Сумыхимпром» (№ ДР 0108U007350), що присвячено напрямку «Технологія утилізації та видалення побутових і промислових відходів».

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є зниження техногенного навантаження на ґрунтові екосистеми від кислих відходів виробництва пігментного двоокису титану за рахунок розроблення технології утилізації залізного купоросу з отриманням пасти оксидів-гідроксидів заліза (ОГЗ) та розчину сульфату амонію, як цільових продуктів. Для досягнення поставленої мети поставлено та вирішено такі завдання:

- дослідити вплив залізного купоросу на довкілля;
- дослідити характеристики залізного купоросу як чинника формування екологічної небезпеки в умовах конкретного підприємства хімічної промисловості;

– розробити математичну модель інфільтрації кислих розчинів, утворені при розчиненні твердих відходів (ТВ), що містять сірчану кислоту, у ґрунтові екосистеми;

– визначити необхідні параметри технології переробки одноводного залізного купоросу на розчин сульфату амонію й пасту ОГЗ шляхом проведення лабораторно-технологічного дослідження;

– визначити основні вимоги до залізорудних окатишів як до залізної руди;

– обґрунтувати й розробити технологічну схему переробки залізного купоросу;

– розрахувати техніко-економічні показники розробки.

Об'єктом дослідження є техногенний вплив відвалу залізного купоросу виробництва пігментного двоокису титану на навколишнє середовище..

Предметом дослідження є процес утилізації залізного купоросу виробництва пігментного двоокису титану.

Методи дослідження. Використано хімічні методи для отримання пасти ОГЗ (амоноліз та окисно-відновні реакції, завдяки яким утворюється залізорудна сировина), а також експериментальні методи дослідження ефективності роботи даної технології. У роботі використані фізичні та хімічні методи для визначення складу відходу, визначення необхідних параметрів технології переробки одноводного залізного купоросу на розчин сульфату амонію й пасту ОГЗ завдяки методам хімічного аналізу. Оброблення експерименту проводили за допомогою комп'ютерних програм Mathematika 8.0, Statistica 6.0, Microsoft Excel.

Наукова новизна отриманих результатів. З метою підвищення рівня екологічної безпеки та на основі виконаних теоретичних і експериментальних досліджень вперше отримані наступні наукові результати:

1. сформульовано оцінку техногенному впливу кислих відходів титанового виробництва району відвалу залізного купоросу на ґрунтові екосистеми;

2. виявлено залежності та зміни основних фізичних і хімічних властивостей ґрунту від надходження до нього кислих розчинів залізного купоросу;

3. розроблено математичну модель забруднення ґрунтових екосистем у результаті надходження до них кислих розчинів, які утворюються при розчиненні кристалогідратів залізного купоросу титанового виробництва під впливом опадів, що дозволить здійснювати прогнозу оцінку явища техногенної руйнації ґрунтів;

4. сформовано основи технологічних рішень технології переробки ТВ виробництва двоокису титану на пасту ОГЗ та розчин сульфат амонію;

5. науково-обґрунтовано доцільність застосування пасти ОГЗ як водовбирної добавки до вологого залізородного концентрату чорної металургії та розчину сульфату амонію як сировини для отримання мінерального добрива.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено технологічну схему процесу безвідходної технології утилізації залізного купоросу в пасту ОГЗ, яку доцільно використовувати в якості водовбирної добавки до вологого залізородного концентрату чорної металургії та розчин сульфату амонію як сировини для отримання мінерального добрива.

Технічна новизна розробок і рішень підтверджена патентом на корисну модель № 90156 «Спосіб одержання суміші тонкодисперсних оксидів-гідроксидів заліза (ТОГЗ) з магнітними властивостями» від 12.05.2014 р (Додаток А).

Результати дослідно-промислових випробувань технології утилізації залізного купоросу передані на ДП «СДНДІ «МінДіП» для використання у процесі отримання пасти ОГЗ та розчину сульфату амонію для отримання мінерального добрива (акт впровадження 15.03.2015 р.) (Додаток Б) та теоретико-практичні результати досліджень використовуються в навчальному процесі при вивченні дисциплін «Техноекологія» та «Технології утилізації відходів» при підготовці бакалаврів за напрямком «Технології захисту навколишнього середовища» (акт впровадження від 05.01.2017 р.) (Додаток В).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел за темою досліджень, опрацюванні методик експерименту, підготовці об'єктів дослідження, плануванні та проведенні експериментальних досліджень, обробці та аналізі одержаних результатів, участь у підготовці публікації одержаних результатів та апробації результатів роботи на наукових конференціях. Визначення завдань та обговорення результатів виконано спільно з науковим керівником к.т.н., с.н.с. Вакалом С. В. (ДП «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів»).

Внесок автора у роботах, опублікованих у співавторстві:

– здобувачем досліджено фізичні та хімічні показники ґрунту та вплив залізного купоросу на них [10, 11];

– здобувачем досліджено елементний склад і фізичні та хімічні основи технології переробки відходу виробництва пігментного двоокису титану: можливість амонолізу, отримання суспензії ОГЗ та її фільтрація [12, 13];

– здобувачем запропоновано за допомогою репульпації відмивати пасту ОГЗ від високого вмісту сірки [14];

– здобувачем досліджено хімічний вміст фільтрату та пасти ОГЗ після відмивання [15];

– здобувачем запропоновано вторинне використання продуктів технології (фільтрату – в якості мінерального добрива, ОГЗ – водовбирної добавки до вологого концентрату залізної руди) [16];

– здобувачем вивчено доцільність окиснення вихідного залізовмісного розчину різними окисниками [17].

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі у аналізі та обґрунтуванні результатів, оформленні заявки на корисну модель [18].

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на конференціях: XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Технічні науки – від теорії до практики» (НП «СіБАК», м. Новосибірськ, 2013р.); Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції (Сумський державний університет, м. Суми, 2013 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток країн в

умовах глобалізації: технологічні, економічні, соціальні та екологічні проблеми» (Тернопільська ДСГДС ІКСГП НААН, 2013р.); II Міжнародній науковій конференції студентів, магістрантів, аспірантів та молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» (ХНУ ім. В. Н. Каразіна, м. Харків, 2013 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Глобалізація науки: проблеми та перспективи» (РІО МЦП «ОМЕГА САЙНС», м. Уфа, 2014 р.); Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції (Сумський державний університет, м. Суми, 2014 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційний розвиток сучасної науки» (РІЦ БашДУ, м. Уфа, 2014 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції (ШСумДУ, м. Шостка, 2014 р.); Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції (Сумський державний університет, м. Суми, 2015 р.); I науково-методичній конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» (ШСумДУ, м. Шостка, 2015 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 16 наукових праць: 8 статей, з них: 1 стаття – в зарубіжному виданні, 4 статті – у спеціалізованих виданнях, що входять до переліку МОН України, 3 статті – у збірках статей, 7 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях, 1 патент на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та додатків. Повний обсяг роботи складає 157 сторінок. Дисертаційна робота містить 26 рисунків та 11 таблиць по тексту. Дисертаційна робота містить 10 додатків, які розміщені на 23 сторінках. Перелік використаних джерел літератури включає 158 найменувань на 15 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ НАКОПИЧЕННЯ ТВЕРДИХ ВИРОБНИЧИХ ВІДХОДІВ ТА ЇХ РЕСУРСНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

1.1 Загальна характеристика виробництва пігментного двоокису титану. Види відходів

Титан (IV) оксид є одним із найрозповсюджених білих пігментів, що знайшов досить широке застосування при виробництві товарів різного призначення. Значна його кількість (приблизно 50 % від усього об'єму його виготовлення) використовується при виробництві лакофарбових матеріалів, зокрема титанових білил [19, 20, 21], а також: при виготовленні пластичних мас і матеріалів на їх основі, каучуку, резини та лінолеуму; при виробництві паперу, картону та шпалер; застосовується у косметичній галузі та використовується як відбілювач в зубних пастах, кремах, особливо в сонцезахисних, як фотозахисна речовина в пудрах, губній помаді; в харчовій промисловості для відбілювання таких продуктів, як рибні фарші та напівфабрикати, біле м'ясо, гумові резинки, цукор-рафінад і тому подібне; при виробництві оптоволоконних виробів, медичного обладнання, в радіоелектронній промисловості в якості еталону, який має чистоту 99,9 % тощо.

Пігментний титан (IV) оксид (TiO_2) виробляється з титановмісних концентратів хлоридним і сульфатним способами та використовується у двох формах: анатазній і рутильній [22].

Хлорний засіб був винайдений компанією DuPont в 1950 р. для виробництва рутильної форми діоксиду титану. Титановмісна руда вступає в реакцію з хлорним газом при зниженому тиску, в результаті чого утворюється тетрахлорид титану TiCl_4 і домішки хлоридів інших металів, які згодом видаляються. TiCl_4 високого ступеня чистоти потім окиснюють при високій температурі, в результаті чого утворюється титан (IV) оксид [22].

Хлоридний спосіб, у порівнянні з сульфатним, є більш екологічно чистим і досконалим завдяки можливості здійснювати процес в безперервному режимі. Проте цей спосіб є вибірковим до сировини, а у зв'язку з використанням хлору і високих температур вимагає застосування корозостійкого обладнання.

Сульфатний спосіб було впроваджено в промисловість у 1931 р. для виробництва анатазної форми титан (IV) оксиду, а пізніше, у 1941 р. – рутильної. За цим способом руда, що містить титан, розчиняється в сульфатній кислоті, утворюючи розчини сульфатів титану, заліза та інших металів, з яких далі за допомогою гідролізу отримують титан (IV) оксид [22].

Сульфатнокислотний спосіб є достатньо розповсюдженим у всьому світі та реалізований у провідних фірмах США, Англії, Германії, Франції, Японії [19–27]. Промислове отримання титан (IV) оксиду пігментного в Україні виключно здійснюється сульфатнокислотним способом на таких підприємствах, як ПАТ «Сумхімпром» (м. Суми) та ПрАТ «Кримський ТИТАН» (м. Армянськ) (Додаток Г).

На сьогоднішній день на ПАТ «Сумхімпром» накопичено більше 1,5 млн т відходу, а на ПрАТ «Кримський ТИТАН» (м. Армянськ, АР Крим) накопичено більше 3 млн т залізного купоросу. В м. Суми під звалище зайнято біля 1,5 га орної землі, а в Криму половину ореолу звалища захоплює прибережний район затоки оз. Сиваш і саму затоку (3 га). Слід зважити на те, що відхід містить значну кількість вільної сірчаної кислоти, яка з ґрунтовими водами та з водами затоки оз. Сиваш розноситься на сотні гектарів земель, засолюючи їх, міняючи структуру ґрунтів, забруднюючи іонами титану та хрому, що міститься в відходах.

Основною сировиною при виробництві титан (IV) оксиду пігментного є ільменітовий коцентрат Іршанського та Вільногірського родовищ. Мінералогічний склад ільменітового концентрату Іршанського та Вільногірського родовищ представлений у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Мінералогічний склад ільменітових концентратів Іршанського та Вільногірського родовищ [19, 28]

Склад	Іршанський	Вільногірський
Ільменіт, % – $TiFeO_3$	94,20	95,80
Рутил, % – TiO_2	Відсутній	2,47
Сидерит, % – $FeCO_3$	2,85	0,24
Марказит, % – FeS_2	0,76	1,36
Лімоніт, % – $2FeO_3-3H_2O$	0,19	Відсутній
Цирконій, % – $ZrSiO_4$	0,06	Відсутній
Кварц, % – SiO_2	1,95	0,10

Хімічний склад ільменітових концентратів різних родовищ (за даними хімічного аналізу) наведений в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Хімічний склад ільменітових концентратів різних родовищ [19]

Компоненти	Хімічний склад, %		
	Іршанський малозмінений, Україна	Іршанський концентрат лейкокселизований, Україна	Вільногірське (знехромлений концентрат), Україна
TiO_2	52,15	64,13	66,24
Fe_2O_3	15,66	27,75	25,17
FeO	28,16	1,78	0,24
Al_2O_3	0,75	1,8	1,38
MnO	0,72	0,33	0,65
CaO	–	0,14	0,003
MgO	0,63	0,23	0,16–0,18
Cr_2O_3	0,2	0,066	0,28
V_2O_5	0,18	0,2	0,2
P_2O_5	0,06	0,29	0,13–0,14
SiO_2	1,62	3,03	1,28

Добувають титан (IV) оксид також з таких мінералів, як лопарит, перовскит та сфен, хімічний склад яких за основним компонентом у першому наближенні схожий на склад шламів виробництва титанооксидних пігментів. Вміст вказаних мінералів та титанооксидних відходів представлений в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Хімічний склад мінералів різних родовищ

Компоненти	Хімічний склад, %				
	Лопарит	Перовскит		Сфен	ТВ
	Лововеро	Африканда	Вуовиярви	Хібіни	
TiO ₂	36,30–40,10	50,80–56,80	41,40–51,50	36,70–39,10	40,20–46,50
SiO ₂	0,53–1,27	0,12–1,93	0,88–1,30	28,70–30,00	2,70–6,90
ZrO ₂	0,11–0,38	до 0,06	–	–	0,80
Al ₂ O ₃	0,10–0,70	0,15–1,30	3,48–3,76	0,38–0,64	0,10
Fe ₂ O ₃	0,20–1,15	0,43–2,00	1,80–3,92	0,34–1,60	7,00–10,83
FeO	–	до 1,44	до 0,30	0,12–0,33	3,10–4,87
MnO	до 0,03	–	–	0,03–0,09	0,02
CaO	3,86–4,43	26,30–38,10	33,20–33,40	23,90–27,7	0,55
K ₂ O	0,28–0,55	–	0,32–0,44	0,05–0,24	0,01
Nb ₂ O ₅	7,93–15,40	0,64–2,50	0,70–8,88	0,32–0,98	0,04
SO ₄	–	–	–	–	17,60–26,90

Значним недоліком сульфатнокислотного технологічного циклу є багатостадійність виробничих процесів та утворення значної кількості відходів таких, як ТВ, залізний купорос, гідролізна сульфатна кислота з концентрацією 19–22 %, кислі стоки, шлами та інші [19, 26–27].

Залізний купорос, як відхід, знаходить використання за багатьма напрямками: для отримання жовтих та червоних залізоокисних пігментів, коагулянтів, для очистки питної та промислової води, обробки засолених ґрунтів. Очищений залізний купорос використовується для обробки сільськогосподарських культур, у садівництві. Достатньо велика кількість досліджень присвячена і напрямкам використання його для виробництва мінеральних добрив, активної добавки до цементу [29–31, 32, 33].

Гідролізна сульфатна кислота, зокрема на ПАТ «Сумхімпром», використовується для виробництва мінеральних добрив, у виробництві титан (IV) оксиду пігментного на стадії розкладання ільменітового концентрату [19]. Відома технологія отримання гранульованого сульфату амонію з не упареної та упареної кислот [34, 35].

Кислі стоки нейтралізують за допомогою вапняного молока, які утворюються шляхом випалу вапняку в печах з подальшим гасінням [19, 24, 36].

Зазвичай «чорні» шлами репульпуються водою, скидаються по каналізації промислових стоків. Така технологія застосовується на тих підприємствах, котрі мають природні територіальні можливості. На деяких підприємствах шлами проходять нейтралізацію вапняним молоком, фільтруються на фільтр-пресах та у вигляді вологого осаду або транспортуються у відвали, або використовуються в цементній промисловості як домішка до шихти перед прокалюванням [26, 27].

«Сухі» шлами (зрізані з фільтру шлами без репульпації) можуть бути використані у виробництві будівельного матеріалу керамзиту, оскільки до їх складу входить мука із деревини [19].

ТВ, або шлами, утворюються на стадії відокремлення нерозчинних залишків від недорозкладеної природної сировини на фільтр-пресах. Згідно з [37], шлами не можна зарахувати ні до рідких, ні до твердих відходів, оскільки вони є аморфними або дрібнокристалічними масами, що містять від 20 до 80 % води. На теперішній час вони не знаходять практичного застосування у виробництві. До складу вказаних відходів входять сполуки титану, що не розклалися, залізо, сульфатна кислота та інші компоненти.

Розглядаючи сучасні підходи до класифікації відходів [37–40], нами не було виявлено їх єдності. Відсутність одноманітності в класифікації пов'язана з тим, що відходи багатоскладові за своїм фізико-хімічним складом, різні за агрегатним станом, джерелом утворення, токсичністю компонентів для довкілля, можливістю їх використання, придатністю відходів для знешкодження.

Відходи, які утворюються у результаті сульфатнокислотної технології виробництва титан (IV) оксиду пігментного відповідно до українського класифікатора відходів ДК 005 – 96 [41] відносяться до розділу А «А.18 Відходи виробництва хімікатів, продукції хімічної та волокна штучного (група 24)», код – 2412.12, назва класифікаційного угруповання – відходи виробничо-технічного виробництва барвників та пігментів. Але більш детальної

характеристики цих відходів у класифікаторі не наведено. Відходи є змішаними і їх можна віднести до III класу небезпеки, оскільки у складі присутня сірчана кислота.

Критична ситуація, що може скластися з утилізацією відходів виробництва титан (IV) оксиду в Україні, змушує шукати заходи щодо зниження ризику на довкілля при тривалому зберіганні відходів, що містять у своєму складі залишкову сульфатну кислоту, і тим самим утворювати ареали забруднень, а також шукати нові підходи та схеми роботи, які повинні вирішувати збереження українського виробництва, що означає підтримку безперервної роботи підприємств.

1.2 Оцінка техногенного впливу кислих відходів виробництва двоокису титана на ґрунти

Відходи виробництва і споживання є джерелами антропогенного забруднення НС в глобальному масштабі і виникають як неминучий результат споживчого відношення й низького коефіцієнта використання ресурсів [42]. Потрапляючи в НС, складові відходів чинять негативну дію на екосистеми. Крім того, склад відходів часто не досліджений або досліджений тільки за основними складовими. Найбільшу проблему на екосистеми чинять кислі, лужні та водорозчинні відходи, враховуючи агресивність середовища, високу хімічну активність та здатність до дифузійних та інфільтраційних процесів. У результаті хімічної взаємодії забруднюючих речовин можлива і трансформація з утворенням нових хімічних сполук – ксенобіотиків, які нерідко бувають більш токсичними, ніж вихідні забруднювачі. Вірогідність такої трансформації значно підвищується саме в літосфері та ґрунтових екосистемах [7, 43].

Перенесення розчинних забруднюючих речовин у довкіллі залежить від великої кількості чинників НС і процесів, що протікають у ньому. Ступінь

впливу тих або інших процесів може відрізнятися для різних середовищ, забруднюючих речовин, розглянутих моментів часу та простору [44–46].

У природному середовищі розчинні забруднюючі речовини можуть знаходитися як в розчиненому стані (обмінній формі), так і в адсорбованому стані (не обмінній формі). Зміна концентрації забруднюючих речовин в обмінній формі відбувається за рахунок десорбції розчинних речовин від твердої фази природного середовища, вбирання аерозольних випадань з поверхні середовища і перенесення забруднюючих речовин потоком вологи. Таким чином, можна виділити два головні типи фізичних механізмів, що визначають перерозподіл забруднюючих речовин у довкіллі [47]:

- гідролітичні: перенесення забруднюючих речовин вологою;
- фізико-хімічні: сорбція-десорбція і природне розкладання (радіоактивний розпад для радіонуклідів).

Формування потоку вологи у довкіллі починається після того, як краплі дощу досягають її поверхні. Протягом початкової фази формування потоку вологи енергія дощу відщеплює тверді частки і набуває забруднюючих домішок, що знаходяться на поверхні середовища, розчиняючи їх. Потік ґрунтової вологи визначається наступними процесами [47]:

- вбирання вологи з поверхні середовища. Швидкість вбирання залежить від характеристик проникності середовища і вмісту в ньому вологи. На початку інфільтрації швидкість вбирання є великою, оскільки середовище абсорбує надлишкову воду з поверхні. Коли середовище стає насиченим вологою, швидкість вбирання різко знижується;

- випарювання вологи з поверхні середовища;
- транспортування є втратою вологи в НС за рахунок поглинання її кореневою системою рослинності і випаровування її в атмосферу в процесі життєдіяльності рослинної системи;
- рух вологи в рідкій і газовій фазі під дією градієнтів вологи і температури.

Вище було зазначено, що на перенесення і сорбцію забруднюючих речовин у довкіллі істотний вплив здійснює динаміка розподілу вологи в середовищі. У свою чергу ця динаміка визначається інтенсивністю дощових опадів, коливаннями температури і відносної вологості повітря у поверхні ґрунту, тобто кліматичними чинниками [48, 49].

Інтенсивність дощових опадів є головним чинником у формуванні в середовищі потоку вологи, яка переносить забруднюючі речовини [50, 51]. Після випадання дощових опадів спочатку вода швидко поглинається середовищем, а потім потік вологи стабілізується. Ця початкова стадія швидкого проникнення води до ненасиченого вологою середовища називається вбиранням або інфільтрацією [44]. Далі внаслідок насичення всього порогового простору середовища водою потік вологи стабілізується. Настає стадія руху води в насиченому середовищі – фільтрація.

Таким чином, швидкість потоку вологи, яка переносить забруднюючі речовини, безпосередньо залежить від інтенсивності дощових опадів. Чим більше кількість опадів, що випали в одиницю часу, тим більше буде швидкість потоку вологи у середовищі і, отже, швидше відбуватиметься міграція забруднюючих речовин вглиб середовища.

Під час руху розчинених речовин у пористому середовищі, такому як ґрунт, спостерігаються наступні явища:

- немає чіткої межі між розчином, який потрапляє, та ґрунтовою вологою, відбувається «розмив» фронту розчину, що рухається;

- при русі відбувається безперервне перемішування розчину та ґрунтової вологи, у результаті утворюється розширювана зона дисперсії (зона змішування, перехідна зона, шар змішування);

- явище перемішування, або «розмиву», фронту розчину, що рухається, тим сильніше, чим вища швидкість потоку та значніша диференціація розмірів пір.

Відомо [52], що джерелами забруднення НС важкими металами є різні галузі промисловості. Так, хімічна промисловість є основним джерелом

забруднень переважно таких елементів As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Se, Sr, Sn, Ti, Zn. Целюлозно-паперова промисловість постачає до НС такі метали, як, Cu, Cr, Hg, Ni, Zn, Pb; електрохімічна промисловість – Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Se, Ti, V, W, Zn; металургійна промисловість – Fe, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Zr; керамічна промисловість – Cr, Ni, Cu, Co, Pb, Sr.

З погляду потенційної небезпеки для живих організмів розрізняють чотири групи важких металів:

- елементи з дуже високим ступенем небезпеки: Cd, Hg, Pb, Cu, Ti, Sn, Cr, Ag, Sb;
- елементи з високим ступенем небезпеки: Bi, U, Mo, Ba, Mn, Ti, Se, As, Te;
- елементи із середнім ступенем небезпеки: Rb, As, W;
- елементи з низьким ступенем небезпеки: Sr, Nb, Zr [53].

Ґрунт є одним із найважливіших об'єктів довкілля. Ґрунтовий покрив виконує роль буфера та детоксиканту в зв'язку забрудненням промисловими викидами та відходами. Ґрунт акумулює різноманітні хімічні забруднюючі речовини, важкі метали та інші речовини. Хімічні речовини та їх похідні, важкі метали, флуор, оксиди нітрогену та сульфур інтенсивно зв'язуються мінеральними та органічними речовинами ґрунту, результатом чого є зменшення їх доступності рослинам та утворення загального рівня токсичності.

Одним із випадків забруднення довкілля є багатотоннажні відходи з кислою реакцією середовища виробництва пігментного двооксиду титану за сульфатнокислотою технологією. В опрацьованих літературних джерелах не виявлено відомостей про безпосередній вплив кислих розчинів залізного купоросу різної концентрації на ґрунти. Завдяки розчиненню деякої маси відходів, що містять залишкову сірчану кислоту, у періоди випадіння дощів та танення снігу до літосфери можуть надходити кислі розчини, рН яких може досягати 1. Можна зробити припущення, що дія відходів на ґрунті екосистеми прогнозовано схожа на дію кислих дощів, які містять SO₃. Сильні зміни кислотності ґрунту може спричинити попадання на його поверхню кислоти, що містить сполуки сірки і нітрогену [54, 55]. Іони гідрогену, що

надходять до ґрунту, можуть заміщатися катіонами, що знаходяться в ґрунті, внаслідок чого відбувається або вилугування кальцію, магнію і калію, або їх відстоювання в зневодненій формі. Зростає мобільність токсичних важких металів, таких як: марганець, мідь, кадмій. Розчинність важких металів сильно залежить від рН. Розчинені внаслідок цього важкі метали, що легко поглинаються рослинами, є отрутою для рослин і можуть призвести їх до загибелі [54].

На загальну адсорбційну ємність ґрунту впливають можливість обмінної адсорбції, що виникає з ізоморфного заміщення іонів, незалежно від рН, а також можливість додаткової адсорбції, що пов'язана з дисоціацією протонів активних груп. Останній із зазначених процесів значною мірою залежить від рН, тобто від кислотності ґрунту. Унаслідок зростаючої кислотності ґрунтів під впливом антропогенних процесів зростає участь кислотних ґрунтів із рН ґрунтового розчину нижче 4,65. У таких ґрунтах змінюються адсорбційні здатності, що призводить до зростання концентрації в ґрунтовому розчині деяких форм важких металів [56].

Катіони, адсорбовані до дифузійного шару колоїду, зазнають обміну з катіонами ґрунтового середовища [52]. Надмірний високий (вище 9) або низький (нижче 4) показник рН ґрунту токсичний для коріння рослин. У кислих ґрунтах (рН 4,0–5,5) залізо, алюміній і марганець знаходяться у формах доступних рослинам, а їх концентрація досягає токсичного рівня. При цьому ускладнюється надходження в рослини фосфору, калію, сірки, кальцію, магнію, молібдену. На кислому ґрунті можливе спостереження підвищеного випадку рослин без зовнішніх причин – вимочування, загибель від морозу, розвиток хвороб і шкідників. За підвищеної кислотності ґрунту у верхньому його прошарку зменшується кількість обмінного кальцію та магнію, активізуються обмінні процеси. Ґрунтові організми, які не пристосовані до низького рН, гинуть [57]. За низьких значеннях рН відбувається загибель азотофіксуючих бактерій, порушуються процеси азотфіксації, відбувається скорочення потрапляння біогенів рослинному покриву. У слабкоокислотних

грунтах можуть жити дощові хробаки, які розпушують ґрунт, за таких умов вони «нейтралізують» ґрунтові кислоти за допомогою вапна, яке вони виділяють [57, 58]. Дощові хробаки гинуть у кислих ґрунтах, у результаті чого ґрунт ущільнюється та знижується його родючість. Навпаки, у лужних (рН = 7,5–8,5) залізо, марганець, фосфор, мідь, цинк, бор і більшості мікроелементів стають менш доступними рослинам. Результатом закиснення ґрунту є порушення процесів живлення рослин, руйнування кореневої системи [59].

Вплив дії кислих відходів відбувається за таким принципом:

- потрапляння кислого відходу на поверхню ґрунту;
- закиснення ґрунту;
- руйнування кореневої системи;
- порушення процесів всмоктування води та поживних речовин;
- вимивання біогенів та поживних речовин;
- вилуговування важких металів;
- пригнічення та загибель азотофіксуючих бактерій.

У роботі [7] наведені дані про те, що при підкиснюванні ґрунту знижується вміст і доступність важких ліофільних елементів і зменшується інтенсивність процесу нітрифікації. Зміни ґрунтових властивостей під дією кислоти позначається на життєвому стані та структурі біогеоценозу та призводять до погіршення складу та кількості надземної та підземної фітомаси.

Таким чином, підвищення кислотності ґрунтів внаслідок масштабу кислого забруднення є надзвичайно небезпечним для екосистем в цілому, а зберігання відходу є потенційною загрозою безпосередньо для ґрунтових екосистем. Тому для запобігання негативного впливу на довкілля необхідний пошук радикальних шляхів переробки відходу з метою отримання цільового продукту.

1.3 Проблеми поводження з багатотоннажними відходами виробництва двоокису титану

Враховуючи, що ситуація повної ліквідації залізного купоросу не вирішена, тому утилізація сульфату заліза властива не тільки виробництву пігментного двоокису титану, але й сталепрокатній галузі чорної металургії. На сталепрокатних станах кислі розчини сульфату заліза формуються при сірчаноокислотному очищенню сталевого прокату від окалини.

Проблема утилізації сульфату заліза тривалий час не знаходила промислової реалізації у світовому масштабі. Тому за кордоном сульфати заліза нагромаджувалися у відвалах або вивозилися у відкрите море. Відомо, наприклад, що при виробництві двоокису титану в північній Італії фірма «Monte katini» тривалий час вивозила сульфат заліза на баржах в Адріатичне море і там його скидала. Після посилення жорсткості екологічних вимог в Італії через нерозв'язаність ряду проблем, у тому числі і проблеми залізного купоросу, зазначене підприємство було закрито [66].

Серед розглянутих у даній роботі способів є способи, що істотно не відрізняються, з технології одержання із залізного купоросу сульфату [60–63] або сульфату лужних металів і оксидів заліза [64, 65] економічні характеристики даних способів не опубліковані. Але, як правило, автори пропозицій націлюють їх на одержання або пігментів, або феромагнетиків.

Відомі пропозиції по взаємодії сульфатів заліза із солями або оксидом кальцію [66]. У даних пропозиціях з'являються нові види відходів CaCl_2 , CaSO_4 . А одержання в'язучого у вигляді суміші оксидів заліза і $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при використанні в якості сировини вапна навряд чи буде економічним. Крім того, в умовах жорсткості санітарних норм до будівельних матеріалів, необхідно буде проводити серйозні дослідження для обґрунтування дозволу такого в'язучого до використання в житловому або промисловому будівництві.

Досить численні пропозиції з термічних методів переробки залізного купоросу на отримання сірчаної кислоти розглядаються в технічній науковій

літературі [60, 62, 67, 68]. Автори відзначають особливі труднощі залучення в переробку закисненого залізного купоросу і пропонують проводити нейтралізацію вільної кислоти недогарком, колчеданом або піритом.

Одне з технічних рішень, де передбачалося піддавати залізний купорос термічному розкладанню для одержання газів, які вміщують SO_2 , було доведено до промислової реалізації. Отримані газы, що містять SO_2 , перероблялися на сірчану кислоту. Один з таких цехів працював на ПАТ «Сумхімпром» [69]. Процес переробки залізного купоросу на сірчану кислоту виявився складним, а виробництво економічно збиткове. Робота цеху характеризувалася наступними основними недоліками: забивання газоходів пилом, низька концентрація SO_2 у технологічному газі, швидка втрата активності каталізатора, висока корозія основного устаткування, забруднення товарної продукції.

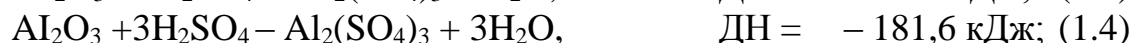
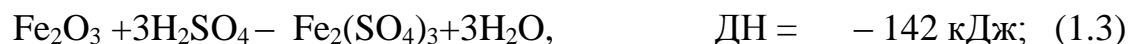
В ході освоєння нової технології було запропоновано в печах термічне розкладання залізного купоросу замість природного газу спалювати рідку сірку. Це прийом дозволив підвищити концентрацію SO_2 в газі і поліпшити показники технології, однак через швидкий знос устаткування сірчаноокислотний цех №6 став непрацездатний і був демонтований.

Інші методи утилізації залізного купоросу спрямовані на його безпосереднє використання або використання як добавки [66, 70–72]. Але ці методи дозволяють знайти збут залізного купоросові у досить обмежених кількостях.

1.3.1 Огляд утворення залізного купоросу за сульфатною технологією

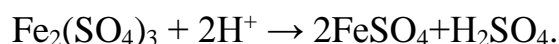
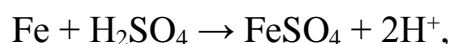
Кількість залізного купоросу, утвореного при виробництві двоокису титану, залежить від виду титаномісткої сировини і відновника – чавунної стружки або обрізу жерсті. При використанні ільменітових концентратів незмінених або слабозмінених, сірчаноокислі солі заліза утворюються в основному з тих оксидів заліза, які знаходяться в ільменітовому концентраті.

Розкладання ільменітових концентратів за сульфатнокислотною технологією відбувається за наступними реакціями [64, 65, 73]:



Утворений плав у результаті розкладання ільменітового концентрату проходить стадію вилуговування, після чого розчини титанілсульфату у вигляді $\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сульфатів інших металів піддаються відновленню (відбувається відновлення тривалентного заліза до двовалентного).

Утворення сірчаноокислих солей заліза відбувається при відновленні тривалентного заліза до двовалентного в результаті травлення сірчаною кислотою чавунної стружки або обрізу жерсті [74].



або з 1 т $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ утворюється:

$$1 \text{ т} - x$$

$$400 - 304$$

$$x = 304 \cdot 1/400 = 0,76 \text{ т.}$$

1 т FeO утворює 2,11 т FeSO₄;

1 т Fe₂O₃ утворює 2,5 т Fe₂(SO₄)₃.

Після відновлення тривалентного заліза до двовалентного кожна тонна $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ утворює 0,76 т FeSO_4 або $2,5 \cdot 0,76 = 1,9$ т $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, тобто кожна тонна FeO в ільменітовому концентраті при розкладанні сірчаною кислотою утворює 2,11 т FeSO_4 , а кожна тонна Fe_2O_3 після розкладання і відновлення утворює 1,9 т $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Кількість окисів заліза в ільменітовому концентраті залежить від його хімічного складу, а хімічний склад – від ступеня змінюваності ільменітового концентрату.

При переробці норвезького концентрату, в якому міститься 44,65 % TiO_2 , 29,3 % FeO і 17,9 % Fe_2O_3 , то на одну тонну TiO_2 буде потрібно 2,24 т концентрату, в яких міститиметься 0,656 т FeO і 0,4 т Fe_2O_3 . При взаємодії відновника (обрізу жерсті) з однієї тони FeO утворює 2,11 т FeSO_4 , а з однієї тони Fe_2O_3 – 2,5 т $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Крім того, в розчині титанілсульфату тривалентне залізо відновлюється жерстю або чавунної стружкою до двовалентного, в результаті чого утворюється додатково 0,35 т FeSO_4 на 1 т TiO_2 . Разом 2,5 т $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ утворюють 2,85 т FeSO_4 [75].

З норвезького ільменітового концентрату на одну тонну TiO_2 утворюється:

$$0,656 \cdot 2,11 = 1,38 \text{ т } \text{FeSO}_4 \text{ із } \text{FeO};$$

$$0,4 \cdot 2,85 = 1,14 \text{ т } \text{FeSO}_4 \text{ із } \text{Fe}_2\text{O}_3.$$

Всього 2,52 т FeSO_4 дадуть 4,6 т залізного купоросу $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При виході по цеху 75 % TiO_2 , на кожну тонну готового продукту виходить 5,8 т залізного купоросу. Враховуючи, що активність чавунної стружки рідко буває вище 85 %, витрата її збільшується, і отже збільшиться кількість залізного купоросу проти розрахункового і складе більше 6 тон.

При переробці зміненого Іршанського ільменітового концентрату, у складі якого 59 % TiO_2 , 9,98 % FeO і 27,8 % Fe_2O_3 зрештою утворюється близько 4 тон залізного купоросу на 1 тонну готового продукту.

При переробці титановмістних шлаків, в яких більше 70 % TiO_2 і 10–15 % FeO , практично всі сірчаноокислі солі заліза залишаються в розчині і переходять в гідролізну сірчану кислоту, з якої можуть бути осаджені при упарюванні. Якщо в титановмістному шлаку – 75% TiO_2 , то на одну тону TiO_2 потрібно 1,33 тони сировини. При роботі на такій сировині вихід TiO_2 збільшується до 80–85 %, тобто з урахуванням втрат буде потрібно титаномісткого шлаку $1,33/0,85 = 1,57$ т.

При вмісті в ньому 10 % FeO отримано 0,157 т FeO або $0,157 \cdot 2,11 = 0,331$ т FeSO_4 або 0,604 т залізного купоросу, тобто майже в десять разів менше, ніж при роботі на незмінених норвезьких ільменітових концентратах.

1.3.2 Аналітичний огляд рішень щодо переробки залізного купоросу

Аналітичний огляд патентної і технічної літератури показує, що розробка нової технології базується на отриманні ТОГЗ. Пошукова інформація висвітлює питання підготовки сульфату заліза до подальшої переробки з метою очищення сировини від ряду домішок, а саме від сірчаної кислоти [76].

Літературний пошук показав, що очищення від сірчаної кислоти досягається шляхом взаємодії залізного купоросу з аміаком, в результаті чого утворюється сульфат амонію та ОГЗ. В 30-х роках декількома фірмами США були запропоновані майже однакові способи отримання сульфату амонію (не містили заліза) з сірчаноокислого заліза без попереднього його окиснення. Способи базувались на взаємодії водного розчину сульфату заліза з газоподібним аміаком або аміачною водою з отриманням сульфату амонію і гідроксиду заліза [77].

Відомі та інші способи отримання сульфату амонію із сульфату заліза, які характеризуються послідовністю стадій окиснення і взаємодії з аміаком. Як правило, для реалізації стадії окиснення в технологію залучаються спеціальні реагенти окиснювачі.

Згідно способам, які були запропоновані у 60–70-х роках, процес окиснення проводиться в присутності іонів нітрату, перманганату або газоподібного NO_2 . Так, І. А. Вайнштейн із співробітниками запропонував з метою спрощення та інтенсифікації процесу переробки травильного розчину вводити в розчин в якості каталізаторів нітрат- і перманганат-іони в кількості відповідно 1:100 та 1:10000 по відношенню до заліза [78].

Спосіб базується на реакції окиснення заліза в лужному середовищі в присутності нітрат- і перманганат-іонів та реалізується наступним чином: відпрацьовані травильні розчини нейтралізують аміаком до рН 7–8 з майбутнім окисненням гідроксиду заліза при температурі 50–100 °С киснем повітря в присутності азотної кислоти або її солі і перманганат-іона, що забезпечує достатнє окиснення за 15–20 хвилин. Отриманий при цьому магнетит відокремлюють від розчину. Подальша технологія складається з промивки магнетиту, а також випарювання розчинів і кристалізації сульфату амонію. Таким чином, спосіб потребує введення в технологію додаткового реагенту.

Існує патент Великобританії [79], в якому пропонується проводити часткове окиснення травильного щолоку шляхом пропускання через нього повітря або кисню в суміші з газоподібним двоокисом азоту. Окиснену порцію розчину в подальшому пропонується змішувати з не окисненою в співвідношенні $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3} = (1:2) / (4:3)$. Змішаний розчин нейтралізують газоподібним аміаком до рН більше 7,0 та перемішують суспензію протягом 30 хвилин. Потім суспензію фільтрують, внаслідок чого отримують окис заліза та розчин сульфату амонію.

С. Н. Ганз із співробітниками досліджував процес конверсії FeSO_4 в сульфат амонію та нерозчинні сполуки заліза. Запропонував метод переробки кислих стоків, які містять сульфат заліза та сірчану кислоту, на сульфат амонію і магнетит [61]. Сутність технології полягає в обробці аміаком сульфату заліза, який містить вільну сірчану кислоту в присутності вуглекислого газу. Осад термічно розкладають з виділенням із нього CO_2 .

Отриманий закис заліза підлягає подальшому окисненню до отримання магнетиту, а розчин сульфату амонію утилізують.

Відомо, що із збільшенням концентрації FeSO_4 в розчині повнота осадження заліза зменшується до 90 %, хоча швидкість процесу зростає. Максимальна ступінь конверсії (100 %) відповідає початковій концентрації сульфату заліза в розчині 243 г/л. При концентрації 300 та 360 г/л ступінь перетворення дорівнює відповідно 72 і 68 %. Встановлено також, що зміна температури в межах 15–80 °С не впливає на швидкість та повноту осадження, що ступінь осадження збільшується із збільшенням часу обробки розчину аміаком, що парціальний тиск CO_2 в газі в межах 0,15–1 атм не впливає на повноту та швидкість осадження, але впливає на ступінь конверсії FeSO_4 у $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [80].

Отримання пігментного і феромагнітного окису заліза пов'язане із створенням певних умов, які забезпечують отримання термічно стійких зародків гідроксиду двовалентного заліза. Способи отримання пігментного окису заліза шляхом нейтралізації розчинів сульфату заліза газоподібним аміаком або аміачною водою описані в патентах [81, 82].

Для отримання пульпи з високим вмістом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ згідно із патентом [83] рекомендується до 10–40 % водного розчину двовалентного сульфату заліза додають газоподібний аміак в стехіометричній кількості (або при 20 % надлишку) та пропускати через пульпу повітря. Ця операція проводиться до $\text{pH} = 7$ пульпи. Після чого дві години пропускають повітря. Отриману пульпу залишають на 5 годин для відстоювання, потім фільтрують, промивають осад дистильованою водою підігрітою до 60 °С, до відсутності в промислових водах сульфат-іонів. Осад сушать при 110 °С та отримують $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з ефективними магнітними властивостями. В зазначеному способі в якості окисника використовують тільки повітря [84, 85].

Загальним для всіх вищезазначених технологій є прагнення отримати окиси заліза, які мають достатню народногосподарську цінність (пігменти, компоненти магнітних стрічок, наповнювачі пластмас та паперу) [86, 87].

При більш глибокому вивченні технологій виявляється, що відтворення процесів далеко не просте. Дуже часто для своєї реалізації вони потребують достатньо якісного залізного купоросу. Більшість випадків формування легко фільтруючих кристалів оксидів заліза в патентній літературі залежить від наступних факторів:

а) процесів осадження часток гідроксиду заліза з використанням високомолекулярних реагентів. Наведені результати експериментальних досліджень кінетики осадження частинок гідроксиду заліза в присутності домішок поліакриламідю. Описується методика проведення досліджень кінетики осадження [88].

б) впливу початкового росту частинок на відстоювання і флокуляцію суспензії. Досліджено вплив процесу перемішування сфлокульованого осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на швидкість відстоювання утвореної суспензії. Досліди виконані в лабораторному скляному реакторі-висвітлювачі, що представляє собою циліндричну посудину, усередині якої у верхній частині змонтований конус для завантаження реагентів (розчини $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ та NaOH). Результати експериментів зіставлені з даними розрахунку, виконаного на основі математичної моделі процесу. Співвідношення між обсягом осаду, що утворюється, і швидкістю його відстоювання може бути передбачене на основі емпіричного рівняння для різних видів перемішуваних суспензій. Для не перемішуваних суспензій осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ спостерігаються аномально високі швидкості відстоювання, які на порядок перевищують швидкість відстоювання суспензій такого ж осаду, перемішаних перед початком відстоювання. Це є наслідком процесу швидкого зрощення первинних частинок осадженого $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Утворені при цьому великі агрегати міцно пов'язаних один з одним частинок мають нерегулярну форму і швидко відстоюються. Процес зрощення первинних частинок йде тільки в момент їх утворення і припиняється після завершення процесу осадження. В результаті агрегати частинок, зруйновані при перемішуванні, в подальшому не відновлюються. Виявлені оптимальні параметри процесу осадження, що

дозволяють отримувати агрегати зрощених частинок максимальних розмірів, а відповідно, збільшуючи швидкість осадження, використовувати обладнання менших розмірів [89].

в) впливу умов старіння на вміст води в гранульованих гідрооксидах металів. Вивчено поведінку різних форм води в індивідуальних і змішаних гідрооксидах деяких металів у процесі їх старіння. Показано роль умов зберігання на механізм старіння гідрооксидів металів і вміст у них ОН-груп і H_2O [90].

Відомі роботи по отриманню гідратованого гідроксиду заліза зі структурою гетиту: гідратований оксид заліза, переважно гетит, отримують окисненням $\text{Fe} (2+)$ у водному лужному розчині, з подальшою термообробкою суспензії цільового продукту. Гідратований гідроксид заліза зі структурою гетиту отримують визріванням лужної суспензії, приготовленої змішуванням водного розчину солі $\text{Fe} (3+)$ з лугом, і нагріванням майбутньої суспензії до більш високих температур, ніж температура визрівання. Важливо контролювати температуру процесу та співвідношення реагентів. За точку відліку приймається вологість осаду, отриманого після фільтрації [91, 92].

В результаті експериментів уточнені оптимальні параметри процесу конверсії та встановлено, що вологість фільтрованого осаду значною мірою залежить від температури реакційної маси і співвідношення вихідних реагентів.

У ХХ ст. запропоновано термічну та гідротермічну переробку сульфату заліза як відходу. Розглянуто розкладання (термічне і гідротермічне) залізного купоросу з отриманням сірчаної кислоти і залізоокисних пігментів, в тому числі отримання оксидів заліза з наперед заданими властивостями. Методи переробки сульфату заліза на сульфати K , Na , Mg , NH_4 тощо.

Найбільш вивчені засоби переробки сульфату заліза на сьогодні – термічний розклад з отриманням оксидів заліза, оксидів сірки та сірчаної кислоти. Собівартість сірчаної кислоти, одержуваної з сульфату заліза, висока [93].

Інші методи: електрохімічний за допомогою аніон-селективних мембран і іонізуючого опромінення розчину – економічно не виправданий. Найбільш перспективним методом є використання сировини, яка містить сульфати, у виробництві K_2SO_4 в якості калійного добрива, в якому не має хлору. Шлях отримання – пряма конверсія з KCL або за допомогою Na_2SO_4 і $MgSO_4$.

Відомі дослідження в галузі електродних спектрів поглинання в області 220–800 нм розчинів Fe^{3+} , отримані при взаємодії фериту натрію з лугами (100 г/л Na_2O) і алюмінатними (100 г/л Na_2O , $\alpha_k = 1,7$) розчинами. Смуга поглинання в області 220–310 нм відповідає іонному стану заліза $[Fe(OH)_4]$. А смуга з $\lambda = 365$ нм, яка характерна при концентрації заліза > 17 мг/л для лужного розчину 100 г/л Na_2O та > 12 мг/л алюмінатного розчину 100 г/л Na_2O , $\alpha_k = 1,7$ свідчить про утворення поліядерних комплексів. Отримані кінетичні криві про перехід $[Fe(OH)_4]$ в полімерну та колоїдну форми [94].

Експериментально науковцями було встановлено, що кількість заліза, що виділяється в лужні і алюмінатні розчини з фериту натрію максимальна в початкові моменти часу (1–2 години) і збільшується з підвищенням концентрації, лугу і температури. Залізо з фериту натрію не виділяється в содові розчини. Кількість заліза, що переходить у алюмінатні розчини з пеків, не залежить від вмісту заліза у вихідних пеках [95].

Швидкість перемішування суспензії та витрата повітря на окиснення двовалентного заліза і тривалість процесу конверсії в заданому інтервалі варіювання істотного впливу не роблять. Завдяки промиванні водою відфільтрованої суміші гідратів і окисів заліза, отриманих при оптимальному режимі, вдається знизити вміст водорозчинних солей в осаді до 1 %. Це дозволяє використовувати осад у виробництві ОГЗ.

Зроблений узагальнюючий аналіз вибраної інформації з основних позицій розроблюваної технології показав, що хоча досить багато публікацій з проблеми переробки залізного купоросу, однак відсутні відомості про роботу із застарілими відвалами (техногенним родовищем).

Проведений літературний огляд дозволяє зробити висновок, що необхідно розроблювати оригінальний апарат, задачею якого буде приймання злежаних кусків залізного купоросу. Основний принцип роботи апарату – мокре подрібнення кусків та відокремлення на ситах від непотрібних предметів, якими в тій чи іншій мірі забруднений відвал. Таким забрудненням може бути будівельне та побутове сміття, комоподібна сірка та вапняковий щебінь. Можливі і металеві включення у вигляді деталей відпрацьованих механізмів.

Репульпацію злежаного купоросу, доцільно вести слабким розчином сульфату амонію. Концентровані межі готового розчину сульфату заліза напевно слідє порівнювати з якістю твердої фази, яка буде отримуватись при амонолізі.

Згідно зібраної інформації тверду фазу в пульпі раціонально формувати у вигляді магнітосприятливого магнетиту.

Питання кількісної оцінки процесу розділення продуктів реакції, відмивки водорозчинних сполук від твердої фази в розглянутій літературі висвітлено слабо. Однак, ефективну відмивку водорозчинних солей дуже важко досягти. Відомо, що якісна відмивання осаду досягається тільки після 12-кратного промивання [96].

Таким чином, виходячи із змісту низки публікацій, найкращі умови розділу суспензії декантацією або фільтрацією зафіксовані в тому випадку, коли в суспензії сформовані частинки магнетиту [97–99].

При плануванні досліджень можна запропонувати ідею можливої інтенсифікації процесу утворення кристалів магнетиту та їх осадження, якщо вони будуть формуватися в полі електромагнітних сил. Так як магнетит володіє магнітними властивостями, то при температурах, які не перевищують точку Кюрі, тверді частинки (мікрокристали) магнетиту повинні реагувати на магнітний вплив. При достатньо високих значеннях напруги магнітного поля, яке утворюється постійними магнітами, теоретично можна досягти значної інтенсифікації кристалоутворення та осадження.

Однак, при вивченні літературних даних, не було виявлено дослідницьких робіт в цьому напрямі. Напевно, це пояснюється тим, що основний інтерес робіт по системі Fe-OH⁻ відноситься до способів формування залізоокисних пігментів та в меншому об'ємі до отримання феромагнітних порошків.

Єдина була виявлена робота, що пов'язана з використанням електромагнітного поля [100], відноситься до проблеми інтенсифікації сушіння залізоокисного пігменту. В електромагнітному полі відмічена значна інтенсифікація сушіння за рахунок прискорення дифузії води із глибинних прошарків підсушених частинок до поверхневих.

Проводячи дослідження, слідє мати на увазі теоретичну базу процесу окиснення заліза в суспензії та сам механізм осадження FeOOH. Окиснений бік технології розглянутий в роботах [76, 88, 89], а кінетика осадження гетиту в роботі [96].

1.3.3 Виготовлення залізородних окатишів як варіант використання відходів виробництва

Серед низки підприємств хімічної промисловості основним джерелом утворення ТВ в Сумській області є підприємство ПАТ «Сумхімпром». При виробництві пігментного двоокису титану формується багатотоннажний ТВ на основі сульфату заліза, який складається та зберігається на відкритому відвалі. Зазначений відвал має масштаби техногенного родовища, однак він не переробляється через відсутність прийнятної технології.

Аналізуючи ситуацію, радикальним вирішенням проблеми є технічне рішення, яке дозволяє масштабне залучення відходу до переробки. Для досягнення такої мети найбільше шансів у технології переробки залізного купоросу на пасту ОГЗ для чорної металургії та розчин сульфату амонію для отримання мінерального добрива.

На багатьох гірничозбагачувальних комбінатах (Михайлівський ГЗК Курської області, ЕМК м. Старий Оскіл, Полтавський ГЗК м. Комсомольськ) після мокрого розмелу та магнітної сепарації утворюється вологий залізорудний концентрат, який гранулюють, сушать, обпалюють, а потім передають в доменне виробництво.

Особливістю стадії грануляції є використання набухаючих глин типу бентоніту при підготованні вологого концентрату до грануляції. На Михайлівському ГЗК застосовують келавейську глину, яка береться із власних розкривних порід рудного кар'єру. На Полтавському ГЗК і на Криворізькому ГЗК використовують різного роду бентоніт, який переважно привозять з Черкаської області. Додавання глини або бентоніту до вологого концентрату дає забирання частини вільної вологи, цим і забезпечується оптимальність вологого режиму грануляції та цим бентоніт сприяє зміцненню сирих гранул.

Бентоніт, по своїй хімічній сутності, є інертним розріджувачем концентрату. Навіть додавання 1 % бентоніту знижує концентрацію заліза на 0,5 %. Особливо це небажано для Полтавського ГЗК, де якість концентрату дещо гірше якості концентрату російських виробників. Для покращення якості концентрату на цьому підприємстві доводиться сильно подрібнювати вихідну руду, що приводить до отримання більш вологого осаду на стадії фільтрації. Тому на цьому підприємстві в деяких випадках змушені до сировини додавати окрім бентоніту сухий торф для зв'язування вільної вологи перед грануляцією.

Ідеологія розроблюваної технології полягає в тому, що в якості водовбирної добавки запропоновано використовувати суху суміш ТОГЗ. У цьому випадку на всіх стадіях агломерації в залізорудний концентрат вводиться не інертний матеріал – бентоніт, а залізовмісна добавка. У складі планованої добавки ТОГЗ вміст заліза буде не меншим, ніж у концентраті.

Очікуваний випуск оксидів заліза може задовольняти потреби однієї агломераційної установки ОК-108, продуктивність якої 0,7–0,8 млн т/рік. Наприклад, на МК «Азовсталь» м. Маріуполь продуктивність однієї лінії отримання окатишів залізної руди складає 1,25 млн т/рік, при цьому на стадії

шихтування окрім флюсів використовується одночасно до 5–8 видів залізовмісної сировини. Це і безпосередньо руда Кривбасу, і збагачена руда у вигляді окатишів, і залізовмісний пил прокатних цехів у вигляді брикетів.

Як показав аналіз складу сировини, який використовують на аглофабриці цього підприємства, отриманий в лабораторних умовах продукт задовольняє основним вимогам ТУ АДЖ-01-97 Аглодобавка «Азовсталь» [101]. Така аглодобавка містить в перерахунку на суху речовину не менше 55 % Fe_{заг.} У зв'язку з цим для готових вже обпалених окатишів концентрату буде характерно завищений вміст заліза.

Отже, завдяки використанню ОГЗ може бути вирішений ряд локальних і регіональних екологічних проблем:

1. по-перше, скорочується територія, що відводиться під відвали, і корисна земля використовують для потреб населеного пункту;
2. по-друге, залучаються тисячі тон відходу, який містить небезпечні для довкілля речовини.

Аналіз літературних джерел показав, що підходи, які застосовуються розробниками технологій переробки, зорієнтовані на розкладання сполук певного складу, а природні матеріали мають дуже різноманітний склад. Слід акцентувати, що підходів щодо технологій утилізації важкорозчинних сполук відходу двоокису титану досить багато, але розроблені вони під конкретні мінеральні багатокомпонентні композиції. Слід зробити припущення, що єдиного підходу до розв'язання проблеми утилізації таких композицій не існує.

1.4 Постановка завдань досліджень

Забруднення НС промисловими відходами приводить до погіршення екологічного стану довкілля. При виробництві титан (IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотою технологією утворюються шламові відходи, що являють собою твердий залишок від недорозкладеного ільменітового концентрату та містять у своєму складі надлишкову сірчану кислоту. Утворені

відходи зберігаються на відкритому повітрі у шламосховищах. Зберігання твердих шламових відходів за таких умов може призвести до руйнування основи шламосховища і до ґрунтових екосистем можуть надходити кислі розчини. Як результат, відбуватиметься процес закиснення ґрунтів, що призведе до порушення процесів живлення рослин, руйнування кореневої системи, зниження родючості тощо. На теперішній день проблеми зменшення техногенного навантаження на природне середовище шляхом утилізації промислових відходів є актуальними.

Метою дисертаційної роботи є зниження техногенного навантаження на ґрунтові екосистеми від кислих відходів виробництва пігментного двоокису титану шляхом розроблення технології утилізації залізного купоросу з отриманням пасту оксидів-гідроксидів заліза (ОГЗ) та розчину сульфату амонію як цільових продуктів [102].

Для досягнення поставленої мети поставлено і вирішено завдання [104]:

1. дослідити вплив сірчанокислого заліза на ґрунт [10, 11];
2. дослідити характеристики залізного купоросу як чинника формування екологічної небезпеки в умовах конкретного підприємства хімічної промисловості [14];
3. виявити необхідні умови технології;
4. провести лабораторно-технологічне дослідження варіанту технології переробки одноводного залізного купоросу на розчин сульфату амонію й пасту ОГЗ для агломерації;
5. виконати основні вимоги до залізорудних окатишів як до залізної руди;
6. розробити математичну модель інфільтрації кислих розчинів, які утворюються при розчиненні твердих відходів, що містять сірчану кислоту, у ґрунтові екосистеми;
7. обґрунтувати й описати технологічну схему переробки залізного купоросу;
8. розрахувати технічні та економічні показники розробки.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкт і предмет дослідження

Серед відходів, які утворюються при виробництві пігментного двоокису титану, обрано для дослідження залізний купорос, що пов'язано із значним негативним впливом цього відходу на об'єкти НС через наявність в його хімічному складі надлишкової сірчаної кислоти та накопичення у великій кількості. З метою визначення заходів зменшення рівня небезпеки для довкілля та людини при виробництві пігментного двоокису титану визначені шляхи подальшої переробки залізного купоросу. Запропоновано технологічне рішення стосовно утилізації залізного купоросу, тому попередньо необхідно дослідити фізико-хімічний склад цього відходу, дати характеристику та умови формування ґрунтів, які домінують в районі відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумхімпром».

Об'єктом дослідження дисертаційної роботи є техногенний вплив відвалу залізного купорос виробництва пігментного двоокису титану на навколишнє середовище. Тому в роботі розглянуто основні характеристики залізного купоросу як фактору екологічної небезпеки, досліджено негативний вплив основного відходу титанового виробництва на довкілля.

Предметом дослідження дисертаційної роботи є процес утилізації залізного купоросу виробництва пігментного двоокису титану.

Для проведення експериментальних досліджень було розроблено установку й виконано серію експериментальних досліджень ефективності технології переробки кислих ТВ, утворення ОГЗ, а також розроблено відповідні методики досліджень.

В основу розробки технології переробки кислих ТВ були покладені такі принципи:

1. Висока ефективність технології. Отримання ОГЗ з допустимими показниками.

2. Безвідходність. Можливість використання утворених ОГЗ у якості водовбирної добавки до вологого концентрату залізної руди та фільтрату сульфату амонію для отримання мінерального добрива 2-го сорту.

2.1.1 Ґрунт як об'єкт дослідження

Під час проведення експериментальних досліджень по техногенному забрудненню НС основну увагу приділяли ґрунтам Сумської області. На рисунку 2.1 зображені ґрунти Сумської області.

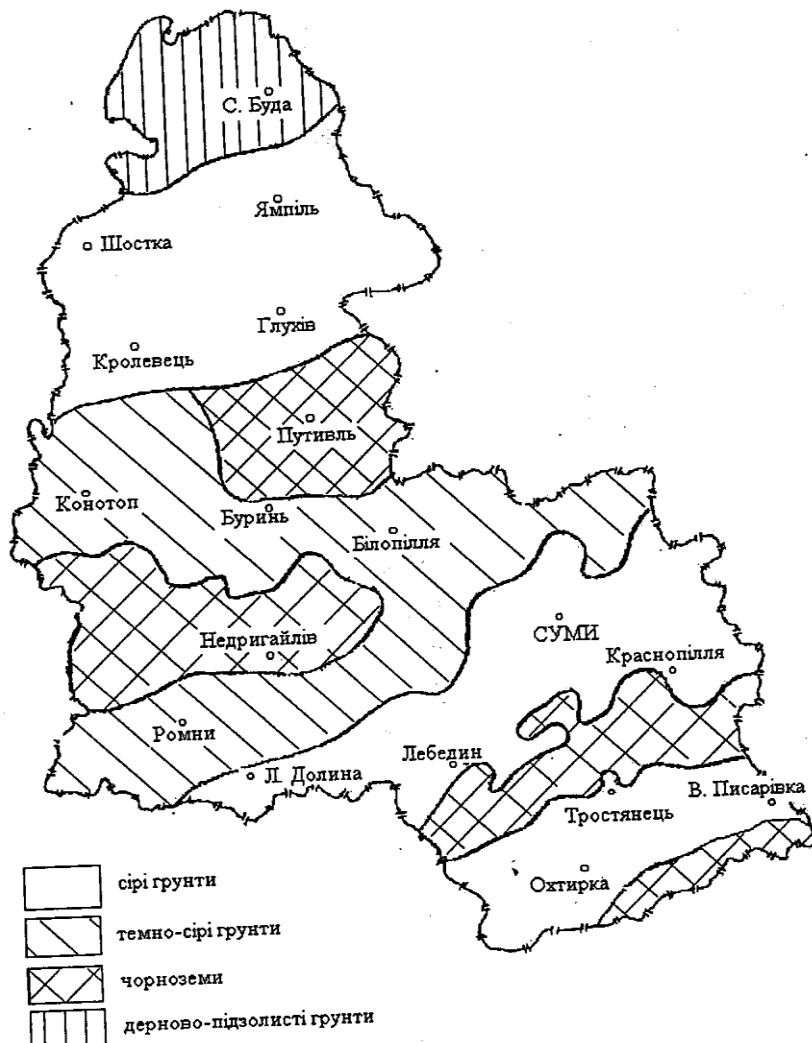


Рисунок 2.1 – Ґрунти Сумської області

Об'єктами вивчення були сірі ґрунти району відвалу залізного купоросу. Загальна характеристика сірих ґрунтів наведена в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Профіль сірого ґрунту [107, 108]

He 0–0,23 м	Гумусно-елювіальний, горіхувато-грудкуватий, присипка SiO ₂ ; буровато-сірого кольору, німцної зернистої структури з поділом на горизонтальні пластинки. Перехід до наступного горизонту чіткий, добре виражений
I _h 0,24–0,43 м	Ілювіальний, слабо і нерівномірно гумусований, брудно-бурий, плямистий із затіканням гумусу, щільність з глибиною помітно зростає, структура має вигляд крупних часток і поступово переходить до призматичного вигляду, на поверхні структурних агрегатів плівка вмитих колоїдів, перехід до наступного горизонту видно за зміною кольору, структури та щільності
I ₂ 0,44–0,89 м	Ілювіальний, темно-бурого кольору, дуже щільний, структура призматична, поверхня структурних агрегатів вкрита червоно-бурою колоїдною плівкою; перехід поступовий
I ₃ 0,44–0,89 м	Ілювіальний, бурого кольору, на вигляд вологий, щільний, призматичної структури, вкритої плівкою колоїдів полуторних оксидів алюмінію та заліза; перехід поступовий
P _i 1,2–1,4 м	Слабоілювіальний лес жовто-бурого кольору, важкого механічного складу, щільність поступово зменшується, структура стовпчаста, на боковій поверхні цих стовпчиків напливи колоїдів, помітні плями закисів заліза; перехід різкий
P _k ≥ 1,41 м	Карбонатний лес сірого кольору, дрібнозернистий, карбонати у вигляді цвілі, прожилок псевдоміцелію, залягають на глибині 1,3–1,4 м.

Місцезнаходження діючого відвалу відходу зображено на карті (Додаток Д). Відвал знаходиться на відстані 800 м від с. Токарі і являє собою рівну ділянку площею до 1,5 га. Відвал умовно можна назвати спеціально обладнаним полігоном, що забезпечує захист атмосфери й ґрунту навколо, хоча захищеність останнього питання досить суперечне (Додаток Е) [107].

Сірі ґрунти збіднені на органічну речовину і вміст гумусу в них складає 1,1–1,34 %. Вони характеризуються слабкокислою до нейтральної реакції ґрунтового розчину (рН 5,6–6,8). Величина гідролітичної кислотності складає 1,8–3,1 мг-екв. Сума поглинених основ – 0,28–0,34 мг-екв., тобто ґрунти мало

насичені основами, ступінь насиченості складає 48 %. Ґрунти бідні на рухомі форми поживних речовин [3, 105–107].

В більшості ці ґрунти характерні для схилів, які зазнали впливу водної ерозії. В природних умовах вони мають до 1,7–3,1 % гумусу, а освоєні в результаті виснаження – лише 1,4–2,4 %.

Ґрунтовий покрив Землі є найважливіший компонент біосфери, і саме він виконує функції біологічного поглинача, руйнівника і нейтралізатора різних забруднень [109].

Властивості ґрунту визначаються інтенсивністю і спрямованістю процесів, що лежать в основі їх генезису і є результатом сукупного впливу ґрунтоутворюючих факторів [110, 111]. У зв'язку зі зростанням впливу антропогенного чинника відбувається зміна окремих властивостей ґрунту, їх функціональних характеристик, протікання процесів ґрунтоутворення, що може мати як локальний, пов'язаний з певним типом ґрунтів, так і регіональний характер, і в кінцевому рахунку викликати серйозні і незворотні наслідки і втрату родючості. Сільськогосподарське використання ґрунтів і вплив на них забруднюючих речовин зумовили еволюцію їх фізичних властивостей, найважливішими з яких є структурний стан і щільність.

Під структурністю ґрунту розуміють її здатність розпадатися під впливом механічних впливів на грудочки різної форми і величини, що складаються з елементарних механічних ґрунтових частинок, склеєних органічними і мінеральними колоїдами ґрунту [112]. Структурно-агрегатний склад орного шару ґрунтів, розташованих в зоні інтенсивного забруднення, значно змінився в порівнянні зі станом ґрунтів контрольних зразків. У ньому збільшилася глибистість, зменшилася розпорошеність, знизився вміст агрегатів агрономічно цінного розміру, погіршилася водостійкість ґрунтової структури. Ці зміни відображені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Щільність і структурний склад ґрунтів досліджуваного району

Глибина, м	Щільність, кг/м ³	Структурний склад, %				Коефіцієнт водоміцності
		Розмір агрегатів, м				
		0,01	0,01–0,0025	0,0025	Коефіцієнт структурності	
0	1520	70	29	1	0,4	0,2
0,1	1430	46	50	4	1,0	0,3
0,2	1360	33	63	4	1,7	0,3
0,3	1280	22	75	3	3,0	0,4
0,4	1220	23	73	4	2,7	0,4
0,8	1260	18	76	6	3,2	0,5
0,9	1290	16	77	7	3,3	0,5
1,0	1310	21	73	6	2,4	0,5

Агрономічно цінною частиною ґрунту вважаються ґрунтові агрегати розміром від 0,025 до 0,01 м. На поверхні ґрунтах їх зміст падає до 29–50 %, в цей час глибисті агрегати в ґрунті досягають 40–70 %. Зі збільшенням глибини до 60–100 м, вміст глибистої частини зменшується до 20 %, а агрономічно цінної (0,025–0,01 м) – збільшується до 73–78 %, а ці показники характерні для ґрунтів даних типів [113].

В верхньому прошарку ґрунту (0–0,2 м) відбувається зменшення коефіцієнта структурності з 2,7–3,1 (глибше до 0,3 м) до 0,4–1,4, що також свідчить про значне погіршення структурного стану ґрунтів даного району.

Суттєвою є і здатність ґрунту тривалий час зберігати сприятливу для життя рослин складання, що може бути оцінений випробуванням показника водоміцності ґрунтових агрегатів. Проведене з цією метою механічне просіювання показало, що коефіцієнт водоміцності на поверхні ґрунту і зменшується з 0,4–0,5. Показники, характерних для даних ґрунтів, до 0,2–0,3 наведені в табл. 2.2.

Погіршення структурно-агрегатного складу ґрунтів, що знаходяться в зоні інтенсивного забруднення (0–0,2 м від поверхні), призводить до зростання щільності їх орного шару, наведено в табл. 2.2.

Ґрунт – тонкий верхній шар земної кори, що має природну родючість і має товщину від десятків сантиметрів до декількох метрів; це складна система, яка складається з трьох фаз: твердої, рідкої та газоподібної. Усі фази ґрунту перебувають у постійній взаємодії між собою, між ними безперервно відбуваються реакції обміну і поглинання [114].

Рідка фаза (ґрунтовий розчин) – це особлива фізико-хімічна активна система, яка перебуває у постійній взаємодії з твердою та газоподібною фазами ґрунту. Вона забезпечує фізичні та хімічні процеси в природі, а також є транспортною геохімічною системою переміщення речовин в природі. Із ґрунтового розчину рослини засвоюють елементи живлення. Життєві процеси в ґрунті залежать від його вологості, однак не вся волога доступна рослинам та іншим мешканцям ґрунтів. Існують такі форми стану ґрунтової води: гравітаційну, капілярну, пароподібну, зв'язану, гігроскопічну, капілярну не адсорбовану, капілярну адсорбовану [51, 114, 115, 116]. Гравітаційна вода потрапляє у ґрунт після дощу, поливів, танення снігу, ґрунтової мерзлоти і силою своєї ваги рухається донизу. Ця вода доступна рослинам, якщо вони встигають її використати, особливо це стосується добре дренованих піщаних ґрунтів, але використання її дуже обмежене внаслідок великої рухомості. Вона швидко проникає через ґрунт і надходить у водоносний горизонт, а там зосереджується у вигляді ґрунтової води. Гравітаційна вода частково акумулюється в крупних порах ґрунту. Вода стікає в нижчі яруси під силою тяжіння: в добре дренованих піщаних ґрунтах швидко, в щільних глинистих – повільно. Якщо вона й затримується на деякий час, то лише в порах, а не в капілярах.

Найбільш продуктивною водою для рослин є рухома капілярна вода.

Пароподібна вода міститься у ґрунті під час будь-якого зволоження, займаючи щілини, які вільні від крапельно-рідинної води. Ця вода має велике значення у перерозподілі вологи у ґрунтовій товщі.

Гігроскопічна вода зароджується у водяних парах, які огортають частинки ґрунту тонкою плівкою. Ця вода недоступна для рослин і тварин. Не використовується і капілярна не адсорбована, яка заповнює пори з діаметром

менше 0,2 мкм і міцно там утримується. Гігроскопічна та капілярна не адсорбована форми води є значною мірою плівкою і разом вони утворюють так звану мертву воду [114, 115].

Активно поглинається рослинами капілярна адсорбована вода, яка знаходиться в порах діаметром 0,2–0,8 мкм. Її ще називають підвищеною. Вона підтримує активність бактерій і найпростіших мікроорганізмів [115]. Ця вода акумулюється в період між дощами і підтримує вологість ґрунтового повітря.

Тверда фаза ґрунту складається з мінеральних та органічних сполук. Майже половина твердої фази припадає на оксиди та гідроксиди мінералів. Азот майже повністю входить до складу органічних сполук, а вуглець, сірка, фосфор і водень – як до складу органічних, так і мінеральних. Усі інші елементи містяться у різних сполуках мінеральної частини ґрунту. Органічні сполуки представлені у ґрунті, в основному, гумусом та рослинами і тваринними рештками [117].

Сукупність дрібних частинок ґрунту та органічних речовин складають ґрунтово-поглинальний комплекс (ГПК), що містить як позитивно заряджені мінеральні та органічні колоїди, так і негативно заряджені. Сумарний заряд ГПК більшості ґрунтів негативний, але він утримує на своїй поверхні у поглиненому стані здебільшого позитивно заряджені іони – катіони:

- для кислих ґрунтів: ГПК у складі поглинених катіонів разом з іонами кальцію та магнію містяться іони водню та алюмінію;
- для чорноземів: ГПК у складі поглинених катіонів домінуюче місце займають іони кальцію та магнію;
- для солонцевих ґрунтів: ГПК у складі поглинених катіонів, крім іонів магнію та кальцію, міститься іон натрію [118].

Однією з найважливіших властивостей ґрунту є його поглинальна здатність. Поглинальна здатність регулює поживний режим ґрунту, обумовлює накопичення багатьох елементів живлення рослин і мікроорганізмів, регулює реакцію ґрунту та інше [118].

Реакція ґрунтового розчину визначається співвідношенням у ньому іонів H^+ і OH^- . Існує дві основні форми кислотності ґрунту:

– актуальна кислотність – це кислотність ґрунтового розчину. Вона залежить від кількості органічних і мінеральних кислот у розчині. Виражають її величиною водного рН. Актуальна кислотність має неопосередкований вплив на корені рослин та ґрунтові мікроорганізми. У зв'язку з цим її називають ще активною кислотністю;

– потенційна кислотність – це кислотність ґрунту, яка виникає під час взаємодії ґрунту з солями. Виділяють обмінну і гідролітичну. Та частина поглинених іонів водню, яка може бути витіснена з ґрунту у вигляді кислот при дії нейтральних солей (КСІ або NaCl), є обмінною кислотністю. Потенційна кислотність, що визначається шляхом обробки ґрунту розчином гідролітичних солей (CH₃COONa), отримала назву гідролітичної кислотності [114]. Величина гідролітичної кислотності більша, ніж обмінної.

Величина рН водної витяжки з ґрунту характеризує активну кислотність, а величина рН сольової витяжки – обмінну кислотність ґрунту. Для більшості ґрунтів рН водної витяжки не набагато вище, ніж величина рН сольової витяжки, так як у сольову витяжку переходять іони водню, що знаходяться не тільки в ґрунтовому розчині, а й у поглиненому стані [114].

Згідно з величиною сольового рН ґрунти поділяють на групи за ступенем кислотності: сильно кислі (рН менше 4,5), кислі (рН 4,6–5,0), слабо кислі (рН 5,0–5,6), близькі до нейтральної (рН 5,6–6,0), нейтральні (рН 6,1–7,0) [52].

Проведені дослідження приведені в табл.2.3.

Таблиця 2.3 – Кислотність ґрунту

Глибина, м	Кислотність	
	рН _{водн}	рН _{сол}
0–0,2	5,3	4,6
0,2–0,4	5,3	4,5
0,4–0,6	5,2	4,8
0,6–0,8	5,5	4,8
0,8–1,0	5,5	4,9

Більшу роль у формуванні ґрунтів даного району відіграє клімат. Хоча Сумська область є однією з найбільш континентальних частин України, але тим

не менше морські повітряні маси роблять значний вплив на її клімат. Основними циркуляційними процесами, що формують клімат даного району, є перенесення різних повітряних мас, їх трансформація та виникнення атмосферних фронтів, циклонічна і антициклонічна діяльність. Основний тип циркуляції – це перенесення повітряних мас з Атлантичного океану (північно-західний напрям), який в більшості своїй пригнічує перенесення континентального повітря зі сходу в зимовий період [119]. Основний шлях повітряних мас в літню пору – із заходу на південний схід. Взимку повторюваність арктичних затоків холоду перевищує прихід досить теплих і вологих атлантичних мас повітря (відповідно 60 і 40 %) [120, 121].

Середньорічна швидкість вітру на відкритому місці – 4,8 м/с, а в місті – швидкість вітру менше. З листопада по березень швидкість вітру 3,6–5,6 м/с, а – з червня по серпень – 8,7–8,9 м/с. На штилі і вітри зі швидкістю до 5 м/с включно припадає 70 % від усіх випадків вітру в середньому за рік, а влітку на ці градації припадає понад 80% від усіх випадків (від 81 до 85 %) [107]. В середньому за рік спостерігається 35 днів з сильним вітром, тобто вітром зі швидкістю більше 15 м/с. У зимові місяці спостерігається в середньому 3–4 дні з сильним вітром (в міських умовах – до 1 дня). Домінуючими вітрами даного району є південний та східний [107]. Внаслідок рівнинності рельєфу даної території, циркуляція повітря майже не змінюється, що позитивно позначається на рівномірному розподілі опадів. Середня річна кількість опадів становить в Сумах – 572 мм. [121, 122]. В окремі роки можливі значні відхилення від цих величин, вони коливаються від 340 до 883 мм.

2.1.2 Залізний купорос як об'єкт дослідження

Концентрування гідролізної сірчаної кислоти з концентрацією 18–22 % H_2SO_4 в цеху концентрованої сірчаної кислоти на ПАТ «Сумхімпром» здійснюється до отримання упареної гідролізної сірчаної кислоти з концентрацією 53–55 % H_2SO_4 . При цьому в якості відходу виробництва з

технології виводиться одноводний залізний купорос $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, який містить до 24 % вільної сірчаної кислоти. Вихід одноводного залізного купоросу на 1 т TiO_2 складає 1,2 т. При проектному навантаженні цеху кількість одноводного залізного купоросу, який відправляється до відвалу, досягає 144 т за добу [69].

Загальні відомості, які дають уяву про склад відвального залізного купоросу як сировини, наведені в табл. 2.4.

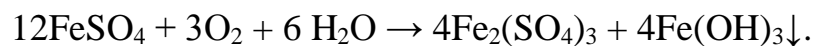
Таблиця 2.4 – Хімічний склад відвального залізного купоросу

Назва компоненту	Масова доля, %
$\text{Fe}_{\text{заг}}$	23,46
Ti	0,84
S	14,8
Mg	0,17

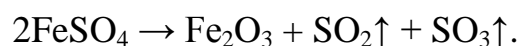
Нижче приводяться відомості про склад зразку залізного купоросу, який використовувався в ході дослідження, що стало базою для нової технології.

Масова доля: $\text{Fe}_{\text{заг}}$ – 19,2 %, Fe^{+2} – 19,0 %, $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{заг}}$ – 56 %, $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{вільн}}$ – 21 %.

$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ являє собою безбарвні кристали (смолянокіт), молекулярна маса 0,169932 кг/моль, щільність 1 898 кг/м³, смак сильно-в'язкий(металевий). На повітрі поступово вивірюється (втрачає кристалізаційну воду). Кристали добре розчинні у воді 0,0263 кг при 20 °С. Розчини залізо (II) сульфату під дією кисню повітря поступово окиснюється, переходячи в залізо (III) сульфат:



При нагріві вище 480 °С розкладається:



Залізний купорос використовується в побуті як фунгіцид, мікродобриво, антисептик, в промисловості для отримання чорнил та для зафарбування шерсті.

Залізний купорос відноситься до помірнонебезпечних (клас небезпеки – III) [41].

2.2 Методи проведення досліджень

При вивченні сірчаноокислого впливу залізного купоросу на фізико-хімічні властивості ґрунтів використовувались загальноприйняті методи [123]. Паралельно з цим проводився аналіз контрольних зразків ґрунтів, відібраних поза відвалами (р-н с. Могриця). Результати аналізу порівнювали з показниками, які були отримані.

У районі діючого відвалу залізного купоросу переважають сірі ґрунти, з слабкокислою реакцією ґрунтового розчину, з низьким вмістом гумусу (1,1–1,34 %). За механічним складом це середні і легкі суглинкові часточки з вмістом фракції мулу ($< 0,001$ мм) 13–21 %. Залізний купорос має кисле середовище, тому присутність в ньому сірчаної кислоти (24 % $\text{H}_2\text{SO}_{\text{вільн}}$) обумовлює її розподіл по профілю сірих ґрунтів має свої особливості.

Так, за одиницю агрохімічного дослідження ґрунтів було взято елементарну ділянку, розмір якого відповідає розміру відвалу накопичення залізного купоросу, а саме: 1,5 га. Відбір зразків для аналізу проводили в розрізі ґрунту (Додаток Ж). Кожен зразок складався з 15–20 індивідуальних проб, які брали на глибині кожних 0,1 м до материнської породи 1,2 м рівномірно по всій площі елементарної ділянки, вздовж її довгої вісі згідно 4 частинам світу через кожні 10 м в межах С33 та поза нею [124]. Індивідуальні ґрунтові зразки відбирались на глибині лопатою з порушенням природного складання за загальноприйнятими методиками [125–127].

Агрохімічні аналізи зразків ґрунту виконувались згідно наступним методикам:

- актуальна та потенціальна кислотність ґрунтів потенціометричним методом за допомогою рН-метру – рН-121 [128–129];
- для визначення гідролітичної кислотності користувалися методикою [118];
- сума поглинених основ – метод Гедройца [128–129].

Механічний склад ґрунту визначали методом піпетування, а визначення вмісту в ґрунті агрегатів різного розміру (структурний стан) і щільність ґрунту – простим ручним просіюванням [112].

Гідрологічне значення ґрунтового покриву в основному визначається водопроникністю і здатністю ґрунту тримати деякий час воду в своєму середовищі. Водопроникність ґрунтів оцінюють за коефіцієнтом фільтрації. Тому в процесі проведення дослідів визначаємо цю величину [130].

Як відомо, що будь-яка рідина крізь ґрунт рухається в основному ламінарно, це явище підпорядковується закону Дарсі [131]. Тому кількість води, яка профільтрувалась, можна визначити за наступною формулою (2.1):

$$G = t \cdot F \cdot k_f \cdot h, \quad (2.1)$$

де G – кількість води, що профільтрувалась, m^3 ;

t – час, s ;

F – площа, m^2 ;

k_f – коефіцієнт фільтрації, m/s ;

h – гідравлічний градієнт, $h = (H - H_1)/L$.

Методика відбору проб залізного купоросу. Точкові проби одноводного сульфату заліза відбирають шпателем або совком з транспортеру з рівних місць шляхом одноразової відсічки від потоку, не менше 5 разів, протягом 15 хвилин, у чисту суху банку, яку закривають кришкою. Вага точкової проби повинна бути не менше 0,5 кг.

Відібрані точкові проби об'єднують, ретельно перемішують, скорочують квартуванням. Вага середньої проби не повинна перевищувати 1 кг. Середню пробу поміщають у чисту суху банку, яку щільно закривають кришкою. На банку наклеюють етикетку з назвою проби та датою відбору [132]. Досліди проводили в лабораторних умовах з використанням типового лабораторного устаткування.

Умови виконання вимірів:

1. Вимірювання повинні проводитися у чистому приміщенні при температурі $HC\ 20 \pm 5\ ^\circ C$ та відносній вологості від 30 до 80 %.

2. Перед тим як взяти наважку пробу, яку аналізують, ретельно перемішують.

3. У випадку випадання осаду, які містять сполуки заліза (кристали зеленого кольору) у сірчаній кислоті, необхідно розчин, який аналізують, підігріти на водяній бані до розчинення осаду.

Всі досліди проводили на базі ДП «СД НДІ «МінДіП» в лабораторних умовах.

Математична обробка результатів досліджень проводилась методом математичної статистики [98] із застосуванням програмного забезпечення. Статистичні критерії розраховувались на 5 % рівні значимості ($P = 0,05$), що забезпечує вірогідну ймовірність.

Для побудови залежностей та обчислення параметрів рівнянь при проведенні технологічних процесів було використано ліцензійну програму Microsoft Office Excel 2010.

Для визначення типу залежностей при побудові математичної моделі розподілу вмісту сірчаної кислоти в ізолюваній елементарній фації ландшафту було використано програму Wolfram Matematika 8.0.0.

2.2.1 Аналітичний аналіз пасти оксидів-гідроксидів заліза до процесу промивання

Відбір проби залізного купоросу описано детально в п. 2.2.

Наважку ретельно перемішаної пасти ОГЗ вагою 15 г, зваженого з точністю до четвертого десяткового знаку, кладуть в чашку, попередньо висушену та зважену з тією ж точністю ($14,6158 \text{ г} = 35,2573 - 20,6415$; $m_{\text{нав}} = m_{\text{нав+чаш}} - m_{\text{чаш}}$).

Наважку кількісно переносять до колби ємністю 250 см^3 , приливають 20 см^3 розчину сірчаної кислоти 1:1 (10 см^3 концентрованої сірчаної кислоти + 10 см^3 дистильованої води), потім розчиняють при температурі $85\text{--}95 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3–5 хвилин. Розчинення вважається закінченим, коли розчин набуває жовто-

зеленого кольору. Після розчинення розчин кількісно переносять у мірну колбу ємністю 250 см³, охолоджують та доводять його до мітки – розчин № 1.

Якщо розчин мутний, його фільтрують через фільтрувальний папір у конічну колбу, відкидаючи перші порції фільтрату [116].

Розчин № 1 використовують для визначення масової частки Fe²⁺ та Fe_{заг}.

Визначення масової частки Fe_{заг} в пасти ОГЗ. 10 см³ розчину № 1 ретельно переносять до редуктора Джонса та додають 15 см³ сірчаної кислоти та 10 см³ води. В редукторі Джонса проходить процес відновлення протягом 10 хвилин. Через 10 хвилин, відновлений розчин зливають у колбу, промиваючи редуктор Джонса спочатку сірчаною кислотою, а потім водою. Отриманий розчин титрують 0,1 N розчином КМnO₄, який попередньо налитий до бюретки. Титрування закінчується до появи слабко-рожевого кольору розчину, яка не зникає протягом 30 с. Після появи такого забарвлення на бюретці відмічають об'єм КМnO₄, витраченого на титрування.

Масову частку загального заліза визначають за формулою (2.2):

$$X_{\text{Fe}_{\text{заг}}} = ((V \cdot K \cdot 0,0056 \cdot 250) / (m \cdot 10)) \cdot 100 \% , \quad (2.2)$$

де V – об'єм розчину калію марганцевого, витраченого на титрування, см³;

K – коефіцієнт для приведення концентрації розчину калію марганцевого до 1;

m – вага наважки пасти ОГЗ, г;

250 – загальний об'єм розчину, см³;

10 – об'єм аліквотної частини, см³.

Маючи m = 14,6158 г та V = 9 см³, знайдемо масову частку загального заліза:

$$X_{\text{Fe}_{\text{заг}}} = ((9 \cdot 1 \cdot 0,0056 \cdot 250) / (14,6158 \cdot 10)) \cdot 100 \% = 8,6208 \% .$$

Визначення масової частки Fe²⁺ в пасти ОГЗ. 10 см³ розчину № 1 ретельно переносять до конічної колби ємністю 250 см³ для титрування. Отриманий

розчин титрують 0,1 N розчином KMnO_4 , який попередньо налитий до бюретки. Титрування закінчується до появи слабко-рожевого кольору розчину, яка не зникає протягом 30 с. Після появи такого забарвлення на бюретці відмічають об'єм KMnO_4 , витраченого на титрування.

Масову частку заліза (II) визначають за формулою (2.3):

$$X_{\text{Fe}^{2+}} = ((V \cdot K \cdot 0,0056 \cdot 250) / (m \cdot 10)) \cdot 100 \% , \quad (2.3)$$

де V – об'єм розчину калію марганцевого, витраченого на титрування, см^3 ;
 K – коефіцієнт для приведення концентрації розчину калію марганцевого до 1;

m – вага наважки пасти ОГЗ, г;

250 – загальний об'єм розчину, см^3 ;

10 – об'єм аліквотної частини, см^3 .

Маючи $m = 14,6158$ г та $V = 5,4$ см^3 , знайдемо масову частку заліза (II):

$$X_{\text{Fe}^{2+}} = ((5,4 \cdot 1 \cdot 0,0056 \cdot 250) / (14,6158 \cdot 10)) \cdot 100 \% = 5,1724 \% .$$

Визначення масової частки Fe^{3+} в пасті ОГЗ. Визначають масову частку Fe^{3+} в пасті ОГЗ за формулою (2.4):

$$X_{\text{Fe}^{3+}} = X_{\text{Fe}_{\text{заг}}} - X_{\text{Fe}^{2+}} , \quad (2.4)$$

де $X_{\text{Fe}^{3+}}$ – масової частки Fe^{3+} в пасті ОГЗ, %;

$X_{\text{Fe}_{\text{заг}}}$ – масової частки загального заліза в пасті ОГЗ, %;

$X_{\text{Fe}^{2+}}$ – масової частки Fe^{2+} в пасті ОГЗ, %.

$$X_{\text{Fe}^{3+}} = 8,6208 - 5,1724 = 3,4484 \% .$$

Визначення відношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{заг}}$ в пасті ОГЗ. Відношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{заг}}$ в пасті ОГЗ за формулою (2.5):

$$X_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{заг}}} = X_{\text{Fe}^{3+}} / X_{\text{Fe}^{3+}}, \quad (2.5)$$

$$X_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{заг}}} = 3,4484 / 8,6208 = 0,399 \cdot 100 \% = 39,9 \%$$

Визначення $\text{SO}_{3\text{заг}}$ в пасти ОГЗ. 1–2 г пасти ОГЗ зважують з похибкою не більше 0,001 г, поміщають у мірну колбу ємністю 250 см³, приливають 10 см³ $\text{HNO}_{3\text{конц.}}$, кип'ять 10–15 хвилин, охолоджують, доводять до мітки, перемішують. Отриманий розчин фільтрують. 50 см³ фільтрату піпеткою переносять до стакану, додають 25 мл води та ставлять на плитку, нагрівають. До нагрітого розчину додають 60 мл гарячого BaCl_2 . Отриманий розчин кип'ять 5 хвилин до отримання осаду білого кольору. Отриманий осад відмивають на фільтрі 200–300 мл гарячої води. Далі фільтрувальний папір разом із осадом переносять до тигля, який потім зважують. Тигель із осадом ставляють на гарячу плитку та підсушують осад до появи золи. Потім тигель переносять до муфелю, де температура середовища сягає 700 °С. Тигель в печі перебуває близько часу. Після чого тигель охолоджують та зважують.

Масову частку $\text{SO}_{3\text{заг}}$ визначають за формулою (2.6):

$$X_{\text{SO}_{3\text{заг}}} = ((m_1 - m_x) \cdot K \cdot 250) / (m_2 \cdot 50) \cdot 100 \% , \quad (2.6)$$

де m_1 – різниця між вагами тигля з осадом до вижарювання та після, г;

m_2 – вага наважки пасти ОГЗ, г;

K – коефіцієнт, який дорівнює 0,343;

m_x – вага холостої проби, яка дорівнює 0,0005 г;

250 – загальний об'єм розчину, см³;

50 – об'єм аліквотної частини, см³.

Маючи $m_2 = 1,6089$ г та $m_1 = 34,1400 - 34,1080 = 0,032$ г, знайдемо масову частку $\text{SO}_{3\text{заг}}$:

$$X_{\text{SO}_{3\text{заг}}} = ((0,032 - 0,0005) \cdot 250 \cdot 0,343) / (1,6089 \cdot 50) \cdot 100 \% = 3,357 \%$$

Визначення масової частки азоту в пасти ОГЗ. 1–2 г пасти ОГЗ зважують з похибкою не більше 0,001 г, поміщають у мірну колбу ємністю 250 см³, приливають 10 см³ розчину HCL (1:1), кип'ять 5 хвилин, охолоджують, доводять до мітки, перемішують. Отриманий розчин фільтрують. 10 см³ отриманого розчину переносять піпеткою до конічної колби ємністю 250 см³, додають декілька крапель метилоранжу до появи червоного кольору. Далі додають 2 см³ гідроксиду натрію, 10 см³ буферного розчину, перемішуючи та по стінках колби приливають 5 см³ хлораміну. Колбу закривають пробкою, перемішують та залишають стояти 15 хвилин.

Потім додають 5 см³ розчину йодистого калію, 10 см³ розчину сірчаної кислоти (1:10), знову колбу закривають пробкою та залишають у темному місці на 5 хвилин і титрують розчином тіосульфату натрію у присутності 0,5 см³ розчину крохмалю, який додають в кінці титрування після появи слабко-жовтого забарвлення розчину. Титрування продовжують до знебарвлення розчину.

Одночасно проводять контрольний дослід з дистильованою водою і з тією ж кількістю реактивів.

Масову частку азоту визначають за формулою (2.7):

$$X_N = ((V - V_1) \cdot 0,000467 \cdot 250) / (m \cdot 10) \cdot 100 \% , \quad (2.7)$$

де V – об'єм 0,1 н розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування у контрольному досліді, см³;

V_1 – об'єм 0,1 н розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування пасти ОГЗ, см³;

0,000467 – кількість азоту, яка відповідає 1 см³ 0,1 н розчину тіосульфату натрію, г;

m – вага наважки, г;

250 – загальний об'єм розчину, см³;

10 – об'єм аліквотної частини, см³.

Маючи $V = 36$ см³ та $V_1 = 32,7$ см³, $m = 1,0948$ г знайдемо масову частку азоту:

$$X_{\text{N}} = ((36 - 32,7) \cdot 250 \cdot 0,000467) / (1,0948 \cdot 10) \cdot 100 \% = 3,542 \%$$

Визначення масової частки вологи у пасти ОГЗ. Для визначення масової частки вологи у досліджуваному продукті необхідно взяти наважку приблизно 2–4 г на аналітичних вагах. Наважку помістити до бюксу та знову зважити. Потім бюкс з наважкою поміщують до сушильної шафи на 3 години. Середовище печі має 105 °С. Після сушіння бюкс витягують із шафи, охолоджують та знову зважують [115]. Масову частку вологи визначають за формулою (2.8):

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = (m_1 \cdot 100 \%) / m_2, \quad (2.8)$$

де m_1 – вага пасти ОГЗ після сушіння, г;

m_2 – вага пасти ОГЗ перед сушінням, г.

Маючи $m_1 = 1,6785$ г та $m_2 = 3,7909$ г, знайдемо масову частку вологи:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = (1,6785 \cdot 100 \%) / 3,7909 = 44,2 \%$$

Таким чином, усереднений хімічний склад отриманої пасти ОГЗ такий:

$\text{Fe}_{\text{заг}} - 8,6208 \%$, $\text{Fe}^{3+} - 3,4484 \%$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{заг}} = 39,9 \%$, $\text{SO}_{3\text{заг}} - 3,357 \%$, $\text{N} - 3,542 \%$,
 $\text{H}_2\text{O} - 44,2 \%$.

Отриману пасту ОГЗ можна використовувати як джерело розчинних сполук Fe^{3+} .

2.2.2 Аналітичний аналіз пасти оксидів-гідроксидів заліза після процесу промивання

Вивчення стадії промивання ОГЗ на лабораторному нутч-фільтрі показало, що закономірності процесу промивання близькі до закономірностей, що описують промивання нестисливого осаду. До недоліків структури шару вологої суміші ОГЗ варто віднести його розтріскування при проходженні через нього

міжфазової границі рідина-повітря. Через зазначені властивості осаду, проведення його промивання на фільтрі відразу за стадією фільтрації неефективно. Промивний розчин байпасує по тріщинках осаду, а не просочується крізь шар осаду. Був рекомендований і випробуваний прийом відмивання осаду ОГЗ від компонентів вихідного маточника, що характерний для виробництва пігментів. Цей прийом містить у собі ряд послідовних стадій репульпації осаду в промивній рідині і наступній фільтрації отриманої пульпи [112].

На перших етапах дослідження проводили фільтрацію пульпи оксидів заліза з наступним видаленням маточного розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ з вологого осаду шляхом триразової репульпації і наступної фільтрації.

Одержуваний таким способом вологий продукт мав наступний усереднений склад:

$$\text{Fe}_{\text{заг}} - 15,5 \%, \text{Fe}^{3+} - 7,6 \%, \text{SO}_{3\text{заг}} - 10 \%, \text{N} - 0,5 \%, \text{H}_2\text{O} - 72,2 \%$$

Як бачимо, вміст сульфатів в осаді дуже високий, хоча за результатами проведених додаткових досліджень сульфати в осаді знаходяться практично цілком у водорозчинній формі. Для більш глибокого видалення сірки на стадії відмивання було запропоновано використовувати слабкий розчин аміачної води (3–5% NH_3). Стадію відмивання осаду від сірки методом репульпації в аміачній воді проводили також трикратно, але без протитечійної промивки.

Типовий склад вологого осаду після такої обробки наступний:

$$\text{Fe}_{\text{заг}} - 22,7 \%, \text{Fe}^{3+} - 11,2 \%, \text{SO}_{3\text{заг}} - \text{менше } 0,5 \%, \text{N} - 1,5 \%, \text{H}_2\text{O} - 30 \%$$

Виходячи з наведених даних бачимо, що використання аміачної води для репульпації осаду істотно знижує наявність в ньому сірки. Однак поряд з цим у складі вологого продукту спостерігається завищений вміст азоту, що приводить до невиправдано високих втрат NH_3 .

Технологічно прийнятні умови видалення сульфатної сірки з осаду ОГЗ досягаються при організації його двократної репульпації в розчині, що містить 3–5 % вільного аміаку, і остаточній репульпації у воді.

На розчин для 1-ї репульпації необхідно 100 г непромитого осаду, 50 мл аміачної води та 150 мл теплої води. Одержану пульпу нагрівають до 80 °С та ретельно перемішують. Потім починають фільтрувати на нутч-фільтрі. Фільтрація проходила добре. Отриманий осад № 1 знову репульпують у розчині амонійної води.

На 2-у репульпацію необхідно 60 г осаду № 1, 15 мл розчину амонійної води та 45 мл води. Одержану пульпу нагрівають до 80 °С та ретельно перемішують. Фільтрація проходить швидко 50 мл пульпи за 5 с. Одержують осад № 2, який репульпують, за допомогою води.

На 3-ю репульпацію необхідно 35 г осаду № 2 та 35 мл води. Одержану пульпу нагрівають до 80 °С та ретельно перемішують. Одержаний осад № 3 після фільтрації додатково промивають 22 мл води. Після чого осад № 3 аналізують.

Отриманий вологий осад ОГЗ, відмитий таким способом від іонів SO_4^{2-} , аналізували за наведеними методиками у п. 2.2.1. Методики аналізу осаду ОГЗ до промивання абсолютно ідентичні методикам аналізу осаду ОГЗ після промивання.

Хімічний склад вологого осаду ОГЗ, відмитий від іонів SO_4^{2-} , наступний:

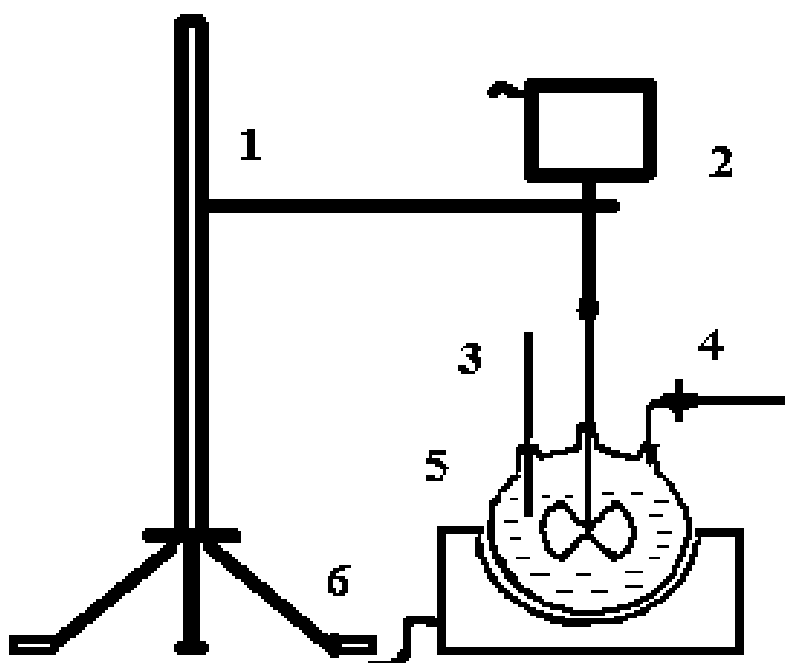
$\text{Fe}_{\text{заг}} - 17,93 \%$, $\text{Fe}^{2+} - 7,103 \%$, $\text{Fe}^{3+} - 10,83 \%$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{заг}} - 60,43 \%$, $\text{SO}_{3\text{заг}} - 0,12 \%$, $\text{N} - 0,593 \%$, $\text{H}_2\text{O} - 22,05 \%$.

Саме такий спосіб відмивання осаду ОГЗ від надлишкового вмісту сірки рекомендований для промислового варіанту технології [102, 133].

2.3 Лабораторні установки

2.3.1 Лабораторна установка отримання оксидів-гідроксидів заліза

Отримання пасти ОГЗ з залізного купоросу проводили на лабораторній установці, яка зображена на рисунку 2.2. До складу установки входить колба ємністю 500 мл з механічною мішалкою лопатевого типу ІКА RW20 digital. Швидкість обертання валу мішалки, згідно з паспортом, може досягати до 2000 об/хв в залежності від в'язкості суспензії. В умовах експерименту забезпечувалося перемішування по всьому об'єму реакційної маси та відсутність застою. Для отримання необхідної консистенції суспензії використовувався барботер, який постійно до колби подає повітря. Температуру реакційної маси контролювали за допомогою ртутного термометру до 100 °С. Зовнішній обігрів забезпечувався звичайною електричною плиткою, яка живиться від мережі перемінного струму напругою 220 В.



1 – штатив; 2 – мішалка з регулятором; 3 – термометр; 4 – барботер; 5 – реактор;
6 – електрична плитка

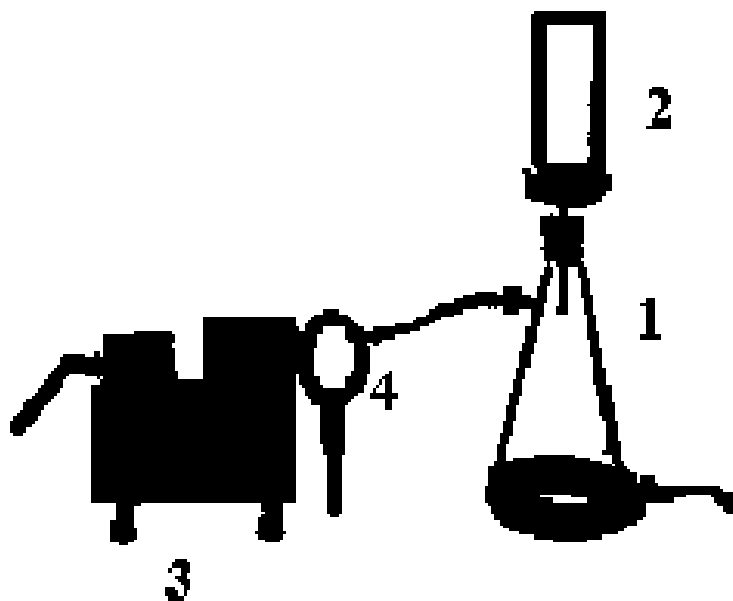
Рисунок 2.2 – Лабораторна установка отримання ОГЗ

2.3.2 Лабораторна установка промивання оксидів-гідроксидів заліза

Вивчення стадій промивання та відстоювання осаду ОГЗ відбувалося за допомогою нутч-фільтру «Буревестник-ROCKER300», який зображений на рисунку 2.3. Установка для фільтрації складається з: конусоподібної колби Бунзена ємністю 300 мл, в яку щільно вставляється воронка Бюхнера фільтраційним діаметром 5 см, і вакуумного насоса з манометром. Всі складові з'єднані між собою гумовими трубками, для досягнення максимального ефекту фільтрації.

Для забезпечення кращого ступеню фільтрації репульпованого осаду ОГЗ на дно воронки вкладали щільну технічну тканину арт. 56277 діаметром 6 см, яку використовують на сьогодні в цеху жовтих залізоокисних пігментів підприємства ПАТ «Сумхімпром».

Насос живиться від напруги 220 В та частотою 50 Гц. Максимальний вакуум, який може утворити насос, це тиск 893 кПа. Фільтрування досліджуваної пульпи відбувалося під тиском 0,3–0,5 кПа.



1 – колба Бунзена; 2 – воронка Бюхнера; 3 – вакуумний насос; 4 – манометр

Рисунок 2.3 – Лабораторна установка промивання ОГЗ

Висновки до розділу 2

1. Розглянуті основні кліматичні показники Сумської області, які необхідні при проведенні експериментальних досліджень проникнення до ґрунтового середовища кислих розчинів залізного купоросу.

2. Розглянуті структура ґрунтового профілю, розташованого в районі відвалу залізного купоросу, та основні фізичні та хімічні показники відходу.

3. Представлені аналітичні методи досліджень хімічного складу залізного купоросу, складу пасти ОГЗ до промивання та після промивання, отриманої у результаті переробки залізного купоросу, а також методики проведення аналізів по розрахунку гідролітичної кислотності, суми поглинених основ та коефіцієнту фільтрації.

4. Розроблені лабораторні установки для проведення експериментальних досліджень отримання пасти ОГЗ з відходу титанового виробництва залізного купоросу та промивання пасти ОГЗ від надлишкової сірки.

РОЗДІЛ 3
ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТІВ
КИСЛИМИ РОЗЧИНАМИ РАЙОНУ ВІДВАЛУ ЗАЛІЗНОГО КУПОРОСУ
ПАТ «СУМИХІМПРОМ»

3.1 Зміна основних фізичних властивостей ґрунтів

Прогресуючий антропогенний вплив на НС створює загрозу стійкої і незворотної зміни умов існування організмів, в зв'язку з чим виникає необхідність в дослідженні стану природних екосистем, оцінці і прогнозі їх зміни. В даному випадку з усіх геофізичних середовищ особливе місце в біосфері займає ґрунт, в найбільшій мірою забезпечує біологічну продуктивність біосфери, одночасно, піддається найбільшому антропогенному впливу і є найбільш небезпечною ланкою циркуляції забруднюючих речовин [130].

Основні тенденції антропогенних змін біосферних функцій ґрунтів зводяться насамперед до послаблення і часткової або суттєвої редукції природних біосферних функцій ґрунтів [134, 135].

Антропогенні, функціональні зміни ґрунту як фактор диференціації географічної оболонки і біосфери зводяться, в першу чергу, до зменшення диференціючого впливу ґрунтового покриву, появі антропогенно обумовлених аномалій у зональній структурі географічної оболонки, зникнення ряду природних рослинних зон у зв'язку з освоєнням ґрунтового покриву, появі нових зонально-регіональних утворень [135, 136].

Вивчення процесів ґрунтоутворення і властивостей ґрунту в умовах техногенного забруднення необхідно для їх раціонального сільськогосподарського використання, розробки комплексу природоохоронних заходів.

У процесі проведення дослідів була перевірена щільність ґрунту, коефіцієнт структурності та вміст кислотності і обмінних основ. Поява кислотності в ґрунті та як наслідок зміна всіх основних властивостей ґрунту характеризується

наявністю вільної сірчаної кислоти у відході, яка в процесі тривалого зберігання на відкритих площах відвалів твердих відходів може мігрувати з залізного купоросу в ґрунт й, таким чином, впливати на екологічний стан НС. Паралельно з усіма аналізами проводився аналіз з контрольними зразками ґрунтів, відібраних поза відвалами (с. Могриця). Дані про фізичний стан контрольних зразків ґрунту наведені таблиці 3.1 та подібні з показниками, отриманими іншими авторами, які досліджували ґрунти цього району [108, 125, 137–139].

Таблиця 3.1 – Щільність та структурний склад ґрунту контрольних зразків с. Могриця

Глибина, м	Щільність кг/м ³	Коефіцієнт структурності
0	1520	0,4
0,1	1530	1,0
0,2	1550	1,3
0,3	1570	1,5
0,4	1600	1,7
0,5	1620	1,9
0,6	1630	2,0
0,7	1640	2,0
0,8	1650	2,1
0,9	1660	2,2
1	1670	2,3
1,1	1680	2,3
1,2	1680	2,5

Результати хімічного аналізу контрольних зразків порівнювали з результатами досліджуваних ґрунтів району відвалу, які представлені в п. 2.1.1 (табл. 2.2, табл. 2.3). Сільськогосподарське використання ґрунтів і вплив на них твердих відходів зумовили еволюцію їх фізичних властивостей, найважливішими з яких є структурний стан і щільність.

Структурно-агрегатний склад орного шару ґрунтів, розташованих в зоні інтенсивного забруднення, значно змінився в порівнянні зі станом ґрунтів контрольних зразків. У ньому збільшилася щільність, зменшилася розпорошеність, знизився вміст агрегатів агрономічно цінного розміру, погіршилася структура ґрунту.

Погіршення структурно-агрегатного складу ґрунтів, що знаходяться в зоні інтенсивного забруднення, призводить до зростання щільності їх орного шару.

Досліджуваний ґрунт став більш щільним. Показники щільності ґрунту з глибиною збільшились з 1500–1600 кг/м³ до 1950 кг/м³. Зміна щільності чітко проглядається на рисунку 3.1.

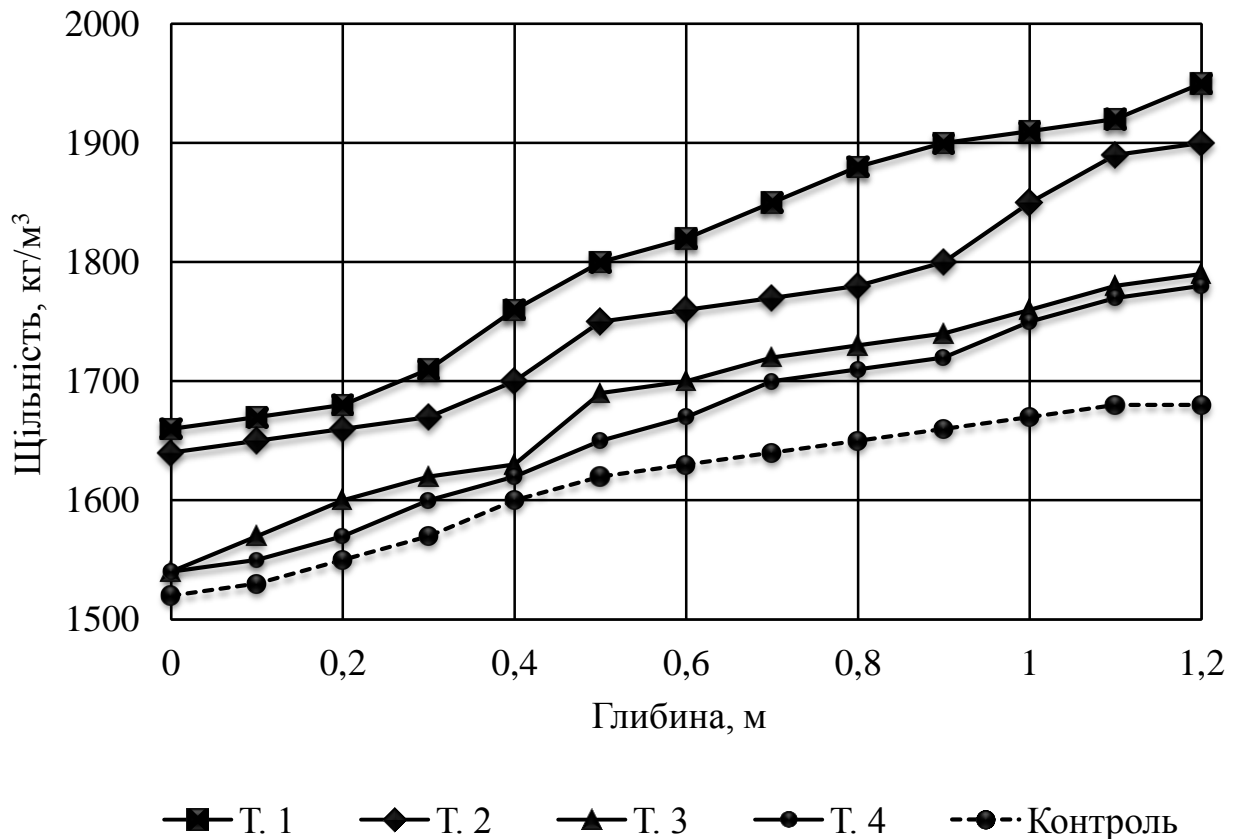


Рисунок 3.1 – Зміна щільності з глибиною

Досліджувались також ґрунти, проби яких були відібрані на відстані 10 м від санітарно-захисної зони (СЗЗ) у Т. 5, Т. 6 і Т. 7: у південному, східному та західних напрямках відповідно. У західному напрямку поза СЗЗ проби не брались, оскільки згідно рис. 3.1 у Т. 4 спостерігається значення щільності ґрунту близьке до значень контрольних зразків. Результати зміни щільності поза СЗЗ наведені на рисунку 3.2.

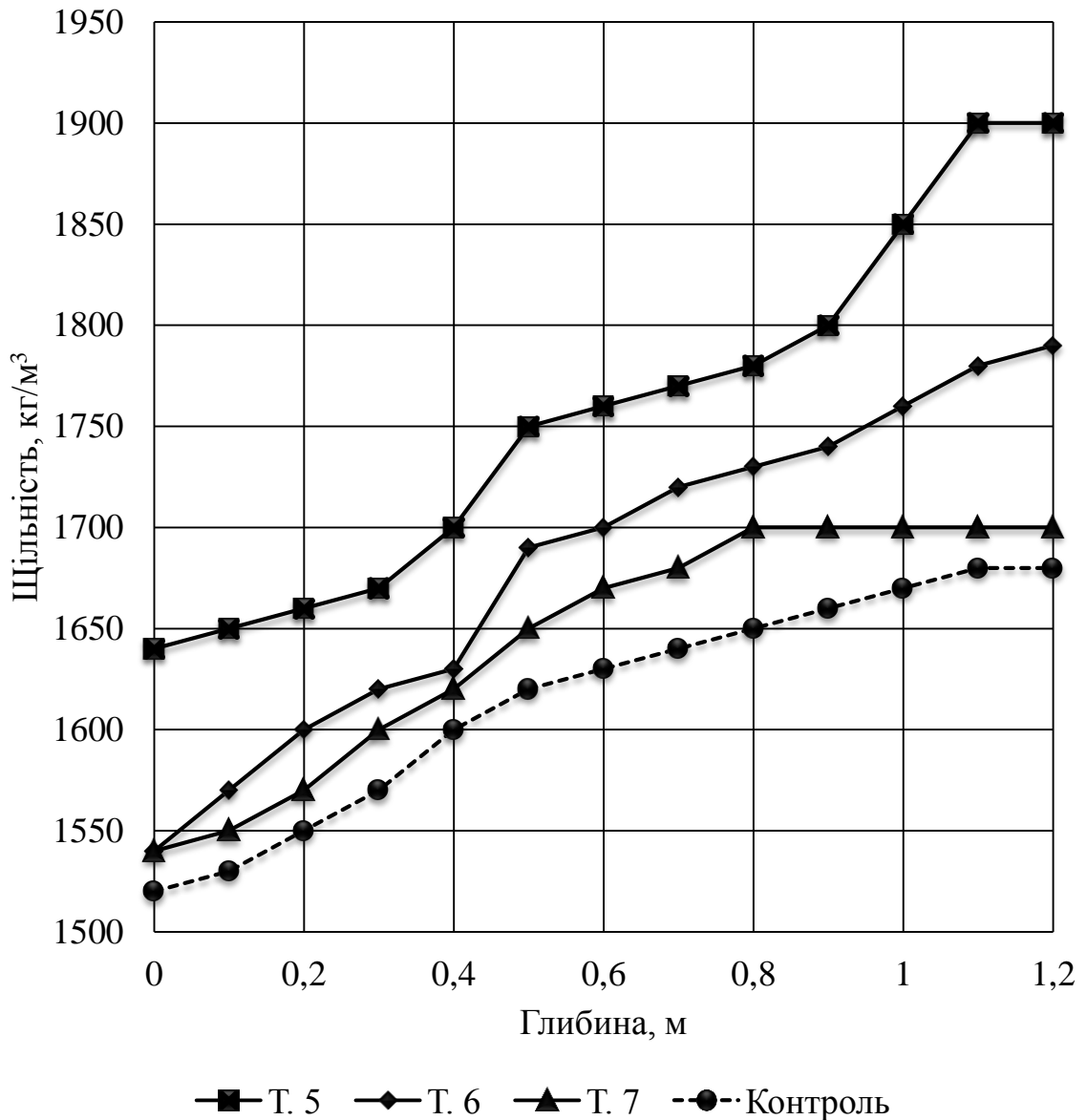


Рисунок 3.2 – Зміна щільності з глибиною на відстані 10 від С33

Згідно рисунку 3.2 у Т. 7 значення щільності ґрунту близькі до значень щільності контрольних зразків. А саме нормоване значення щільності на відстані 10 м від С33 вже спостерігається у західному напрямку.

Завищене значення щільності поза С33 спостерігається лише у південному та східних напрямках від відвалу. Тому на відстані 10 м відбирались проби Т. 8 і Т. 9 відповідно. Зміна щільності на відстані 20 м від С33 відображені на рисунку 3.3.

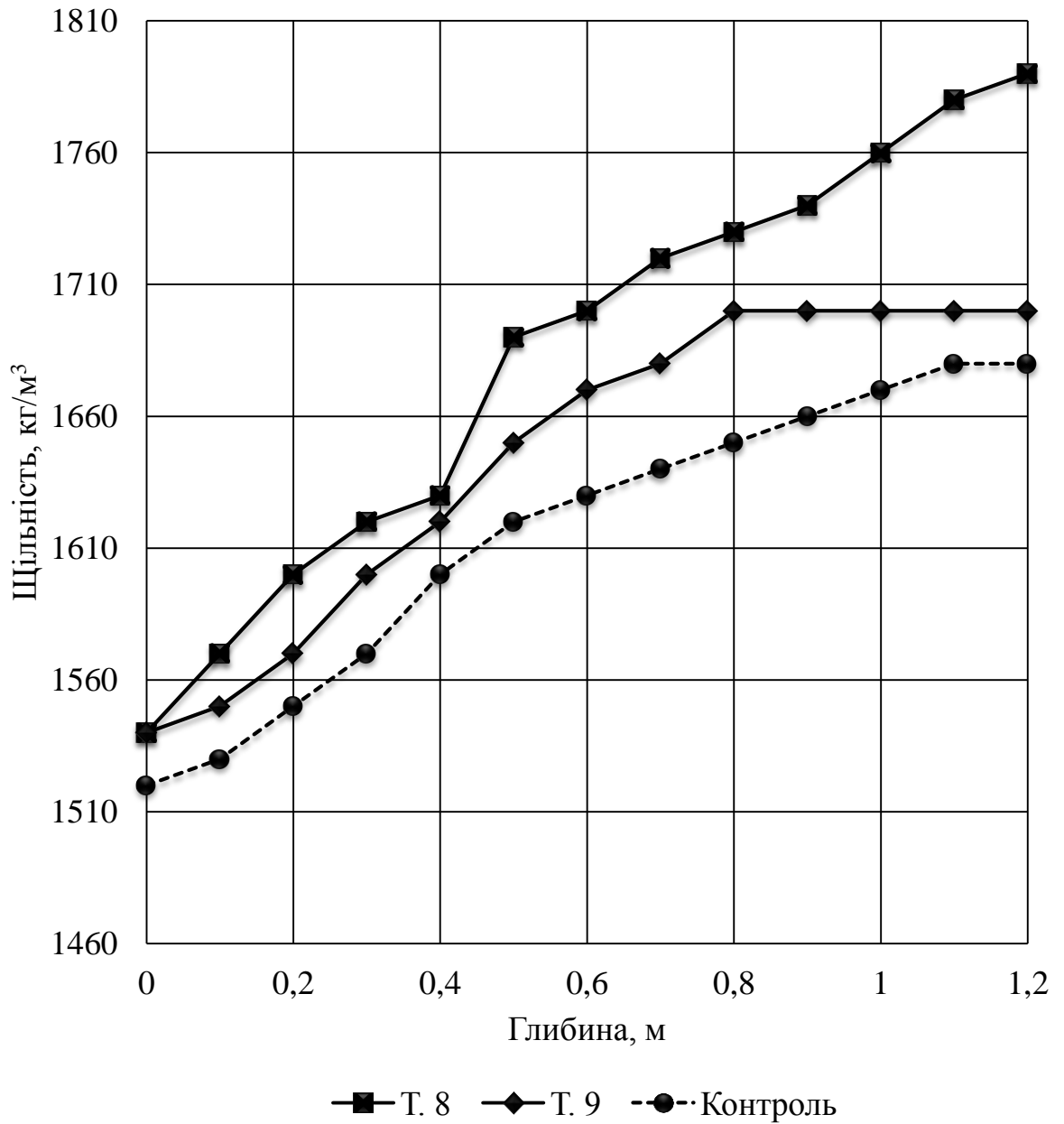


Рисунок 3.3 – Зміна щільності з глибиною на відстані 20 від СЗЗ

Згідно рисунку 3.3 у Т. 9 значення щільності ґрунту близькі до значень щільності контрольних зразків. А саме нормоване значення щільності на відстані 20 м від СЗЗ вже спостерігається у східному напрямку.

Завищене значення щільності поза СЗЗ спостерігається лише у південному напрямку від відвалу. Тому на відстані 30 м відбирались проби Т. 10. Зміна щільності на відстані 30 м від СЗЗ відображені на рисунку 3.4.

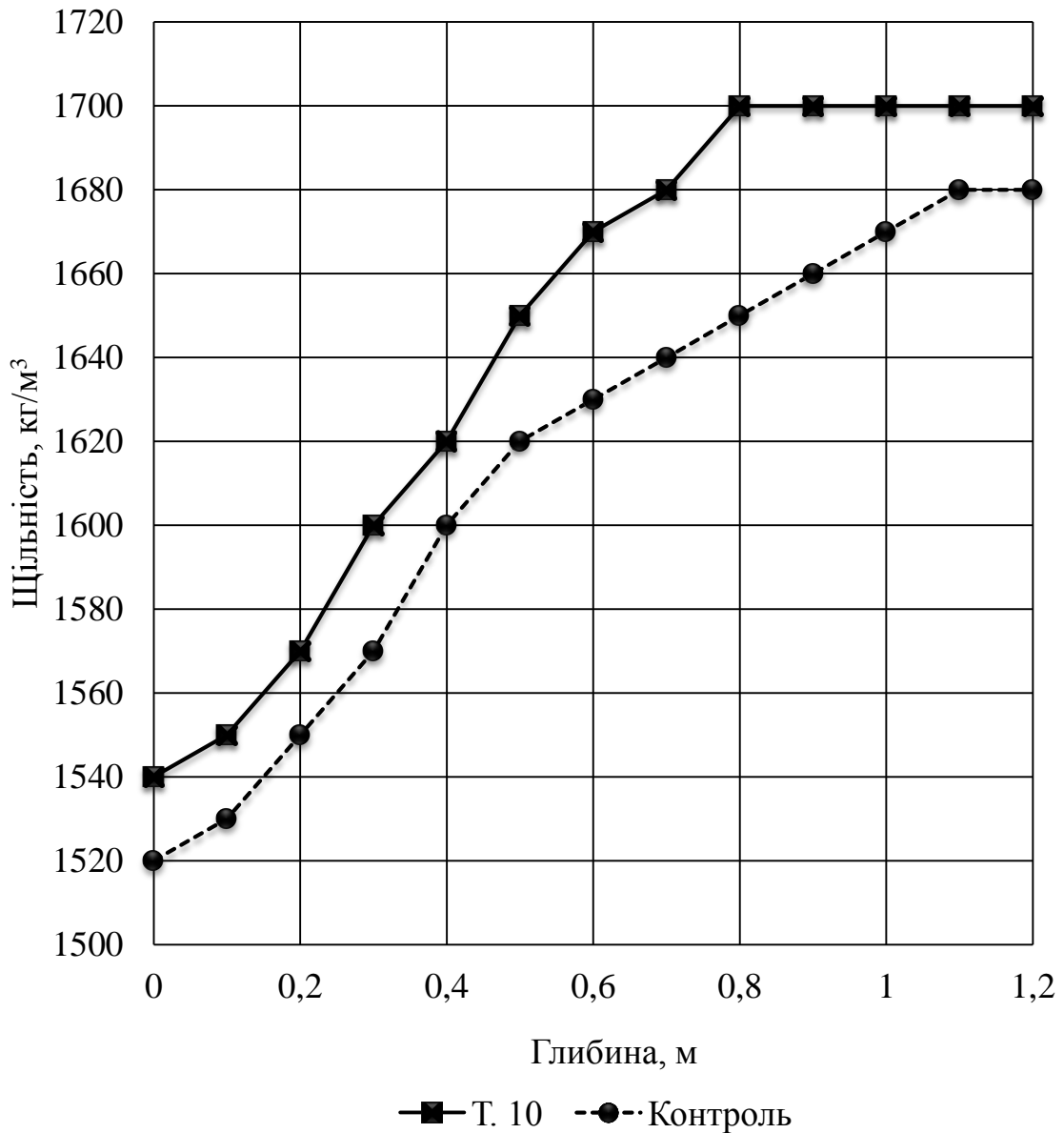


Рисунок 3.4 – Зміна щільності з глибиною на відстані 30 від СЗЗ

Згідно рисунка 3.4 у Т. 10 значення щільності ґрунту близькі до значень щільності контрольних зразків. А саме нормоване значення щільності на відстані 30 м від СЗЗ вже спостерігається у південному напрямку.

З глибиною відбувається збільшення коефіцієнта структурності ґрунту з 0,4–1,0 до 4,0, що підтверджує про значне погіршення структурного стану ґрунту даного району. Відображення чіткої зміни спостерігається на рисунку 3.5.

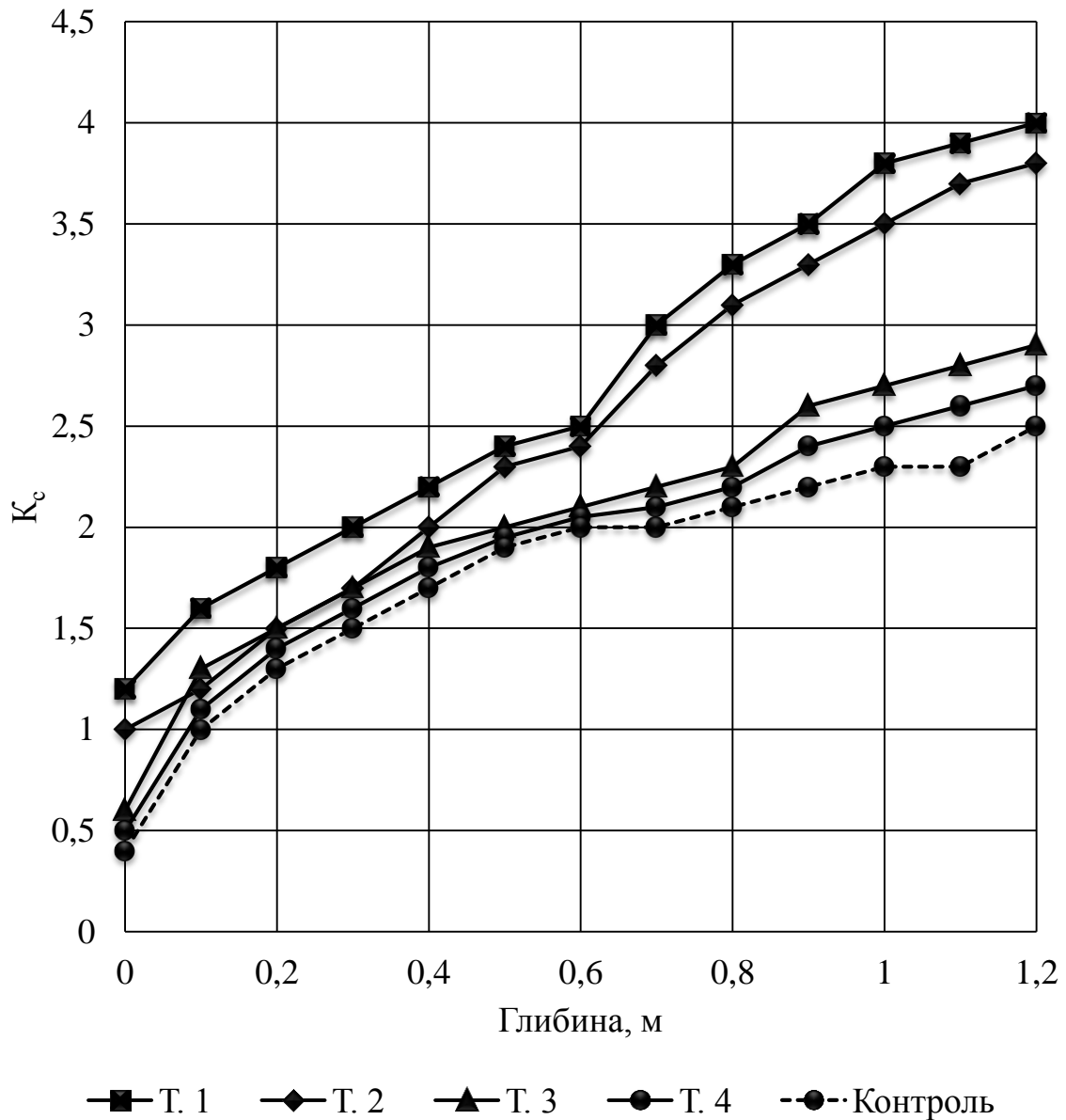


Рисунок 3.5 – Зміна коефіцієнта структурності

Спостерігається чітка залежність погіршення усіх фізичних властивостей у ґрунтах відвалу південному та східному напрямленні. Це пов'язано з розою вітрів, а саме домінуючими південними та східними вітрами [140].

3.2 Зміна основних хімічних властивостей ґрунтів

Зазвичай структура ґрунту руйнується, коли природна рослинність знищується і ґрунти піддаються обробці [134, 141]. Однак забруднений ґрунт піддається практично однакою за інтенсивністю обробці при

сільськогосподарському використанні, то погіршення структурно-агрегатного складу і збільшення щільності ґрунтів, пов'язане з впливом на них наявністю вільної сірчаної кислоти у відході та "кислих опадів", тому кислотно-основні властивості ґрунтів зрушені в бік підкиснення.

Для орного шару сірого ґрунту досліджуваного району показник $pH_{\text{водн}}$ повинен бути на рівні 6,3–6,8, $pH_{\text{сол}} = 6,2–6,5$ [125, 142–144]. Хімічний склад кислотності контрольних зразків приведений в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Хімічний склад кислотності контрольних зразків

Глибина, м	pH	
	водневий	сольовий
0	6,3	6,0
0,1	6,4	6,1
0,2	6,5	6,1
0,3	6,8	6,2
0,4	6,9	6,2
0,5	7	6,3
0,6	7	6,3
0,7	7	6,4
0,8	7,1	6,4
0,9	7,1	6,5
1	7,1	6,7
1,1	7,1	6,8
1,2	7,1	7

Фактичні значення кислотності значно знижені. Кислотність по ґрунтовому профілю повинна зменшуватись і наближатись до лужного середовища. Такі процеси спостерігаються в ґрунтах контрольних зразків. В досліджуваних ґрунтах максимальна кислотність спостерігається на глибині 0,6 м. Відбувається процес накопичення кислоти в ілювіальному горизонті, який розміщений на межі порід, що піддані процесу оглеєння і є більш важкими за гранулометричним складом.

На базі даних про кислотність ґрунтів побудовані рисунки 3.6–3.7, які відображують динаміку розподілу кислоти по профілю ґрунту та напрямку світу з урахуванням глибини взяття проби.

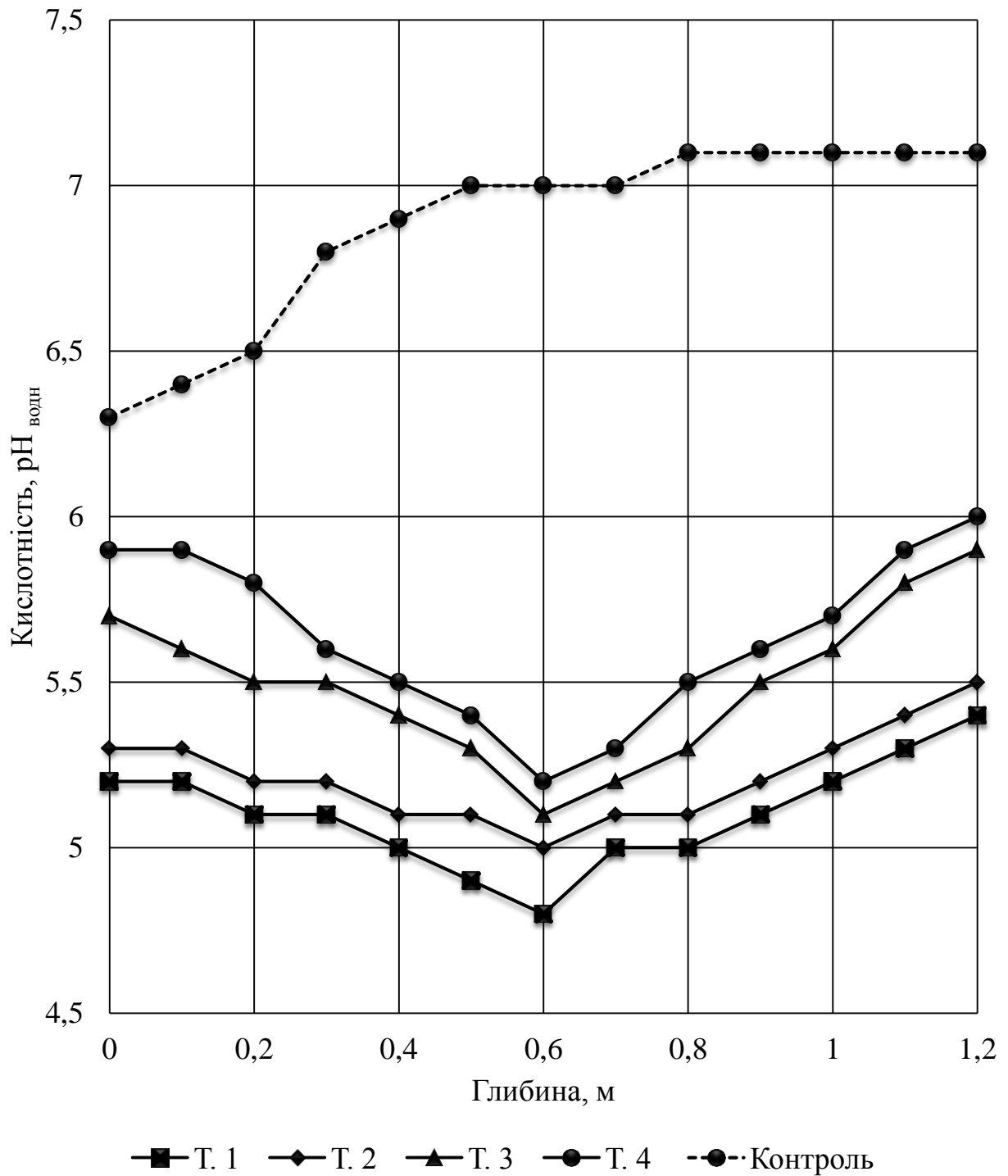


Рисунок 3.6 – Зміна водневого показника кислотності з глибиною

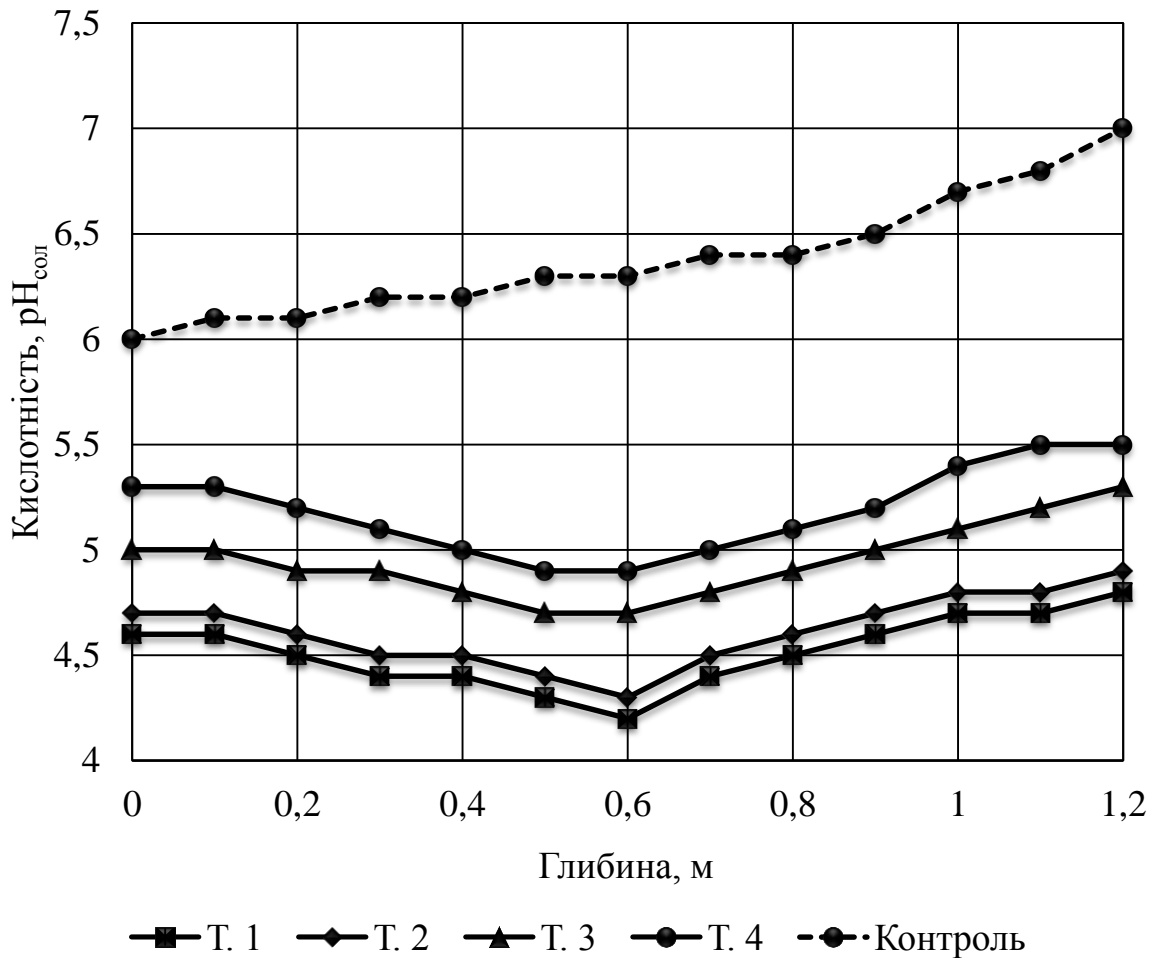


Рисунок 3.7 – Зміна сольового показника кислотності з глибиною

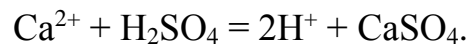
За результатами досліджень можна зробити висновок, що кислотність ґрунту збільшується. Ілювіальні горизонти сірих ґрунтів не виступають відповідним бар'єром на шляху потоку сірчаної кислоти, як це відбувається в контрольних зразках. У цих горизонтах накопичується її найбільша кількість.

У верхніх гумусових горизонтах ґрунтів і підстилці з'являються значення кислотності близькі до норми (Т. 3 та Т. 4). Однак зазнають максимального техногенного впливу ґрунти в Т. 1 та Т. 2. З метою знаходження значень близьких до контрольних зразків, проводилось дослідження кислотності в Т. 5–Т. 7. Однак на відстані 10 м від СЗЗ у Т. 5–Т. 6 ще спостерігаються завищені показники кислотності ($pH_{\text{водн}}$ 5,3–5,9, $pH_{\text{сол}}$ 5,3–5,7), а в Т. 7 кислотність досягла нормованого значення ($pH_{\text{водн}}$ 6,1, $pH_{\text{сол}}$ 6,0). Досліджувались також зразки ґрунту в Т. 8–Т. 9. В цих місцях відбору проб нормованого значення кислотність досягла на відстані 20–30 м від СЗЗ відповідно.

Одним з яскравих проявів, які виявляються при збільшенні кислотності ґрунтів і забруднення їх фторидами в лабораторних умовах, є збіднення ґрунтового поглинаючого комплексу обмінними основами [122].

У природних умовах чисте звільнення основ з обмінної форми відбувається в ґрунті насамперед в результаті обміну з водневими іонами. Іони водню можуть бути отримані в різних кількостях із зовнішніх джерел або в результаті відбуваються в ґрунті процесів [109, 145].

Ґрунти глинистого механічного складу, що містять підвищену кількість гумусу і обмінного кальцію, мають досить високу опірність (буферність) процесам підкиснення [147, 146]. При цьому виникає реакція типу:



Саме реакції такого типу в ґрунтах ведуть до втрати ними кальцію, магнію, калію, натрію і до розвитку кислотності в ґрунтах [110, 138].

Згідно з літературними даними [125, 142–144] і результатами проведеного аналізу контрольних зразків ґрунтів, в орному шарі сірого ґрунту Ca^{2+} міститься 27,0 мг-екв., Mg^{2+} – 6,5 мг-екв. (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Хімічний склад поглинених основ контрольних зразків

Глибина, м	Поглинені основи		
	Ca^{2+} , мг-екв.	Mg^{2+} , мг-екв.	Сума, мг-екв.
0,1	21,4	4,9	26,3
0,2	22,0	5,3	27,3
0,3	22,9	5,7	28,6
0,4	23,8	6,1	29,9
0,5	24,5	6,1	30,6
0,6	26,1	6,0	32,3
0,7	26,0	5,8	32,1
0,8	25,3	5,2	30,5
0,9	23,9	5,0	28,9
1	23,0	4,8	27,8
1,1	22,3	4,3	26,6
1,2	22,0	4,0	26,0

Кількість основ починаючи з глибини 0,1 м до 0,7 м поступово збільшуючись, але близько до материнської породи зменшується. Така залежність чітко спостерігається на рисунках 3.8–3.9.

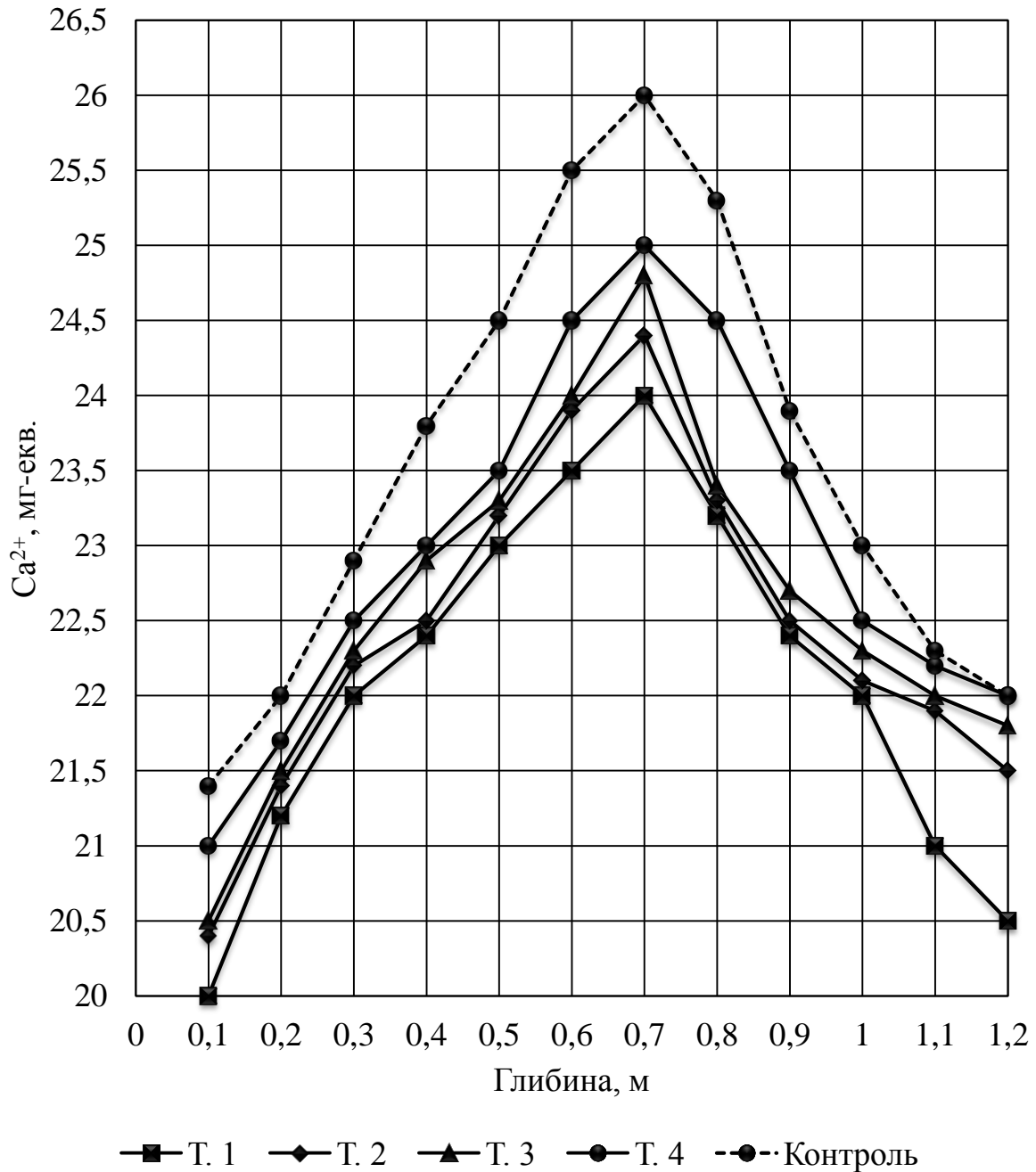


Рисунок 3.8 – Зміна обмінних основ з глибиною

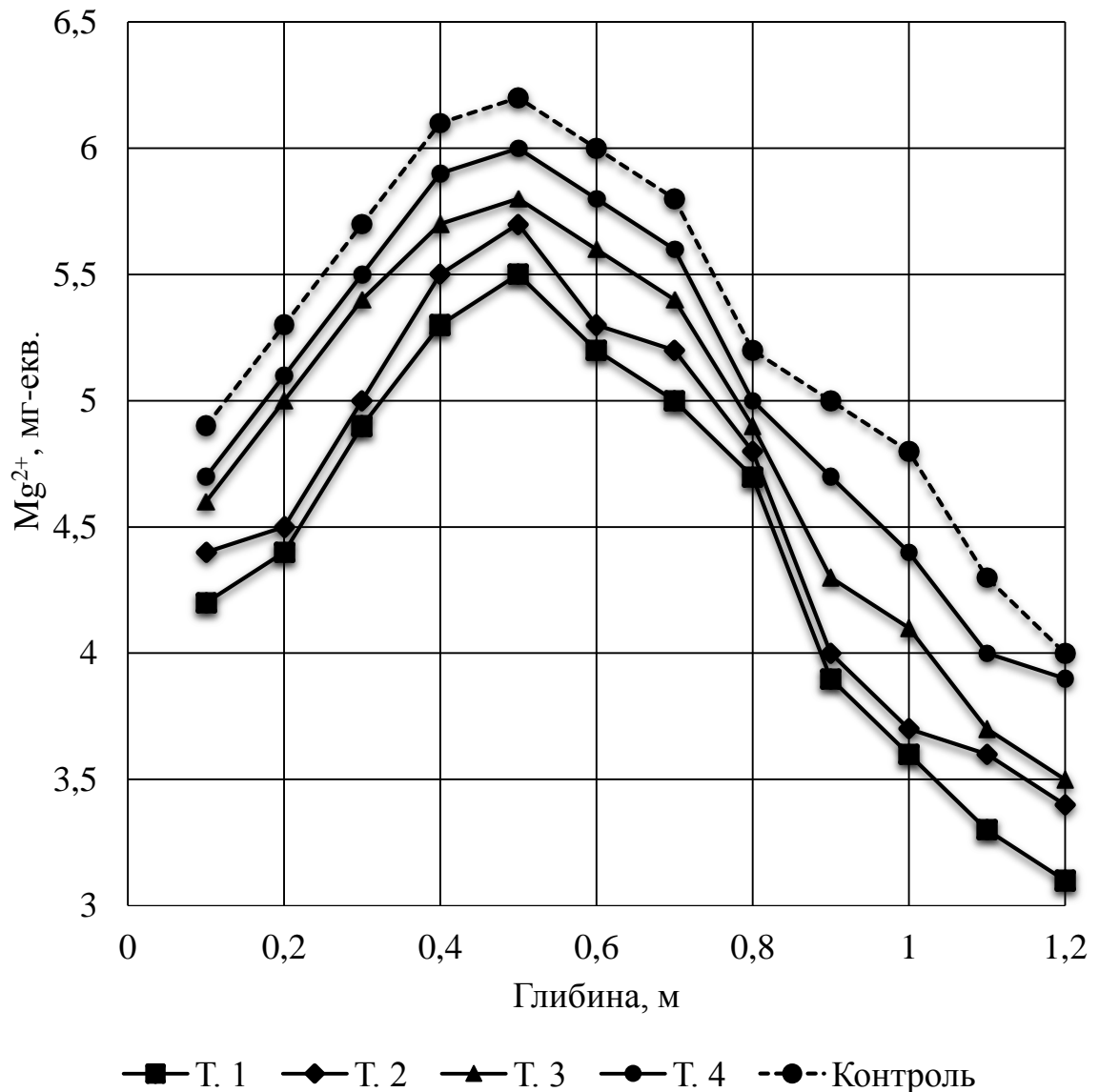


Рисунок 3.9 – Зміна обмінних основ з глибиною

У сірих ґрунтах у відібраних пробах Т. 1 та Т. 2 вміст кальцію та магнію значно нижче норми. В той час як на інших місцях їх вміст наближується до норми (Т. 3 та Т. 4) Така відмінність можлива у зв'язку з інтенсивними кислотними опадами в даному напрямку.

Однак на відстані 10 м від С33 в Т. 2 вміст кальцію та магнію досягло нормованого значення і становить відповідно 25,5 та 6,0 мг-екв. відповідно. Близькі значення вмісту кальцію та магнію до контрольних значень у Т. 1 з'явилося на відстані 20 м від С33 (25,8 та 6,2 мг-екв. відповідно).

Невелика кількість обмінних підстав в сірих ґрунтах пояснюється їх сильною еродованістю, при частковій або повній відсутності в більшості

випадків гумусово-елювіальний горизонту (He), і тим, що дані ґрунту в основному мають більш легкий механічний склад (супіщаний) в порівнянні з ґрунтами лісів (середньо-суглинний). А повторні, регулярні кислотні опади при промивній режимі ведуть до помітного підкиснення цих ґрунтів і до зменшення в них обмінних підстав [139]. Найбільша кількість кальцію і магнію зафіксовано в ґрунтах лугів, розташованих по дну балок або практично не схильних до ерозії плакорні ділянках, які займають невеликі площі.

Зменшення кількості обмінних основ (Ca^{2+} і Mg^{2+}) у зоні інтенсивного забруднення (до 0,6–0,7 м глибиною) пояснюється збільшенням тут кількості "кислих опадів", в зв'язку з чим в ґрунтового розчині відбувається зростання концентрації іонів водню і обмін їх на іони кальцію і магнію поглинає комплексу ґрунту. Надалі з ґрунтового розчину верхніх горизонтів (0,1–0,5 м) ґрунту дані обмінні підстави або вимиваються або використовуються рослинами. Внаслідок цього їх кількість знижується.

Залежно від рівня кислотності ґрунтів змінюється і величина суми поглинених підстав від 11,6 до 34,3 мг-екв. ґрунту. Зв'язок між ними позитивний: $r = 0,98$, $P - 0,01$.

Проведені фізико-хімічні аналізи ґрунтів свідчать про те, що в ґрунтах ділянок, які перебувають у зоні техногенного забруднення, відбулися глибокі зміни їх фізико-хімічних властивостей в порівнянні з контрольними. Наявність значної кількості кислоти та замалого об'єму поглинених основ свідчить про мертвий стан ґрунту в районі відвалу залізного купоросу. Такий ґрунт не може використовуватись у сільськогосподарському призначенні [146, 148].

3.3 Дослідження явища водопроникності ґрунтів

Головною екологічною проблемою сьогодення є складування промислових ТВ на відкритих територіях, внаслідок чого відбувається забруднення НС. Небезпека в складуванні залізного купоросу полягає в тому, що до його складу входить вільна сірчана кислота, кількість якої складає 24 %. Вільна сірчана

кислота в даному випадку є забруднювачем родючого шару ґрунту, що також унеможлиблює діагностування накопичення її у нижніх шарах ґрунтових екосистем, що в кінцевому результаті спричиняє повільне забруднення басейнів підземних вод, які можуть знаходитися на досить незначній глибині від поверхні ґрунтів (від 3 до 30 м).

Розподіл кислих розчинів залізного купоросу, що проникають у глибину ґрунтів, залежить від багатьох факторів, в першу чергу, від кліматичних умов розташування ґрунтів, фізико-хімічних властивостей ґрунтів, характеру та джерел їх надходження до екосистем, хімічного та гранулометричного складу ґрунтоутворюючих порід [136, 140].

Інфільтрація кислих розчинів проходить за рахунок випадання атмосферних опадів та танення снігового покриву. Процес інфільтрації відбувається періодично в залежності від сприятливих метеорологічних умов у певні проміжки часу. Цей процес відбувається до певної глибини, оскільки потік води з поверхні поглинається на своєму шляху частинками ґрунтових екосистем або попадає у потік ґрунтових вод, що визначає глибину його проникнення.

Дослідження інфільтрації розчинів сірчаної кислоти проводили на прикладі сірого ґрунту, оскільки цей тип домінує в районі відвалу залізного купоросу. Проникнення кислих розчинів залізного купоросу до ґрунтового середовища відбувається за допомогою інфільтрації. Знаходження кислотності ґрунту визначали згідно з пунктом 2.2. Результати лабораторних досліджень яскраво відображені на рисунках 3.4–3.7 у п. 3.2.

Для більш детального описання забруднення ґрунтів кислими розчинами залізного купоросу, утвореними внаслідок розчинення деякої маси залізного купоросу атмосферними опадами, необхідно створити модель локального техногенного забруднення.

Водопроникність ґрунтів найтісніше пов'язана з їх фізичними властивостями, в першу чергу, з щільністю, яка визначає розмір ґрунтових пор і впливає на швидкість просочування води через ґрунт. Швидкість інфільтрації характеризується коефіцієнтом фільтрації, який знаходили спочатку для ґрунтів

контрольних зразків, відібраних в природних умовах с. Могриця. Для орного шару сірого ґрунту досліджуваного району коефіцієнт фільтрації варіюється від 0,85 мкм/с до 0,9 мкм/с залежно від щільності ґрунту [23, 150].

У таблиці 3.3 наведено коефіцієнт фільтрації для контрольних зразків визначений згідно з пунктом 2.2.

Таблиця 3.3 – Коефіцієнт фільтрації для сірого ґрунту с. Могриця

№	Глибина, м	Щільність, кг/м ³	Коефіцієнт фільтрації, мкм/с
1	0	1520	1,1
2	0,1	1530	1,06
3	0,2	1550	0,95
4	0,3	1570	0,92
5	0,4	1600	0,9
6	0,5	1620	0,89
7	0,6	1630	0,87
8	0,7	1640	0,86
9	0,8	1650	0,85
10	0,9	1660	0,82
11	1	1670	0,79
12	1,1	1680	0,75
13	1,2	1680	0,75

Між коефіцієнтом фільтрації та щільністю ґрунту існує обернений зв'язок. Відображення залежності коефіцієнта фільтрації від щільності з глибиною контрольних зразків зображено на рисунку 3.10.

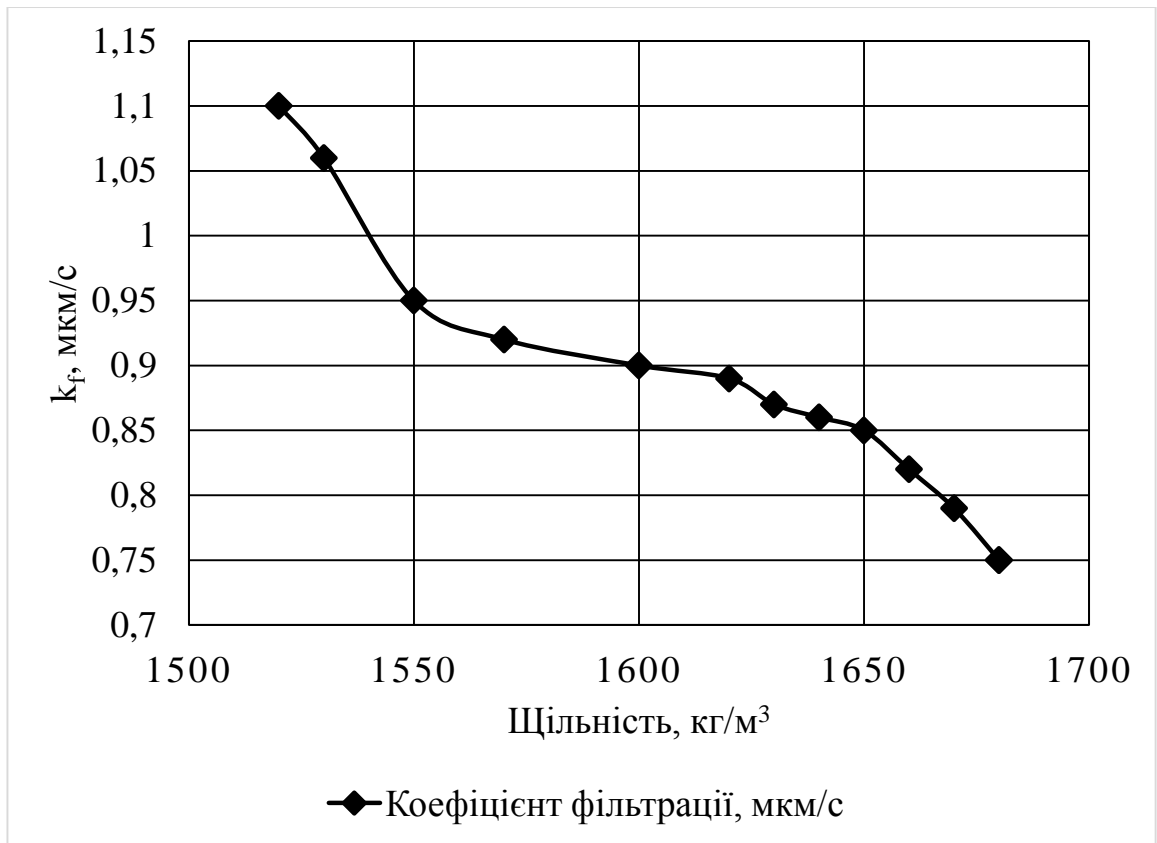


Рисунок 3.10 – Залежність коефіцієнта фільтрації від щільності ґрунту контрольних зразків

Як видно з рисунку 3.10 щільність контрольних зразків зростає з 1520 кг/м³ до 1680 кг/м³, в свою чергу, коефіцієнт фільтрації ґрунту відповідно знижується з 1,1 мкм/с до 0,75 мкм/с. Зв'язок між двома показниками існує і є зворотним. Знайдені показники контрольних зразків не суттєво відрізняються від показників, взятих з літературних джерел [23, 150]. Розбіжність між значеннями для щільності знаходиться в інтервалі 0,02–0,03 кг/м³, а для коефіцієнта фільтрації 0,1–0,2 мкм/с. Похибка відносно має не велике значення, тому показники контрольних зразків можна використовувати в якості еталону.

Експериментально були знайдені коефіцієнти фільтрації ґрунтів для кожного місця відбору відвалу залізного купоросу, які порівнювалися з показниками контрольних зразків. Для більш чіткого уявлення зміни коефіцієнтів фільтрації з глибиною були побудовані на рисунку 3.11.

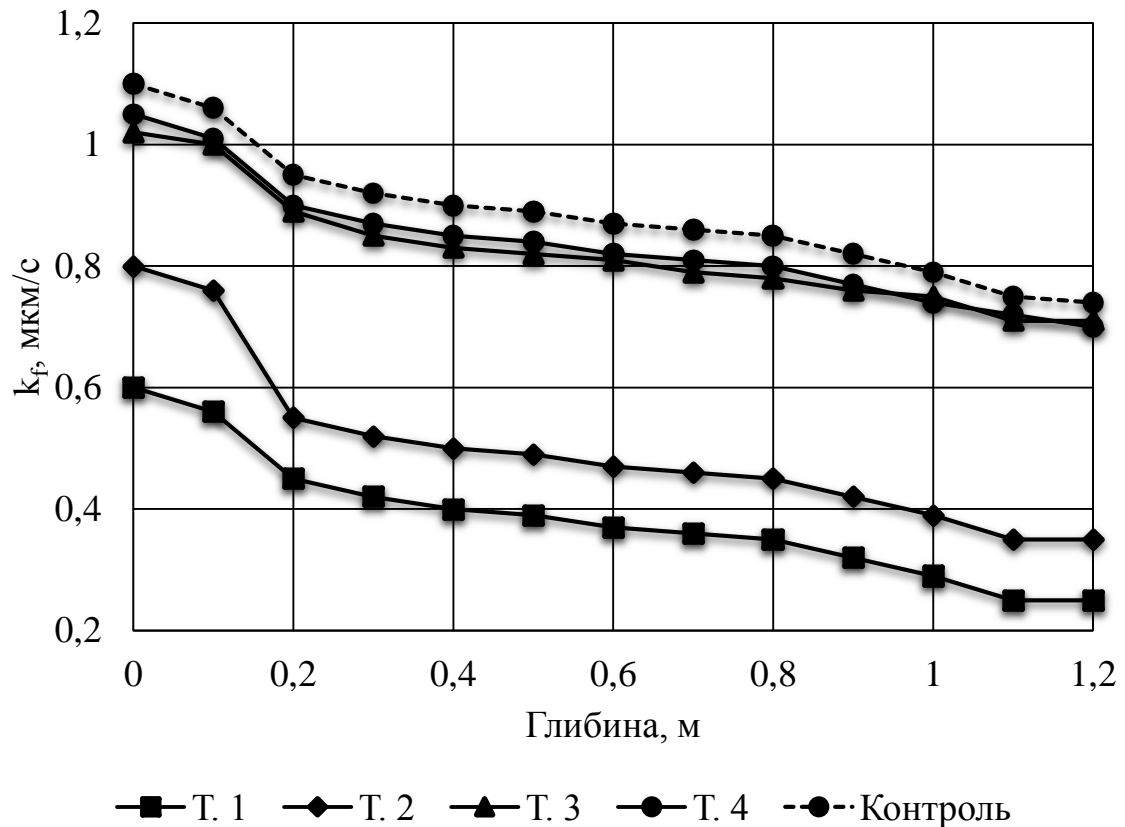


Рисунок 3.11 – Зміна коефіцієнтів фільтрації з глибиною в Т. 1, Т. 2, Т. 3, Т. 4

На рисунку 3.11 зображені зміни основних фізичних показників водопроникності. Спостерігаються чіткі зміни показників коефіцієнту фільтрації. У Т. 1 ґрунт ущільнився з $0,4 \text{ кг/м}^3$ до $2,7 \text{ кг/м}^3$, а коефіцієнт фільтрації знизився з $0,4 \text{ мкм/с}$ до $0,3 \text{ мкм/с}$. У Т. 2 фізичні зміни ґрунту відбуваються за таким же принципом, як і в Т. 1. При збільшенні щільності ґрунту з $0,3 \text{ кг/м}^3$ до $2,2 \text{ кг/м}^3$, а коефіцієнт фільтрації знизився на $0,5 \text{ мкм/с}$ на всій ділянці відбору проб ґрунту.

Зміна коефіцієнтів фільтрації ґрунтів у Т. 4 та Т. 3 відбору проб на діючому відвалі залізного купоросу, що відображено на рисунку 3.11, простежуються помітні зміни в порівнянні з показниками контрольних зразків. Щільність ґрунту змінюється з $0,2 \text{ кг/м}^3$ до $2,2 \text{ кг/м}^3$ в Т. 4 та Т. 3 одночасно. Рівномірно знизився і коефіцієнт фільтрації з глибиною на $0,05 \text{ мкм/с}$ у Т. 4 та на $0,04 \text{ мкм/с}$ у Т. 3.

Однак на відстані 10 м від СЗЗ у Т. 5–Т. 6 ще спостерігаються занижені значення коефіцієнтів фільтрації ($0,7\text{--}0,8 \text{ мкм/с}$), а в Т. 7 досягло нормованого значення ($1,0$). Досліджувались також ґрунти в Т. 8–Т. 9. В цих місцях відбору

проб нормованого значення коефіцієнт фільтрації досяг на відстані 20–30 м від СЗЗ 0,9–1,0 мкм/с відповідно.

Проведені дослідження підтверджують, що у східному та південному напрямках в порівнянні із західним і північним відбуваються суттєві порушення основних показників водопроникності ґрунту. Чітка залежність у східному та південному напрямках спостерігається, як зазначалося вище, через сприятливі метеорологічні умови. Через домінуючі південні і східні вітри до ґрунту потрапляє достатня кількість кислих розчинів залізного купоросу. Накопичення такого роду забруднювача в ґрунтовому середовищі приводить до зниження коефіцієнту фільтрації, внаслідок чого ґрунт стає ущільненим і перетворюється на глибу. Такий ґрунт мертвий і перестає цікавити людину у сільському господарстві.

На відміну від щільності і коефіцієнта фільтрації велику роль у вивченні явища водопроникності ґрунту відіграють *коефіцієнт* та *щільність дифузії*.

Коефіцієнт дифузії було розраховано за допомогою рівняння (3.1):

$$q = -D \cdot \frac{dc}{dn} \rightarrow D = -q \frac{dn}{dc}, \quad (3.1)$$

де q – щільність дифузного потоку, кг/м², $q = \frac{G}{F \cdot t}$;

G – вага речовини, кг;

F – площа поверхні, м²;

t – час проходження речовини, с;

D – коефіцієнт дифузії, м²/с;

n – похідна по нормалі (товща ґрунту), м;

C – концентрація (водна кислотність ґрунту).

Дослідним шляхом було визначено щільність дифузії для сірого ґрунту, яка дорівнює $1,63 \cdot 10^{-10}$ кг/м². Підставляючи цю величину до рівняння (3.1), отримали коефіцієнт дифузії, що становить $1,51 \cdot 10^{-8}$ м²/с.

Проведене дослідження явища водопроникності ґрунту та отримання її основних показників дозволяє побудувати ефективну модель накопичення та розповсюдження кислих розчинів залізного купоросу на різну глибину до ґрунтового середовища.

Висновки по розділу 3

1. Встановлено, що з глибиною ґрунту змінились основні фізичні показники:
 - щільність ґрунту збільшилась з 1500–1600 до 1950 кг/м³;
 - коефіцієнт структурності ґрунту збільшився з 0,4–1,0 до 4,0;
2. Встановлено, що з глибиною кислотність ґрунтового середовища збільшилась. В досліджуваних ґрунтах максимальна кислотність спостерігалась на глибині 60 см. Відбувається процес накопичення кислих розчинів залізного купоросу в ілювіальному горизонті, який розміщений на межі порід, що піддані процесу оглеєння і є більш важкими за гранулометричним складом.
3. Знайдено чітку залежність погіршення усіх властивостей у ґрунтах району відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумхімпром» у південному та східному напрямленні, що пов'язано з домінуючими південними та східними вітрами.
4. Встановлені залежності коефіцієнта фільтрації від щільності ґрунту: із збільшенням щільності(з глибиною) коефіцієнт фільтрації знижувався.
5. На основі експериментальних досліджень розраховані такі показники, як коефіцієнт дифузії ($1,51 \cdot 10^{-8}$ м²/с) та величина щільності дифузійного потоку ($1,63 \cdot 10^{-10}$ кг/м²).

РОЗДІЛ 4
МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ
ҐРУНТІВ КИСЛИМИ РОЗЧИНАМИ РАЙОНУ ВІДВАЛУ ЗАЛІЗНОГО
КУПОРОСУ ПАТ «СУМИХІМПРОМ»

Не дивлячись на велику кількість накопичених відходів, що мають залишкову сірчану кислоту, на сьогодні практично відсутні методи оцінки забруднення ними НС та моделювання процесів просочування. На жаль, відсутня інформація про взаємозв'язок кислих розчинів залізного купоросу з екосистемами.

Вченими на теперішній час вивчені гідродинамічні моделі просочування, які характеризуються рухом рідини в порожньому середовищі за теорією фільтрації [149, 150] та шкода кислих розчинів залізного купоросу для живих організмів. Невивченими залишились механізми просочування кислих розчинів залізного купоросу у ґрунтових екосистемах.

Для наукового обґрунтування та адекватного числового дослідження закономірностей розповсюдження в ґрунтових екосистемах розчинених речовин доцільно використовувати методи математичного моделювання. При широкому діапазоні просторово-часових масштабів, гідрологічних та кліматичних факторів ці методи не втрачають свою достовірність. Найперспективнішим способом вирішення цієї проблеми є:

- проведення математичних розрахунків;
- побудова ефективної математичної моделі акумулювання кислих розчинів залізного купоросу на різних глибинах ґрунту до материнської породи;
- фільтраційні процеси у ґрунтовому середовищі, що встановлюють функціональну залежність підкиснення в ґрунті від просторових координат і часу.

4.1 Фізико-математична модель процесу просочування кислих розчинів залізного купоросу до ґрунту

Під концентрацією розуміють поняття розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину. В даному випадку вода, що містить певну кількість кислих розчинів залізного купоросу, заповнює порожнє середовище, при цьому концентрація в ньому може змінюватися як за протяжністю, так і в часі. В цьому випадку множина концентрацій протягом часу має вигляд поля концентрації.

Аналітичне поле концентрації описується функціональною залежністю (4.1):

$$C = f(x, y, z, t), \quad (4.1)$$

де C – концентрація кислих розчинів залізного купоросу (кислотність, мг-екв.);

x, y, z – просторові координати;

t – час, с

З функції (4.1) спостерігається, що аналітичне поле концентрації має вигляд нестационарного. Стационарне аналітичне поле концентрації є тільки функцією координат і має вигляд:

$$C = f(x, y, z), \text{ або } \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (4.2)$$

Ізоконцентраційною називають поверхню, яка проходить через точки з однакою концентрацією. На площині розподіл концентрації має вигляд ізоконцентраційної лінії.

Зміна концентрації при переході від однієї ізоконцентраційної поверхні до іншої характеризується похідною по нормалі до поверхонь, а вектор, спрямований у бік зростання концентрації, служить градієнтом концентрації, та чисельно це дорівнює модулю значенню функції (4.2)

Тоді дифузійний потік q можна розглядати як швидкість проходження речовини. Тобто існує певна кількість речовини, що проходить через

ізоконцентраційну поверхню за одиницю часу. Якщо віднести його до одиниці площі ізоконцентраційної поверхні, то отримаємо щільність дифузійного потоку. Аналітично це має вигляд (4.3):

$$q = \frac{dG}{Fdt}, \quad (4.3)$$

де G – вага речовини, що дифундується, кг;

F – площа ізоконцентраційної поверхні, m^2 ;

t – час, с.

Відповідно до закону Фіка, потік речовини описується співвідношенням (4.4):

$$q = -D \cdot \frac{dc}{dn}, \quad (4.4)$$

де n – похідна по нормалі (товща ґрунту), м;

D – коефіцієнт дифузії, m^2/c ;

C – концентрація (водна кислотність ґрунту).

Знак « \rightarrow » вказує на те, що потік спрямований у бік зменшення концентрації.

Щільність дифузійного потоку прямо пропорційна градієнту концентрації

Ґрунти можуть бути нейтральні до дифузії. Об'єктом дослідження повинно бути неоднорідне середовище, яке складається як мінімум з двох компонентів (порожнє середовище і рідина, яка його заповнює). Кожен компонент бере активну участь у дифузійному процесі. Якщо середовище статистично однорідне, то математична модель переміщення кислих розчинів залізного купоросу можна описати наступним рівнянням (4.5):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (4.5)$$

де v – швидкість руху, м/с;

x – вертикальна координата;

D – коефіцієнт дифузії, м/с².

Згідно з рівнянням (4.5) коефіцієнт дифузії та швидкість руху мають емпіричний характер та їх значення неоднозначно враховують ряд особливостей переносу в сорбційному середовищі.

Для розв'язання рівняння (4.5) необхідно його доповнити крайовими та початковими умовами, у випадку коли поле нестационарне і крайовими, якщо воно стаціонарне. Граничні умови відображують ситуацію на межі, де відбувається інфільтрація, а початкові – в середині області до початку протікання процесу інфільтрації.

У початковому концентраційному стані середовища відображена вся його попередня концентраційна ситуація і для подальшої зміни концентрацій байдуже, яким чином утворилось дане концентраційне поле.

Розглянемо рівняння (4.5) без конвективного члену. Тоді рівняння (4.5) матиме наступний вигляд:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.6)$$

Знайдемо розв'язок рівняння (4.6). Задаємо наступні крайові умови:

1. $C(x, t) = c_0$ при $t = 0$ (початкова умова, початкова концентрація в ґрунті);
2. $C(x, t) = c_1$ при $x = 0$ (крайова умова, концентрація на поверхні).

З урахуванням вказаних умов та згідно з [151] розв'язок рівняння (4.6) матиме вигляд (4.7):

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \int_0^\infty \left\{ \exp \left[-\frac{(x-\varepsilon)^2}{4 \cdot D \cdot t} \right] - \exp \left[-\frac{(x+\varepsilon)^2}{4 \cdot D \cdot t} \right] \right\} \cdot c_1 d(\varepsilon) + \frac{x}{2\sqrt{\pi \cdot D}} \int_0^t \exp \left[-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot (t-\tau)} \right] \frac{c_1(\tau) d\tau}{(t-\tau)^{\frac{3}{2}}}, \quad (4.7)$$

де ε – відстань від нульового рівня, м;

τ – масштабований час,

c_1 – концентрація кислих розчинів залізного купоросу на поверхні ґрунту, мг-екв.

За отриманими лабораторними даними, початкова кислотність H_r , яка надходить до ґрунтового середовища, складає $c_1 = 1,68$ мг-екв., коефіцієнт дифузії $D = 1,51 \cdot 10^{-8}$ м²/с, а початкову концентрацію в ґрунті приймемо $c_0 = 0$. За допомогою пакету Mathematica 8, отримаємо розв'язок рівняння (4.5) без конвективного члену:

$$C(x, t) = \frac{1,68 \cdot x}{2\sqrt{\pi \cdot D}} \int_0^t \frac{e^{-\frac{x^2}{4D \cdot (t-\tau)}}}{(t-\tau)^{\frac{3}{2}}} d\tau = 0,4326 \left(3,883 - 3,883 \operatorname{Erf} \left[\frac{0,4564x}{\sqrt{t}} \right] + 0,1326 \right), \quad (4.8)$$

$$\text{де } \operatorname{Erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

Результати досліджень розв'язання рівняння (4.8), що отримані за допомогою пакету Mathematica 8, представлені на рисунках 4.1 та 4.2.

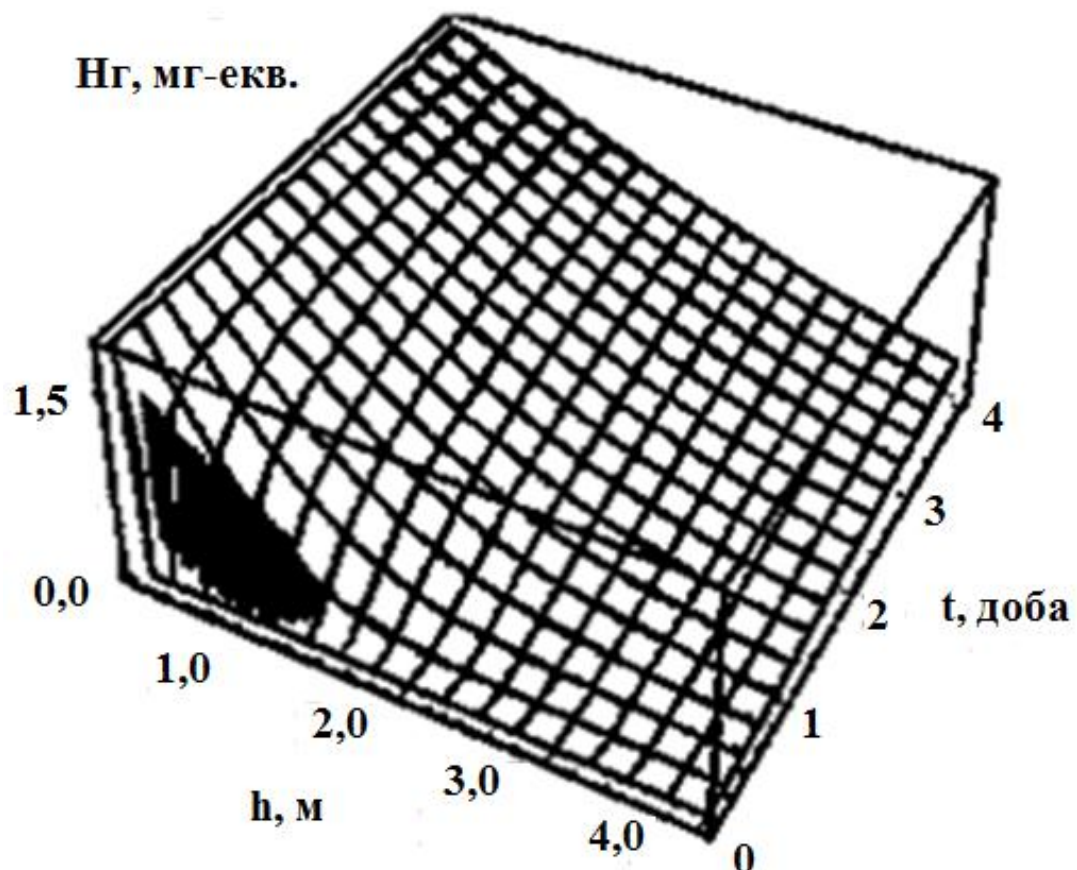


Рисунок 4.1 – Розподіл гідролітичної кислотності в 3D-проекції

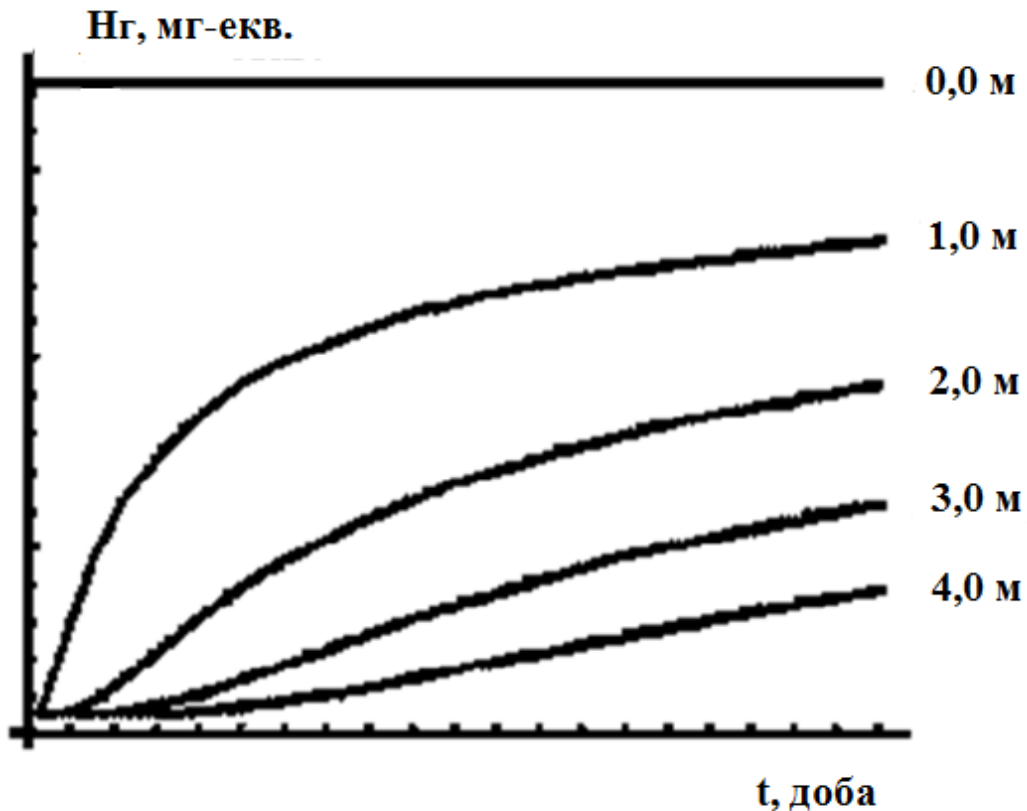


Рисунок 4.2 – Розподіл гідролітичної кислотності вглиб ґрунту

Знайдемо розв’язок рівняння (4.5) з урахуванням конвективного члену. Задаємо крайові умови, що і були. Тоді розв’язок рівняння матиме наступний вигляд:

$$C(x, t) = \int_0^{\infty} c_0 G(x, \varepsilon, t) d\varepsilon + D \int_0^t c_1 \Delta(x, t - \tau) d\tau, \quad (4.9)$$

$$\text{де } G(x, \varepsilon, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left[\frac{\vartheta(\varepsilon - x)}{2 \cdot D} - \frac{\vartheta^2 \cdot t}{4 \cdot D}\right] \cdot \left[\exp\left(-\frac{(x - \varepsilon)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) - \exp\left(-\frac{(x + \varepsilon)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right)\right] -$$

функція Гріна.

$$\Delta(x, t) = D \int_0^t c_1 \Delta(x, t - \tau) d\tau \quad (4.10)$$

Результати досліджень розв’язання рівняння (4.10), що отримані в системі Mathematica 8, представлені на рисунках 4.3 та 4.4.

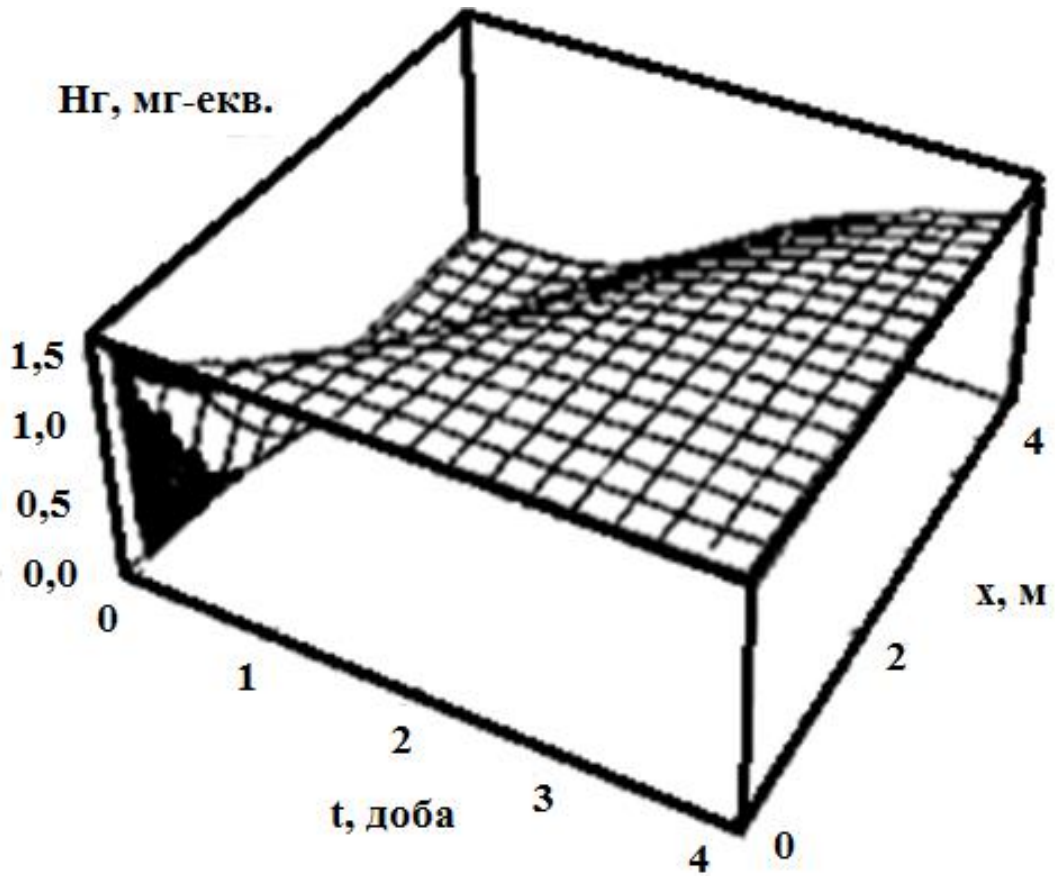


Рисунок 4.3 – Розподіл кислотності в 3D-проекції

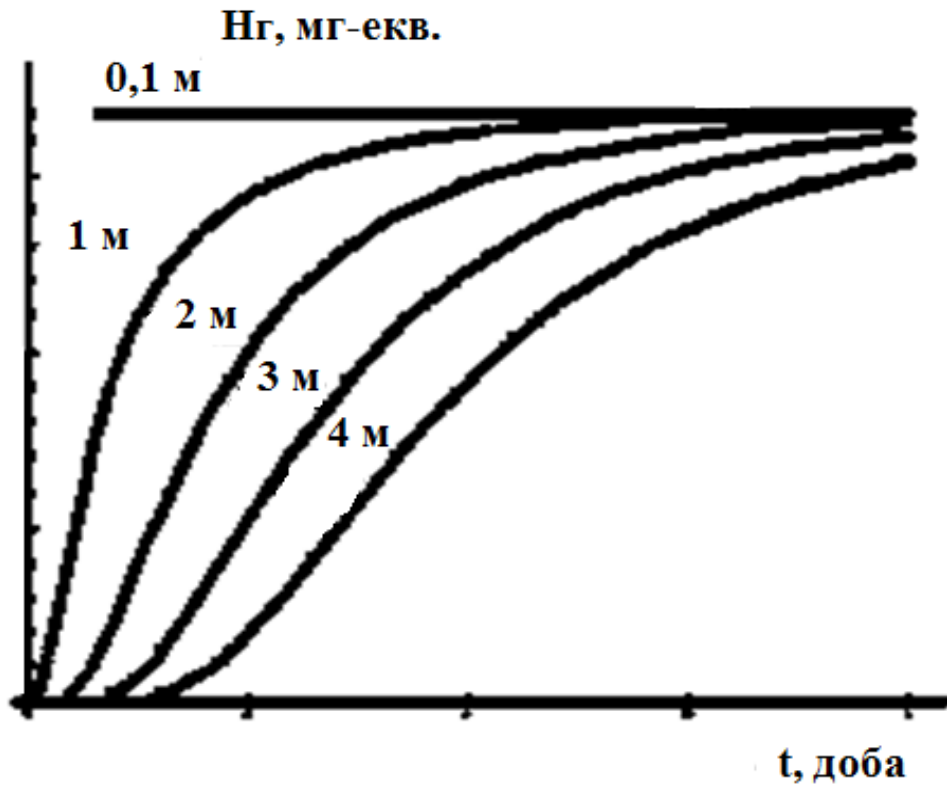


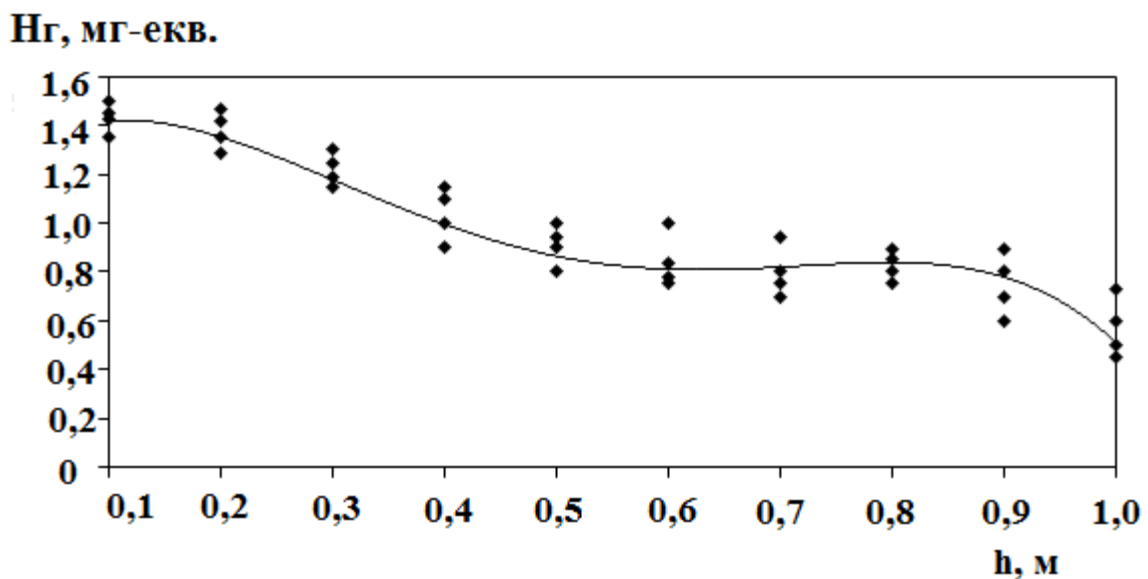
Рисунок 4.4 – Розподіл кислотності вглиб ґрунту

На початковій стадії у сухому ґрунті практично відсутній рух вологи. При цьому має сенс використовувати рівняння (4.6). Однак, при наявності незначної конвекції відбувається збільшення закисненості ґрунту. Закисненість ґрунту відбувається швидше і спостерігається її вирівнювання на різних глибинах.

4.2 Перевірка адекватності математичної моделі кислих розчинів залізного купоросу з глибиною у ґрунтового середовищі

У процесі вивчення накопичення та просочування кислих розчинів залізного купоросу за профілем модельних зразків ґрунту було встановлено зв'язок між величинами, отриманими дослідним шляхом, та результатами розв'язання математичної моделі (рис. 4.5).

На підставі проведеного аналізу кореляції було визначено зв'язок між гідролітичною кислотністю ґрунтового середовища та глибиною просочування кислих розчинів залізного купоросу. Величина одержаного зв'язку характеризується коефіцієнтом кореляції, що обчислювався на підставі одержаних експериментальних даних статистичної вибірки значень гідролітичної кислотності та відповідної глибини ґрунту.



◆ – експериментальні дані; — — результати математичної моделі

Рисунок 4.5 – Залежність розподілу кислотності від глибини ґрунту

Зроблений регресійно-кореляційний аналіз стверджує, що між розподілом вмісту кислих розчинів залізного купоросу по профілю ґрунту за даними розрахунку математичної моделі та експериментальним аналізом спостерігався тісний кореляційний зв'язок. Коефіцієнт кореляції склав 0,89.

Висновки до розділу 4

1. Розроблено математичну модель проникнення вглиб ґрунту кислих розчинів залізного купоросу, які можуть утворитися при розчиненні деякої маси залізного купоросу титанового виробництва:

– математична модель дозволяє розрахувати гідролітичну кислотність, що характеризує закисненість ґрунту;

– при побудові математичної моделі використовувалися гідродинамічні моделі геофільтрації та основні положення теорії фільтрації.

2. За результатами математичного моделювання встановлено, що за наявності конвекції в ґрунті відбувається його швидше закиснення, ніж при її відсутності.

3. Встановлено, що між величинами отриманими дослідним шляхом та результатами рішення математичної моделі, спостерігається тісний кореляційний зв'язок, який становить 0,89.

РОЗДІЛ 5
ЕКОЛОГІЧНА ОЦІНКА СТАНУ ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ
СУЛЬФАТАМИ ГРУНТІВ РАЙОНУ ВІДВАЛУ ЗАЛІЗНОГО КУПОРОСУ
ПАТ «СУМИХІМПРОМ»

З розвитком промисловості у всіх країнах світу збільшилася кількість промислових відходів. Наприкінці ХХ ст. серед розвинених європейських країн найбільшу кількість промислових відходів (52 млн т щорічно) утворювалося у ФРН. Приблизно по 30–40 млн т промислових відходів утворювалося на підприємствах Англії, Франції та Італії.

В Україні наприкінці ХХ ст. загальний обсяг накопичення промислових відходів, за мінімальними оцінками, склав 20 млрд т. Площа земель, зайнята відходами, становила майже 130 000 га. До 75 % загального обсягу промислових відходів становили відходи підприємств хіміко-металургійної переробки сировини, а також сталеплавильного, титано-магнієвого, залізо- і марганцеворудного, гальванічного та коксохімічного виробництва, виробництва мінеральних добрив, золошлаки енергетики та глиноземним шламам [156].

Так у виробництві титанового пігменту на кожну тонну вироблюваного продукту утворюється понад 12 т сульфатних відходів у вигляді твердого сульфату заліза та відпрацьованих розчинів сірчаної кислоти. Накопичення такого багатотоннажного промислового ТВ виробництва пігментного двоокису титану ПАТ «Сумихімпром» як залізний купорос на сьогодні складає 1,5 млн т, що займає площу – 1,5 га.

Промислові відходи в умовах значного накопичення при недотриманні санітарно-гігієнічних норм і правил поводження з ними стають небезпечними для НС і здоров'я людей. Всі тверді промислові відходи в залежності від токсичності, зумовленої фізичними, хімічними і біологічними характеристиками поділяють на чотири класи:

I – надзвичайно небезпечні; II – високо небезпечні; III – помірно небезпечні; IV – малонебезпечні [41].

За величиною сумарного індексу безпеки визначають клас безпеки промислових відходів. Величину сумарного індексу безпеки знаходять за допомогою математичних розрахунків, де обов'язково необхідні дані про гранично допустимі концентрації (ГДК) хімічних речовин у ґрунті; їх розчинність у воді при температурі 25 °С; летючість хімічних речовин; кількість кожної речовини в загальній масі відходів. За величиною сумарного індексу безпеки залізний купорос відноситься до III класу безпеки промислових відходів.

Питанню нормування вмісту сульфатів в ґрунтах до останнього часу не надавалась належна увага, бо виявлявся тільки вміст деяких сполук, які містять сірку. Для оцінки ступеню забруднення ґрунтів сульфатами необхідно мати значення фонового вмісту елемента та знати ГДК елемента в ґрунті.

На сьогодні різними авторами приводяться не однакові фонові концентрації [152, 153]. Розбіжність між значеннями фонових концентрацій приблизно в декілька разів. Крім цього, значення фонових концентрацій елемента не відповідають величині ГДК.

Нормування вмісту сульфатів у ґрунтах базується на встановленні ГДК. Ці концентрації повинні бути такими, щоб за їх тривалої дії на ґрунт не виникало будь-яких патологічних змін в біологічних процесах та накопичення токсичних елементів у сільськогосподарських культурах і живих організмах.

В літературних джерелах [153] наведена досить значна кількість відомостей про ГДК для різних елементів і їх сполук, серед них є ГДК для сульфатів, яка становить 160 мг/кг.

Вміст сульфатів у ґрунті передбачає зміну рН середовища в бік підкиснення, що доводить запропонована шкала екологічного нормування для геохімічної асоціації ґрунтів із слабо кислою і кислою реакцією ґрунтового розчину. Шкала екологічного нормування для геохімічної асоціації ґрунтів із слабо кислою і кислою реакцією ґрунтового розчину наведена в таблиці 5.1 [154].

Таблиця 5.1 – Шкала екологічного нормування вмісту сульфатів для ґрунтів із слабо кислою і кислою реакцією ґрунтового розчину

Градація	SO ₄ ²⁻ , мг/кг
Дуже низький	≤ 5
Низький	6 – 10
Середній	11 – 35
Підвищений	36 – 70
Високий	71 – 100
Дуже високий	101 – 150

Фактичний вміст сульфатів у сірому ґрунті на відстані 10 м від відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумихімпром» в межах СЗЗ експериментально визначений для 4-х точок відбору проб за методикою визначення SO_{3заг}, яка вказана у п. 2.2.1: Т. 1 – 92 мг/кг; Т. 2 – 90 мг/кг; Т. 3 – 84 мг/кг; Т. 4 – 80 мг/кг.

Отриманні значення по кожному напрямку не перевищують ГДК, але у південному та східному спостерігається найбільші значення. За шкалою екологічного нормування сульфатів у ґрунтах та на підставі отриманих результатів, можна зробити висновок: по вмісту сульфатів спостерігається висока градація.

Визначався фактичний вміст сульфатів у сірому ґрунті на відстані 20 м від відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумихімпром» поза межами СЗЗ у 3-х точках: Т. 5 – 68 мг/кг, Т. 6 – 66 мг/кг, Т. 7 – 60 мг/кг.

Отриманні значення по кожному напрямку не перевищують ГДК, але у південному та східному спостерігається найбільші значення. За шкалою екологічного нормування сульфатів у ґрунтах та на підставі отриманих результатів, можна зробити висновок: по вмісту сульфатів спостерігається підвищена градація.

Визначався фактичний вміст сульфатів у сірому ґрунті на відстані 30 м (в Т. 9 на відстані 40 м) від відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумихімпром» поза межами СЗЗ у 3-х точках: Т. 8 – 40 мг/кг, Т. 9 – 20 мг/кг, Т. 10 – 28 мг/кг.

Отриманні значення по кожному напрямку не перевищують ГДК. За шкалою екологічного нормування сульфатів у ґрунтах та на підставі отриманих результатів, можна зробити висновок: по вмісту сульфатів у південному напрямку спостерігається підвищена градація в Т. 8. Однак, через 10 м від Т. 8 у Т. 9 спостерігається вже середня градація, що досягається нормованих значень по сульфатам. Середня градація притаманна і Т. 10.

З гігієнічних позицій небезпечність забруднення ґрунтів визначається рівнем можливого негативного впливу на НС. Для оцінки екологічної ситуації використовується показник інтенсивності забруднення природного компонента (P_j) [155], який розраховується за формулою (5.1):

$$P_j = \sum_{i=1}^n M_i \cdot K_{ci}, \quad (5.1)$$

де M_i – значення індексу небезпечності (токсичності) згідно з класом безпеки i -хімічного елементу (для III класу безпеки – 0,5);

K_{ci} – коефіцієнт концентрації i -хімічного елементу;

n – кількість хімічних елементів, що враховується.

На основі показника інтенсивності забруднення природного компонента, ми визначили оцінку екологічної ситуації забруднення сірих ґрунтів району відвалу відходу титанового виробництва ПАТ «Сумхімпром» сульфатом заліза, який відноситься до III класу безпеки.

Згідно розрахунків у районі діючого відвалу залізного купоросу в межах СЗЗ (на відстані 10 м від відвалу) екологічна ситуація по забрудненню сірих ґрунтів сульфатом заліза є небезпечною. Показник екологічної небезпечності склав: Т. 4 – 40; Т. 3– 42; Т. 2 – 45; Т. 1 – 46.

Екологічна ситуація вважається безпечною при показнику інтенсивності забруднення ґрунтів – 15.

Показник екологічної небезпечності розраховувався також для: Т. 5 – 34, Т. 6 – 33, Т. 7 – 30. Згідно отриманих показників екологічної небезпечності на

відстані 20 м від відвалу в Т. 5, Т. 6 і Т. 7 екологічна ситуація по забрудненню сірих ґрунтів сульфатом заліза ще є не безпечною.

Перевірялися показники екологічної небезпечності на відстані 30 м від відвалу залізного купоросу в Т. 8, Т. 10 і на відстані 40 м в Т. 9, що становлять відповідно: 20, 14 і 10.

Згідно отриманих даних на відстані 30 м Т. 8, Т. 10 та в 40 м в Т. 9 екологічна ситуація по забрудненню сірих ґрунтів сульфатом заліза є безпечною.

Визначення розміру шкоди, зумовленої забрудненням ґрунтів через порушення природоохоронного законодавства, підраховується згідно з методикою [103]. Маючи всі необхідні дані, було визначено розмір шкоди від забруднення ґрунтів сульфатами. Територію відвалу можна віднести і до лісової, і до орної категорії, тому розмір шкоди розраховувався для обох категорій і повинен вибратись найбільший. Однак, величина збитків однакова як для орних земель, так і для лісової ділянки, тому розмір шкоди становить 9 735 000 грн.

Таким чином, екологічна оцінка стану забруднення сірих ґрунтів району відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумихімпром» на основі розробленої шкали екологічного нормування вказує на те, що ступінь забруднення їх сульфатом заліза висока в межах СЗЗ.

Забруднення ґрунтів сульфатом заліза з точки зору екологічної безпеки по категорії інтенсивності слід віднести до небезпечної категорії в межах СЗЗ, розмір шкоди якого становить 9 735 000 грн. Екологічна ситуація, що склалася у районі складування ТВ виробництва пігментного двоокису титану може призвести до забруднення сільськогосподарської продукції [157] вище санітарно-гігієнічних рівнів і, як наслідок, погіршення здоров'я населення. Однак, на відстані 30 м від відвалу у східному напрямку та 40 м у південному напрямках екологічна ситуація по забрудненню сірих ґрунтів сульфатом заліза є безпечною.

Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що за величиною сумарного індексу небезпеки залізний купорос відноситься до III класу небезпеки промислових відходів.

2. З'ясовано, що екологічна оцінка стану забруднення сірих ґрунтів району відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумихімпром» на основі розробленої шкали екологічного нормування вказує на те, що ступінь забруднення їх сульфатом заліза висока в межах СЗЗ.

3. Виявлено, що забруднення ґрунтів сульфатом заліза з точки зору екологічної безпеки по категорії інтенсивності слід віднести до небезпечної категорії в межах СЗЗ.

4. На відстані 30 м від відвалу у східному напрямку та 40 м у південному напрямку екологічна ситуація по забрудненню сірих ґрунтів сульфатом заліза є безпечною.

5. Розраховано розмір шкоди ґрунтовому середовищу району відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумихімпром», який становить 9 735 000 грн.

РОЗДІЛ 6

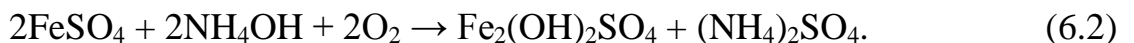
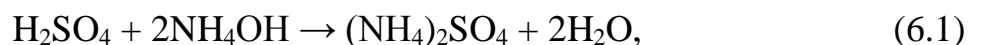
РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ ЗАЛІЗНОГО КУПОРОСУ З МЕТОЮ ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

6.1 Дослідження та опис фізико-хімічних основ технології

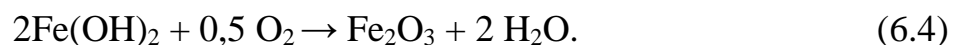
В основу розроблюваної технології лягло отримання ТОГЗ.

На основі проведеної серії дослідів було виявлено, що для одержання суспензії, яка досить ефективно розділяється, зовсім не обов'язково, щоб в осаді співвідношення Fe^{2+}/Fe^{3+} було близьким до їхнього співвідношення в магнетиті. В ході досліджень були визначені умови одержання суспензії з такими фільтраційними властивостями, що дозволяють її розділяти, використовуючи технічні можливості типових вакуум-фільтрів.

Знаючи, що до складу відходу входить значна кількість вільної сірчаної кислоти, був запропонований процес осаду складної суміші ОГЗ з розчину залізного купоросу. При попередній амонізації вихідного розчину проводилась нейтралізація вільної сірчаної кислоти і частковий амоноліз сульфату заліза.

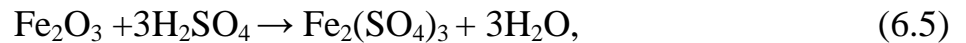


В отриманій суспензії проводиться потім часткове окиснення повітрям двовалентного до тривалентного заліза.



У процесі окиснення рН суспензії знижується з 7–7,5 до 4–4,5.

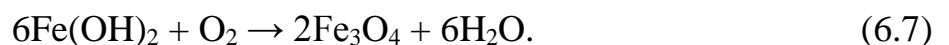
Потім до частково окисненої суспензії вводиться інша частина вихідного залізного купоросу. При цьому за рахунок надходження в реактор вільної сірчаної кислоти, залізо з твердої фази суспензії легко повертається в розчин відповідно наступній реакції:



Таким чином, формується розчин, що містить як іони Fe^{+2} , так й іони Fe^{+3} .

Отриманий вторинний розчин сульфатів заліза піддається амонілізу аміачною водою до рН = 7–8 з одночасним окисненням повітрям. При такій операції формується суспензія, тверда фаза якої має складний речовинний склад. Така суспензія має досить високу ступінь фільтрування. Відзначимо, що тверда фаза суспензії має чітко виражені магнітні властивості.

Процес окиснення повітрям та утворення твердої фази відбувається за реакцією:



Реакцію окиснення проводять при рН = 8 та температурі 80 °С. Повітря барботують при цьому крізь розчин. Магнетит має чорний колір та густину 5200 кг/м³.

При добавленні коагулянту швидкість осадження магнетиту збільшується. Осаджений Fe_3O_4 має розмір частинок від 1 до 10 мікрон.

Процес утворення Fe_3O_4 із розчинів необхідно розглядати як взаємодію гідратів закисі і окисі заліза, що відбувається за реакцією:



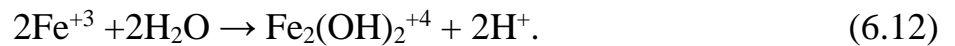
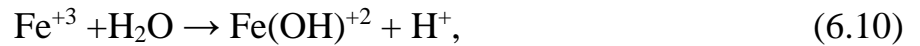
Утворений $\text{Fe}(\text{OH})_3$ взаємодіє з не окисненим $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

При виробництві жовтих залізоокисних пігментів шляхом спеціальних технологічних заходів окиснення проводять до утворення легкофільтрованого осаду гетиту згідно наступній реакції:



Іони H^+ , які вивільнилися, знижують рН суспензії.

В водних розчинах іон Fe^{+3} при збільшенні рН може гідролізуватися за наступними реакціями:



Згідно з цим із розчинів солей тривалентного заліза при незадовільній поведінці амонізації можливе утворення небажаних основних солей типу FeOHSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$.

Основні солі Fe^{+3} погано розчинні у воді та утворюють самостійну тверду фазу. Поява в складі осаду таких сполук сприяє підвищенню сульфатів у оксиді заліза як у продукті.

Наявність сірки погіршує якість металургійної сировини та може обмежити масштаби використання оксидів заліза в цьому напрямленні народного господарства. Сірку доцільно відмити у отриманому осаді ОГЗ.

Вивчення стадії промивання ОГЗ на лабораторному нутч-фільтрі показало, що закономірності процесу промивання близькі до закономірностей, що описують промивання нестисливого осаду. До недоліків структури шару вологої суміші ОГЗ варто віднести його розтріскування при проходженні через нього

міжфазової границі рідина-повітря. Через зазначені властивості осаду, проведення його промивання на фільтрі відразу за стадією фільтрації неефективно. Промивний розчин байпасує по тріщинках осаду, а не просочується крізь шар осаду. Був рекомендований і випробуваний прийом відмивання осаду ОГЗ. Цей прийом передбачає декілька послідовних стадій репульпації осаду ОГЗ в промивній рідині і наступній фільтрації отриманої пульпи ОГЗ [8].

На перших етапах дослідження проводили фільтрацію пульпи ОГЗ з наступним видаленням розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ з волого осаду шляхом триразової репульпації і наступної фільтрації.

Одержуваний таким способом вологий продукт має наступний усереднений склад: $\text{Fe}_{\text{заг}} - 15,5 \%$, $\text{Fe}^{3+} - 7,6 \%$, $\text{SO}_{3\text{заг}} - 10,0 \%$, $\text{N} - 0,5 \%$, $\text{H}_2\text{O} - 72,2 \%$.

6.2 Стадії технології утилізації

На основі ряду тестових дослідів були розроблені стадії технології переробки кислого залізного купоросу.

1-а стадія: Отримання базової суспензії. З вихідної сировини готують кислий розчин FeSO_4 концентрацією $180\text{--}200 \text{ кг/м}^3$. Нейтралізують отриманий розчин аміачною водою, яку подають із розрахунку проведення повної нейтралізації вільної сірчаної кислоти і осадження 50% заліза, при цьому в суспензії $\text{pH} = 7$.

Коригують концентрацію амонізованої суспензії шляхом додавання води до вмісту заліза в перерахунку на FeSO_4 . Концентрація суспензії знаходиться в інтервалі $100\text{--}120 \text{ кг/м}^3$.

Залежність концентрації Fe^{3+} від часу подачі повітря за умови постійної pH середовища відображена на рис. 6.1.

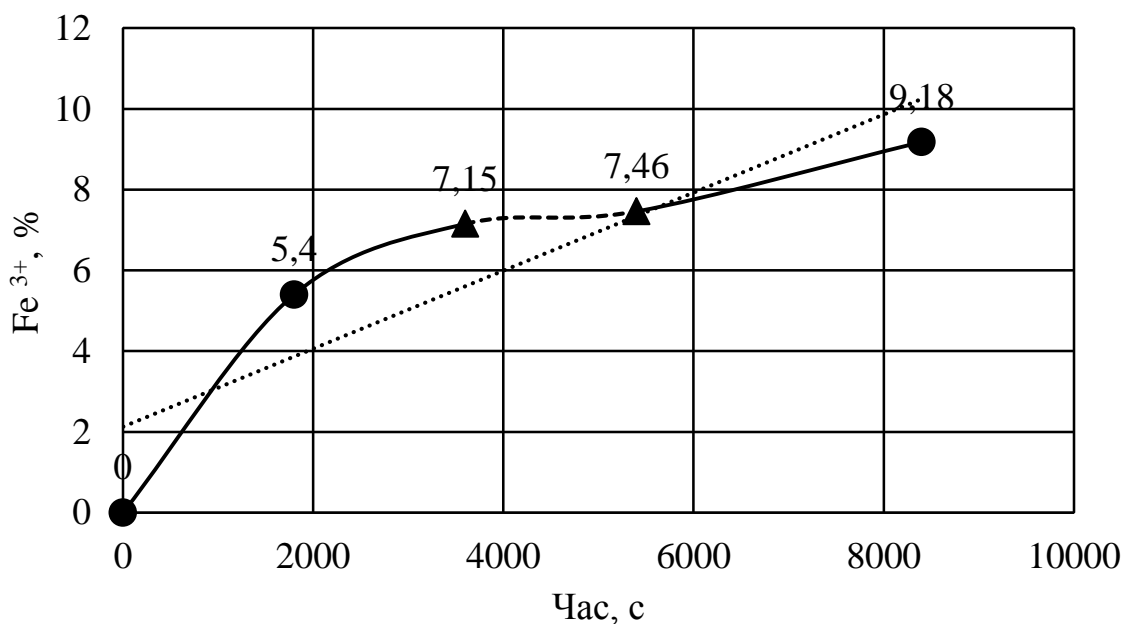


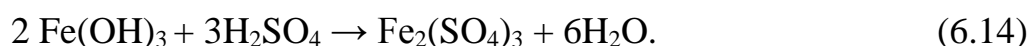
Рис. 6.1 – Залежність концентрації Fe^{3+} від часу подачі повітря

Окиснення суспензії проводять киснем повітря протягом 7200 с при подачі повітря $0,003\text{--}0,004\text{ м}^3$ за 60 с.

В результаті процесу окиснення 25–30 % Fe^{2+} переходить в Fe^{3+} . Отримане середовище являє собою базову суспензію.

2-а стадія: Приготування розчину, що містить суміш FeSO_4 і $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. У приготовлену базову суспензію додають технічний одноводний залізний купорос, який містить вільну сірчану кислоту. Відзначимо, що перемішування суспензії з кислим розчином залізного купоросу супроводжується інтенсивним зниженням вільної кислотності. Кислотність знижується майже в 10 разів за одну годину перемішування компонентів. Через півтори години перемішування вільна сірчана кислота в суспензії відсутня.

Кількість купоросу, який додають, повинна бути такою, щоб введеної вільної сірчаної кислоти було достатньо для переходу Fe^{2+} у Fe^{3+} та базової суспензії з осадженого стану в розчині за реакціями:



Зазвичай в розчині масове співвідношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{зар}} = 1:3$ або 0,385. Таке значення необхідне для ефективної фільтрації суспензії. Залежність маси технічного одноводного залізного купоросу від співвідношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{зар}}$ зображено на рисунку 6.2.

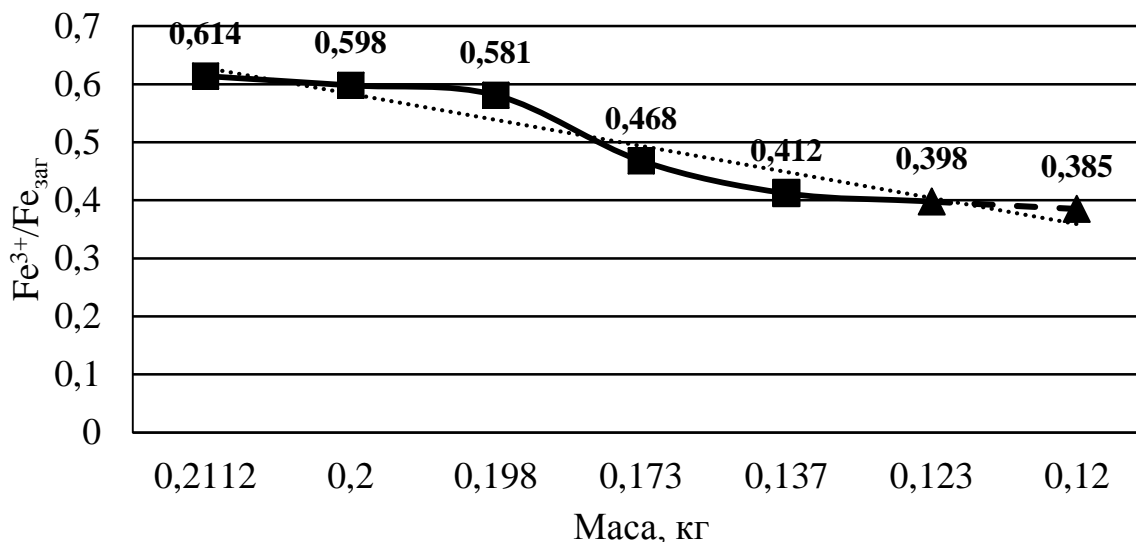


Рисунок 6.2 – Залежність маси технічного одноводного залізного купоросу від співвідношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{зар}}$

3-я стадія: Отримання продукційної суспензії. Проводять амонізацію суміші, отриманої на 2-й стадії, до $\text{pH} = 7-7,5$ з одночасною подачею кисню повітря. При цьому відбувається спільне осадження оксидів Fe^{2+} і Fe^{3+} і одночасно окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} . Окиснення проводять 2 години. Коригують окиснену суспензію аміачною водою до $\text{pH} = 8,5-9$.

Отримана пульпа "визріває" протягом 3600 с при температурі 60–70 °С. Після визрівання виходить суспензія, яка добре декантується і фільтрується.

Процес фільтрації пульпи здійснювали через технічну тканину арт. 56277, яка використовується в цеху жовтих залізоокисних пігментів ПАТ "Суміхіпром". Значення часу фільтрації 100 мл пульпи знаходиться в інтервалі необхідних значень, тобто менше 30 с (діаметр фільтру – 90 мм, тиск вакууму – 0,6 атм, товщина шару осаду – 5–7 мм). Швидкість фільтрації пульпи – 1,22 м³/м²год

(167 кг сухого осаду/м²год). Час фільтрації суспензії залежить від її температури. Ця залежність зображена на рисунку 6.3.

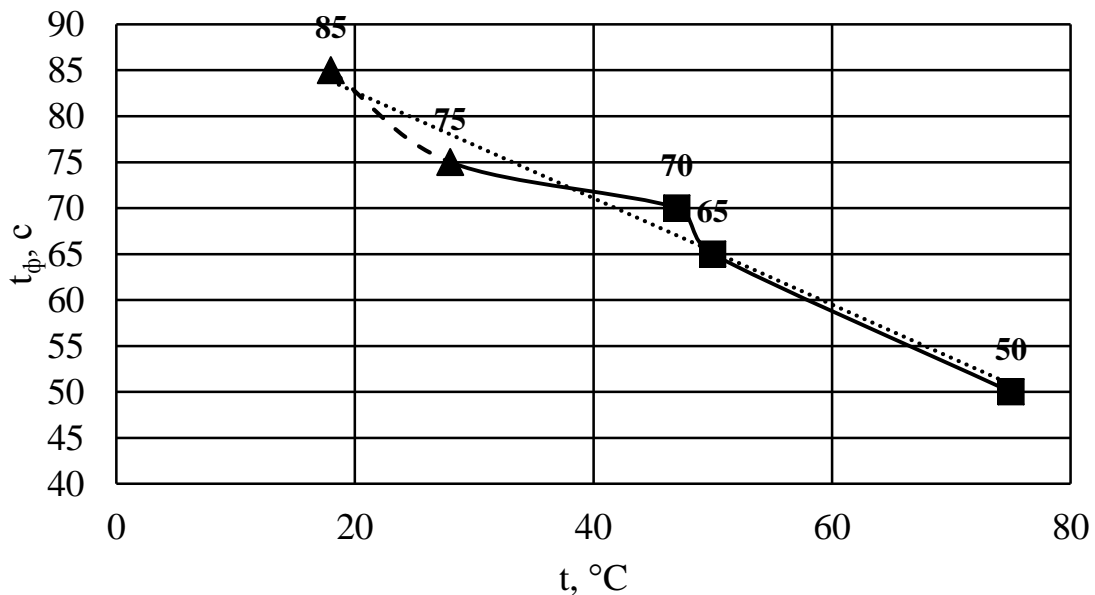


Рисунок 6.3 – Залежність часу фільтрації суспензії від її температури

Експериментально знайдено, що необхідна температура для фільтрації суспензії не повинна бути менше 80 °С.

4-а стадія: Промивання осаду. Три стадії процесу, реалізовані у комплексних дослідах. Результати дослідів дали задовільні результати як по фільтрації продукційної суспензії, так и по складу залізовмісного осаду.

Вміст сульфатів в осаді спочатку дуже високий, хоча за результатами проведених додаткових досліджень сульфати в осаді знаходяться практично цілком у водорозчинній формі. Для більш глибокого видалення сірки на стадії відмивання було запропоновано використовувати слабкий розчин аміачної води (3–5 % NH₃ · H₂O). Стадію відмивання осаду ОГЗ від сульфатної сірки досягаються при організації його двократної репульпації в розчині, що містить 3–5 % вільного аміаку і остаточній репульпації у воді.

На рисунках 6.4–6.6 відображені зміни вмісту сірки залежно від концентрації амонійного розчину при 1-у, 2-у та 3-у промиванні.

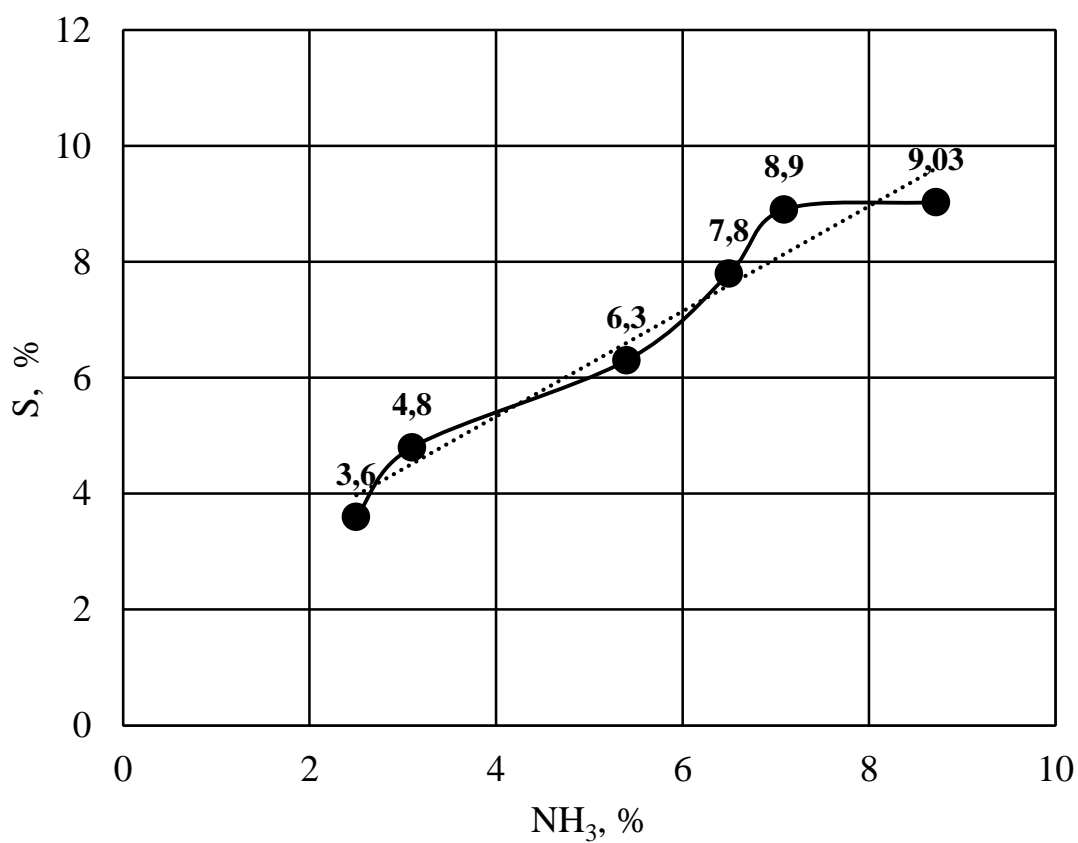


Рисунок 6.4 – Зміна вмісту сірки в осаді при 1-у промиванні

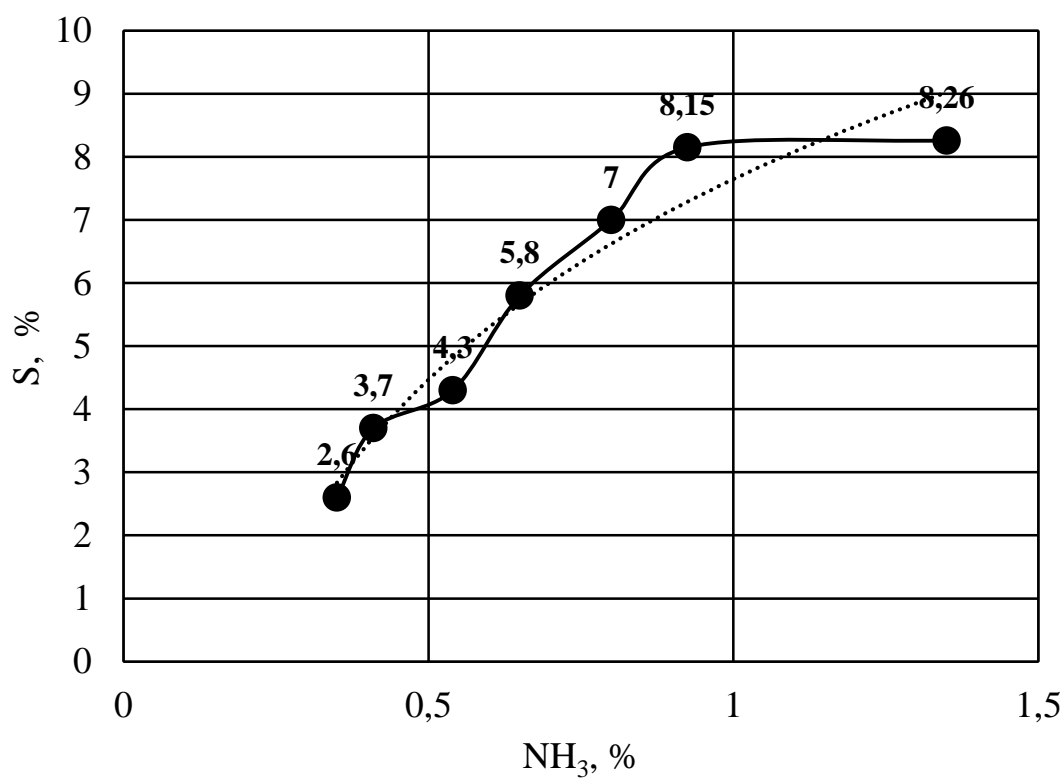


Рисунок 6.5 – Зміна вмісту сірки в осаді при 2-у промиванні

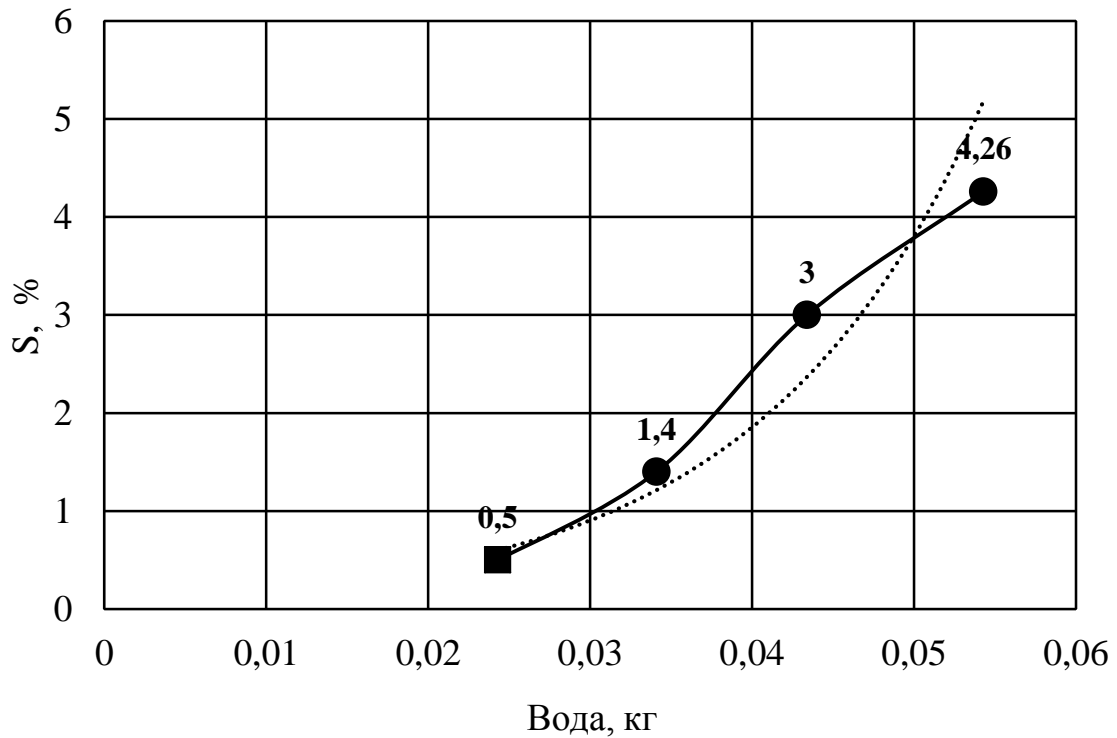


Рисунок 6.6 – Зміна вмісту сірки в осаді при 3-у промиванні

В кінцевому продукті хімічний склад повинен бути:

$Fe_{\text{заг}}$ – 22,7 %, Fe^{3+} – 11,2 %, $SO_{3\text{заг}}$ – менше 0,5 %, N – 1,5 %, H_2O – 30 %.

6.3 Обґрунтування та опис технологічної схеми

В ході експериментів в лабораторних умовах була показана можливість готувати розчин сульфатів заліза, що містять іони Fe^{2+} , так і іони Fe^{3+} . Було підтверджено, що при амонолізі такого розчину синтезується суспензія ОГЗ, що досить ефективно розділяється методом фільтрації на пасту ОГЗ і розчин сульфату амонію. Було показано, що якість розчину сульфату амонію така, що на його основі можна одержувати сульфат амонію удобрювальний.

При вивченні процесів відмивання пасти ОГЗ від сульфатного аніону встановлено, що цей процес поліпшується при наявності в промивних розчинах вільного аміаку.

Однак при узагальненні і аналізі даних ефективності стадії відмивання пасти ОГЗ встановлено, що зниження вмісту сірки в осаді менше ніж 0,5 % S істотно ускладнює технологію і її неможливо реалізувати в безстічному варіанті.

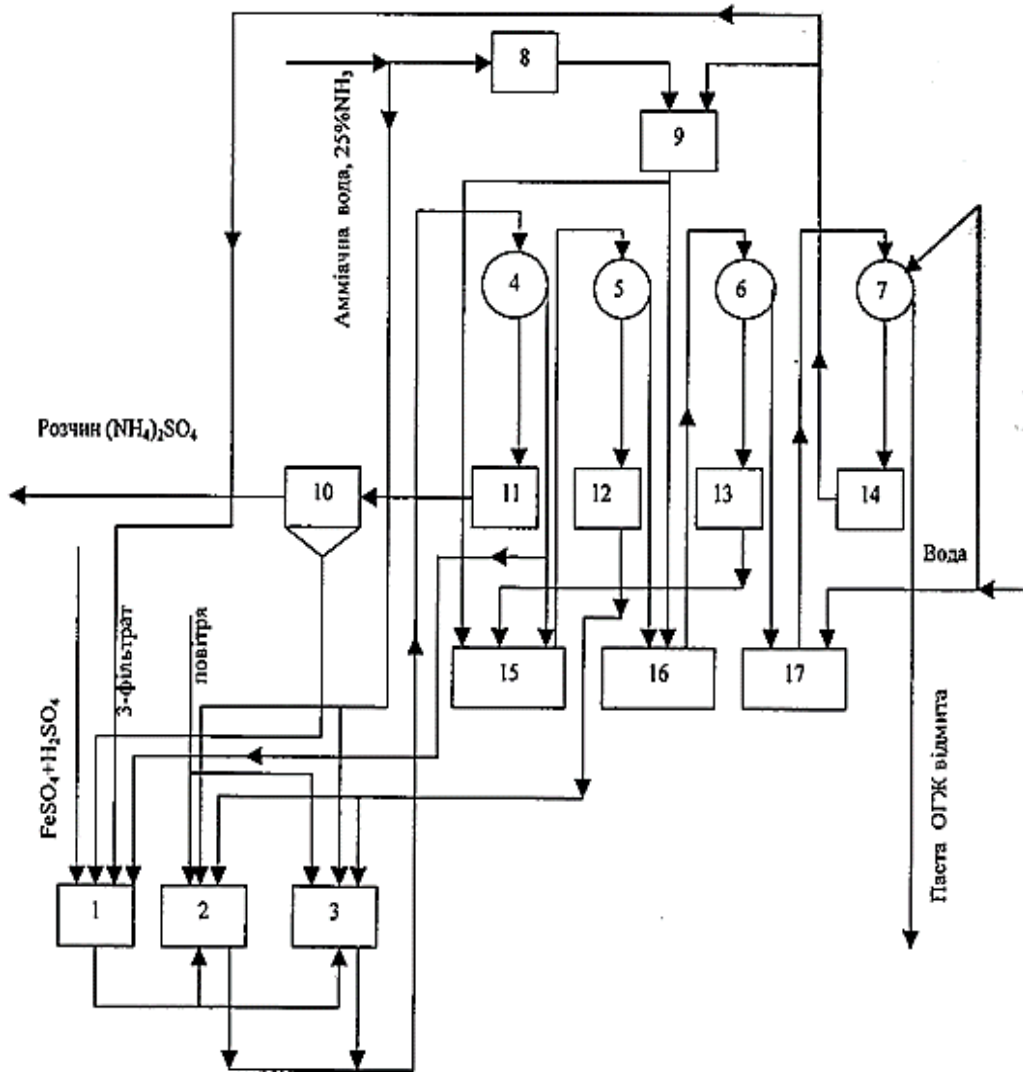
На підставі зазначеного, при передачі зразків оксидів заліза потенційним споживачам даний показник декларувався на рівні не більше 0,5 % S. З огляду на очікувані масштаби залучення ОГЗ у виробництво залізородних окатишів, зазначене значення вмісту сірки в ОГЗ на Північному ГЗК прийняте як допустиме.

Вивчення технології агломерації залізозмісної сировини показало, що технологія введення ОГЗ в рецептуру агломератів і окатишів поряд з порошкоподібною рудою представляється досить реальною. У цьому випадку знімаються жорстокі вимоги до регулярності постачання ОГЗ і до масштабів партій ОГЗ. У виробництво можуть бути залучені навіть невеликі партії ОГЗ, що дуже важливо при освоєнні технології переробки залізного купоросу.

У ході розробки елементів технологічної схеми встановлено, що стадією, що лімітує процес, є синтез суспензії ОГЗ. Цикл її готування є 3–4 години.

Попередня оцінка конструктивних розмірів основного реакторного і фільтраційного устаткування показала, що при створенні промислової установки по переробці залізного купоросу не виникне потреба в переробці унікальних і дорогих агрегатів. Основна маса устаткування може бути виготовлена підприємствами України.

В цілому інформація, яка була отримана в ході проведення роботи, підтвердила можливість реалізації початкової стадії технологічного процесу за технологією. Це дозволило обґрунтувати зміст технологічної схеми установки переробки залізного купоросу. Технологічна схема такої установки приведена на рис. 6.7.



1, 2, 3 – баки-реактори; 4, 5, 6, 7 – барабанні фільтри; 8 – бак аміачної води; 9 – бак з розведеним розчином аміачної води; 10 – згущувач; 11, 12, 13, 14 – барометричні баки; 15, 16, 17 – баки-репульпатори

Рисунок 6.7 – Технологічна схема установки готування вологої суміші ОГЗ

Одноводний залізний купорос, що містить домішки вільної сірчаной кислоти, змішують у баці-реакторі поз. 1 з оборотною пастою ОГЗ, яку відводять сюди з фільтру з поз. 4. Сюди подається згущена частина продукційного фільтрату сульфату амонію зі згущувача поз. 10 і, при необхідності, частина фільтрату третього (водного) промивання з барометричного бака поз. 14. У баці поз. 1 розчиняються компоненти ОГЗ у вільній сірчаній кислоті й утворюється концентрована суміш, у рідкій фазі якої вміщуються як іони Fe^{2+} , так і іони Fe^{3+} .

Суміш передається по черзі в баки-реактори поз. 2 і поз. 3 для готування суспензії ОГЗ. Дільниця готування суспензії складається з однієї технологічної лінії з двома реакторами, що працюють по черзі в синхронізованих циклах. В одному реакторі суспензію ОГЗ синтезують, а в цей час з іншого реактора, раніше приготовлену суспензію ОГЗ, передають на фільтрацію і наступне промивання отриманої пасти ОГЗ.

Розглянемо ситуацію, коли з реактора поз. 3 готова суспензія ОГЗ передається на фільтрацію, а в реакторі поз. 2 проводиться синтез суспензії ОГЗ. У даному випадку в реактор поз. 2 з баку поз. 1 передають визначену кількість розчину сульфатів заліза, що вміщує як іони Fe^{2+} , так і іони Fe^{3+} . Співвідношення в розчині $Fe^{3+}/Fe_{заг}$ раціонально підтримувати в межах $(0,15-0,35) / 1$. Даний розчин починають амонізувати одночасно з окисненням його повітрям. Для процесу амонілізу з барометричного баку поз. 12 передають зворотний промивний розчин, що містить поряд із сульфатом амонію вільний аміак. Наявність вільного аміаку в промивних розчинах обумовлене введенням туди аміачної води для поліпшення відмивання сульфат-аніонів з пасти ОГЗ. При амонілізі проходить формування нерозчинних часток суміші оксидів заліза й утворення розчинного сульфату амонію. При досягненні в одержуваній суспензії необхідного значення рН подачу зворотного фільтрату припиняють і проводять процес «дозрівання» суспензії ОГЗ. Після завершення стадії «дозрівання» у бак поз. 2 додатково вводять вільний аміак разом з зворотним фільтратом з бака поз. 12, або шляхом подачі концентрованої аміачної води.

Потім проводять стадію «дозрівання» суспензії. Операція «дозрівання» суспензії сприяє формуванню більш великих часток оксидів заліза, що поліпшує їх фільтрувальну здатність і промивання.

До моменту готовності суспензії ОГЗ в реакторі поз. 2 завершується фільтрація суспензії з реактора поз. 3 і він звільняється. Для проведення подальшої роботи установки проводять необхідні переключення комунікацій, в результаті яких реактор поз. 3 переводять в режим прийому технологічних

середовищ і синтезу суспензії ОГЗ, а реактор поз. 2 переводять у режим подачі готової суспензії ОГЗ на стадію фільтрації.

При роботі реактора поз. 2 у зазначеному режимі готова суспензія ОГЗ подається на фільтр поз. 4. Віджата непромита паста ОГЗ скидається з фільтра частково в реактор поз. 1, а в основному вона подається в бак-репульпатор поз. 15.

Фільтрат, який відбирається на фільтрі поз. 4, є концентрованим розчином сульфату амонію. Розчин сульфату амонію виводиться з установки для одержання товарного добрива – гранульованого сульфату амонію.

Технічний розчин сульфату амонію має домішки золь оксидів заліза, а також кристалики оксидів заліза, тому його додатково доочищують. Для цього забруднений технічний розчин сульфату амонію надходить у згущувач поз. 10, у якому оксиди заліза досить інтенсивно осідають.

Освітлений маточник зі згущувача поз. 10 виводиться на установку сушіння і грануляції сульфату амонію. Ця установка в даній роботі не розглядається. Відзначимо тільки те, що на установці сушіння і грануляції з технічного розчину сульфату амонію видаляють воду й одержують товарний продукт [158].

Частина технічного розчину сульфату амонію, яка збагачена осадом оксидів заліза, із придонної частини згущувача поз. 10 виводиться в реактор поз. 1 для репульпації вихідної сировини – суміші закисненого одноводного сульфату заліза й зворотної пасти ОГЗ.

Лабораторні дослідження показали, що відмивання пасти ОГЗ від сульфатних аніонів найбільш ефективно при використанні прийому репульпації.

Стадія першого промивання здійснюється таким чином: та частина пасти з фільтра поз. 4, що підлягає промиванню, скидається в бак-репульпатор поз. 15. У цей бак-репульпатор поз. 15 подається також промивний фільтрат стадії другого промивання з барометричного бака поз. 13, а з бака поз. 9 розведена аміачна вода.

Пульпа ОГЗ з бака поз. 15, що містить визначену кількість вільного аміаку, подають на фільтр поз. 5, що входить до складу вузла першого промивання пасти ОГЗ.

Паста ОГЗ віджата на фільтрі поз. 5 передається на стадію другого промивання. Фільтрат, що відбирається на фільтрі поз. 5, у вигляді зворотного розчину направляється на стадію амонілізу в реактор поз. 3, якщо в ньому проводиться процес синтезу суспензії ОГЗ.

Для проведення другого промивання пасти ОГЗ її скидають з фільтра поз. 5 у бак-репульпатор поз. 16.

Для репульпації пасти ОГЗ у бак-репульпатор поз. 16 подається розведена аміачна вода з бака поз. 9. Розведення аміачної води в баці поз. 9 здійснюється фільтратом третього (водного) промивання пасти ОГЗ. Пульпа ОГЗ, яка отримана в баці-репульпаторі поз. 16 подається на фільтр поз. 6, що входить до складу вузла другого промивання.

Фільтрат другого промивання, відібраний з фільтра поз. 6, через барометричний бак поз. 13 подається в бак-репульпатор поз. 15 вузла першого промивання ОГЗ.

Паста ОГЗ, яка відфільтрована на фільтрі поз. 6, передається на стадію третього (водного) промивання. Для цього паста ОГЗ із фільтра поз. 6 направляється в бак-репульпатор поз. 17, що входить до вузла третього (водного) промивання ОГЗ.

У баці-репульпаторі поз. 17 проводиться репульпація пасти ОГЗ свіжою водою. Приготовлена пульпа ОГЗ із бака поз. 17 подається на фільтр поз. 7. Під час віджиму пасти ОГЗ на фільтрі поз. 7 проводиться додаткове промивання її свіжою водою.

Фільтрат, що відбирається з фільтра поз. 7 передається на установку по переробці її на сировину для доменного виробництва.

6.4 Техніко-економічні показники технології

На основі накопиченої інформації і технологічної схеми виробництва, що наведена в п. 6.3, розроблений матеріальний баланс технології (Додаток 3). Вже на основі матеріального балансу розраховано ряд техніко-економічних показників

виробництва, у тому числі очікувана собівартість випуску 1 т сульфату амонію, як відомого виду добрива.

Характеристики погодинних матеріальних потоків сировини і продуктів на установці (продуктивність по ОГЗ – 2000 кг/год 100% Fe_{заг}). На стадії одержання висушених ОГЗ передбачається використання та витрата за годину таких продуктів та компонентів:

- аміачна вода (25 % NH₃) – 8,02 т, в тому числі 100 % NH₃ – 2,005 т;
- залізний купорос – 10,2 т, в тому числі Fe_{заг} – 2,0 т, SO_{3заг} – 4,8 т;
- вода технічна – 20,56 м³;
- газ природний – 1,2 т;
- оксиди заліза висушені – 3,058 т, в тому числі NH₃ – 0,0053, Fe_{заг} – 2,0 %, вода вільна – 0,062 т;
- пара води – 9,912 т.

На стадії одержання висушеного сульфату амонію передбачається використання та витрата за годину таких продуктів та компонентів:

- сірчана кислота (73 % H₂SO₄) – 0,0896 т, в тому числі 100 % H₂SO₄ – 0,0654 т;
- газ природний – 2,32 т;
- сульфат амонію – 7,90 т, в тому числі NH₃ – 1,999 т, вода вільна – 0,079 т;
- пара води – 18 070,67 т.

Розрахунки економічних показників технології. Стадія одержання сухих оксидів заліза передбачає кількісну та грошову витрату таких продуктів та компонентів:

- аміачна вода (25 % NH₃ · H₂O) – 1 015,2 кг, в тому числі 100 % NH₃ – 253,26 кг (152,26 грн);
- залізний купорос – 1291,14 кг, в тому числі Fe_{заг} – 253,16 кг, SO_{3заг} – 592,34 кг;
- вода технічна – 2,6 кг (13,52 грн);
- газ природний – 0,152 кг (64,3 грн);
- оксиди заліза висушені – 387,09 кг (774,18 грн), в тому числі NH₃ – 0,0053 кг, Fe_{заг} – 2,0 кг, вода вільна – 0,062 кг;

– пара води I стадії – 124,62 кг.

Всього: витрати по I-й стадії – 230,08 грн та собівартість реалізованих продуктів I-й стадії – 774,18 грн.

Стадія одержання гранульованого сульфату амонію передбачає кількісну та грошову витрату таких продуктів та компонентів:

– сірчана кислота (73 %) – 8,28 кг (0,85 грн);

– газ природний – 0,236 кг (120 грн);

– сульфат амонію (натура) – 1 000 кг (5 000 грн) , в тому числі NH_3 – 253,04 т, вода вільна – 10 т;

– пара води – 2 287,42 кг.

Всього: витрати по II-й стадії – 120,85 грн та собівартість реалізованих продуктів II-й стадії – 5 000 грн.

Разом витрати на сировину з комплексу – 350,93 грн, собівартість з комплексу – 438,66 грн, вартість реалізованих продуктів з комплексу – 5774,18 грн.

При розрахунках витрат прийнятні ціни на сировину і продукти за 2016 р.: 1 т 100 % NH_3 у вигляді аміачної води – 600 грн; 1 т 100 % H_2SO_4 – 102,85 грн; 1 м³ води технічної – 5,2 грн; 1 м³ природного газу – 508,47 грн; 1 т сульфату амонію 1 сорту – 5 000 грн; 1 т окатишів залізорудного концентрату 2 000 грн.

Розрахунок собівартості сульфату амонію та оксидів заліза. Виходячи з того, що для цілого ряду добрив витрати на сировину близькі до 80 % від усіх витрат на виробництво, визначаємо собівартість сульфату амонію віднесену до витрат по всьому комплексу: $350,93/0,8 = 438,66$ грн/т.

В даний час частка вартості порошкоподібного залізорудного концентрату складає 70 % ціни залізорудних окатишів. Собівартість оксидів заліза віднесену до витрат по всьому комплексу: $2000 \cdot 0,7 \cdot 0,387 = 541,8$ грн/т.

Розрахунок основних витрат з комплексу. При розрахунку основних витрат з комплексу повинні враховуватись такі показники:

– фонд заробітної плати. Для 10 робітників, які отримують заробітну платню у розмірі 4 000 грн/м за 20 робочих днів, фонд заробітної плати складає 800 000 грн/м;

– відраховані податки: при фонді заробітної плати 800 000 грн/м відраховані податки складають 160 000 грн/м;

– оренда, накладні та інші державні витрати: на додаткові витрати відводиться близько 80 % від фонду заробітної плати. Тому на оренду, накладні та інші державні витрати припадає близько 600 000 грн/м.

Використовуючи отримані дані загальну економічну ефективність технології можна знайти по формулі 6.1:

$$R = (P/E) \cdot 100 \%, \quad (6.1)$$

де P – корисні кінцеві результати у грошовому вигляді, грн/м;

E – витрати на досягнення цього результату у грошовому вигляді, грн/м;

R – економічна ефективність, %.

$$R = (5\,774,18 \cdot 8 \cdot 20 / (350,93 \cdot 8 \cdot 20 + 800\,000 + 160\,000 + 600\,000)) \cdot 100 = 57,16 \%$$

Отриманий показник загальної економічної ефективності становить 57,16 %. Це свідчить про те, що впровадження розроблювальної технології за своїми економічними показниками знаходиться в області рентабельності та самоокупності.

6.5 Практичне застосування цільових продуктів

6.5.1 Використання пасти оксидів-гідроксидів заліза в якості водовбирної добавки до вологого залізородного концентрату

На багатьох гірничозбагачувальних комбінатах (Михайлівський ГЗК Курської області, ЕМК м. Старий Оскіл, Полтавський ГЗК м. Комсомольськ) після мокрого розмелу та магнітної сепарації утворюється вологий залізородний

концентрат, який гранулюють, сушать, обпалюють, а потім передають в доменне виробництво.

Особливістю стадії грануляції є використання набухаючих глин типу бентоніту при підготуванні вологого концентрату до грануляції. На Михайлівському ГЗК застосовують келавейську глину, яка береться із власних розкривних порід рудного кар'єру. На Полтавському ГЗК і на П. Криворізькому ГЗК використовують різного роду бентоніт, який переважно привозять з Черкаської області. Додавання глини або бентоніту до вологого концентрату дає забирання частини вільної вологи, цим і забезпечується оптимальність вологого режиму грануляції та цим бентоніт сприяє зміцненню сирих гранул.

Бентоніт, по своїй хімічній сутності, є інертним розріджувачем концентрату. Навіть додавання 1 % бентоніту знижує концентрацію заліза на 0,5 %. Особливо це небажано для Полтавського ГЗК, де якість концентрату дещо гірше якості концентрату російських виробників. Для покращення якості концентрату на цьому підприємстві доводиться сильно подрібнювати вихідну руду, що приводить до отримання більш вологого осаду на стадії фільтрації. Тому на цьому підприємстві в деяких випадках змушені до сировини додавати окрім бентоніту сухий торф для зв'язування вільної вологи перед грануляцією.

Ідеологія розроблюваної технології полягає в тому, що в якості водовбирної добавки запропоновано використовувати суху суміш ОГЗ. У цьому випадку на всіх стадіях агломерації в залізорудний концентрат вводиться не інертний матеріал – бентоніт, а залізовмісна добавка. У складі планованої добавки ОГЗ вміст заліза буде не меншим, ніж і в концентраті [16].

Очікуваний випуск оксидів заліза може задовольняти потреби однієї агломераційної установки ОК-108, продуктивність якої по виробництву окатишів 0,7–0,8 млн т/рік. Наприклад, на МК «Азовсталь» м. Маріуполь продуктивність однієї лінії отримання окатишів залізної руди складає 1,25 млн т/рік, при цьому на стадії шихтування окрім флюсів використовується одночасно до 5–8 видів залізовмісної сировини. Це і безпосередньо руда Кривбасу, і збагачена руда у вигляді окатишів, і залізовмісний пил прокатних цехів у вигляді брикетів.

Як показав аналіз складу сировини, який використовують на аглофабриці цього підприємства, отриманий в лабораторних умовах продукт задовольняє основним вимогам ТУ АДЖ-01-97 Аглодобавка «Азовсталь» [35]. Така аглодобавка містить в перерахунку на суху речовину не менше 55 % $Fe_{заг}$. У зв'язку з цим для готових вже обпалених окатишів концентрату буде характерно завищений вміст заліза.

Зразок окатишів з ОГЗ, прожарений при 950 °С, переданий до підприємства ВАТ "Полтавський ГЗК". До Полтавського ГЗК та Центрального ГЗК передані також зразки порошкоподібного оксиду заліза для проведення оцінки їх складу за методикою даного підприємства.

У обпалених окатишах вміст $Fe_{заг}$ становив: окатиші з руди – 61,0 %; окатиші руда + 0,8 % бентоніту – 60,9 %; окатиші руда + 1,5 ОГЗ – 61,2 %; окатиші з ОГЗ – 62,7 %.

Таким чином, продукти, отримані на основі ОГЗ, за своїми основними показниками задовольняють вимогам до сировини для виробництва чорних металів.

Відомості про доцільність залучення ТОГЗ у виробництво залізородних окатишів для Полтавського та Центрального ГЗК наведені в додатках І та К.

6.5.2 Переробка фільтрату сульфату амонію на мінеральне добриво

Фільтрат, отриманий у ході досліду, містить тонку суспензію чорного кольору. Оцінена швидкість освітлення фільтрату. Дослідження освітлення фільтрату від осаду виконано у циліндрі ємністю 100 мл. Через 6 хвилин після початку дослідження відзначена поява проясненого шару фільтрату й осадження суспензії у вигляді чорних пластівців. Через 11 хвилин біля днища циліндра утворився шар рідини товщиною 3 мм, збагачений суспензією оксидів заліза. Подальші спостереження за освітленням фільтрату візуальних змін не відзначили. Спостереження за процесом закінчили через 20 хвилин після його початку. Фільтрат після освітлення висушили при 110 °С.

Склад сульфату амонію, отриманого при висушуванні проясненого фільтрату наступний: $\text{Fe}_{\text{зар}}$ – 4,04 %, Fe^{3+} – 1,34 %, $\text{SO}_{3\text{зар}}$ – 56,9 %, N – 19,8 %.

Продукт по своєму складу задовольняє вимогам до отримання сульфату амонію 1 сорту згідно ТУ У 6-14005076.054-2002 [158].

Аналізувались фільтрати проміжних дослідів (розчин сульфат амонію концентрацією 14–14,5 %), які без додаткового очищення й освітлення упарили і висушили. Сухий залишок проаналізували:

– хімічний склад осаду: N – 18,2 %, Fe^{2+} – 1,3%, H_2O – 3,6 %, $\text{Fe}_{\text{зар}}$ – 3,9 %, SO_3 – 69,4 %;

– хімічний склад осаду: N – 18,6 %, Fe^{2+} – 2,8 %, H_2O (160 °C) – 4,5 %; $\text{Fe}_{\text{зар}}$ – 4,5 %, SO_3 – 68,9 %;

– хімічний склад осаду: N – 19,4 %; Fe^{2+} – 1,05 %; H_2O (160 °C) – 1,7%; $\text{Fe}_{\text{зар}}$ – 2,45 %, SO_3 – 69,2 %.

Отриманий з фільтрату продукт являє собою сульфат амонію з домішками сполук заліза. Продукт за хімічним складом відповідає 2 сорту сульфату амонію за ТУ У6-14005076.054-2000 "Сульфат амонію гранульований добривний" [35].

Висновки до розділу 6

1. В ході експерименту було обґрунтовано та описано фізичні та хімічні основи технології переробки відходу для діючого відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумхімпром».

2. Розроблено три стадії технології отримання легкофільтрованої суспензії ОГЗ. Виявлено, що в процесі трьох стадій технології повинні виконуватись такі умови: на 1-й стадії приготування базової суспензії ОГЗ та їх окиснення повітрям відбувається протягом 2 годин, при цьому значення Fe^{3+} суспензії ОГЗ повинне бути 7,15–7,46 %; на 2-й стадії розчинення базової суспензії у вільній сірчаній кислоті залізного купоросу з отриманням суспензії, яка повинна містити суміш FeSO_4 та $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, співвідношення $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{зар}}$ повинне бути 0,308; на 3-й стадії амонізація розчину суміші FeSO_4 та $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ і доокиснення суспензії повинні проходити до $\text{pH} = 7\text{--}7,5$, а доамонізація та визрівання суспензії – до $\text{pH} = 8,5\text{--}9$.

3. Було підтверджено, що при амонолізі вихідного розчину залізного купоросу синтезується суспензія ОГЗ, що досить ефективно розділяється методом фільтрації на пасту ОГЗ і розчин сульфату амонію. Досліджено процеси фільтрації й відмивання осаду від водорозчинного SO_4^{2-} . Знайдено умови відмивання осаду, які досягаються при двократному його промиванні 5 % розчином аміаку і кінцевому промиванні водою. Відмивання проводиться шляхом репульпації та вторинній фільтрації осаду.

4. Було отримано на основі фільтрату сульфату амонію без додаткового доочищення сульфат амонію 2-го сорту. При додатковому виділенні з фільтрату оксидів заліза якість продукту наближується до продукту 1-го сорту. Було показано, що якість розчину сульфату амонію така, що на його основі можна одержувати сульфат амонію удобрювальний.

5. Проведено лабораторні дослідження щодо відпрацювання процесу грануляції залізної руди з використанням $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і типових пластифікованих домішок – бентонітової глини. Проведено зіставні дослідження гранулювання, сушіння, термopідготовки і прогартування залізорудної сировини Полтавського ГЗК без пластифікованої добавки, з добавкою бентоніту 0,8 % і з добавкою 1 % ОГЗ, отриманого із залізного купоросу. Обпалені окатиші з добавкою ОГЗ мають вміст $\text{Fe}_{\text{заг}}$, відповідний хімічному та кількісному складу обпалених окатишів Полтавського ГЗК (55–62 %).

6. Описано та обґрунтовано технологічну схему переробки залізного купоросу. В ході експериментів в лабораторних умовах було показано можливість приготування суспензії сульфатів заліза, що містять іони Fe^{2+} , так і іони Fe^{3+} . Переробка залізного купоросу триває 3–4 години.

7. Розроблено матеріальний баланс технології утилізації залізного купоросу на основі накопиченої інформації і технологічної схеми виробництва ОГЗ. Вже на основі матеріального балансу розраховано ряд техніко-економічних показників виробництва, у тому числі й очікувана собівартість випуску 1 т сульфату амонію та оксидів заліза. Технологія отримання ОГЗ рентабельна ($P = 57,16\%$), вартість реалізованих продуктів з комплексу – 5 774,18 грн, а витрати на сировину з комплексу – 350,93 грн.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено актуальне науково-технічне завдання в напрямку реалізації принципів підвищення рівня екологічної безпеки регіонів, де розташовані підприємства по виробництву пігментного двоокису титану, за рахунок розробки та впровадження комплексної технології утилізації залізного купоросу ПАТ «Сумхімпром» з одержанням водовбирної добавки для чорної металургії та мінерального добрива для сільського господарства. При рішенні цього завдання одержані такі теоретичні та прикладні результати.

1. Проведено аналіз сучасного стану проблеми накопичення кислих відходів виробництва пігментного двоокису титану для підвищення рівня екологічної безпеки, що дозволило визначити актуальність досліджень розробки технології їх переробки.

2. Проведено аналіз літературних джерел, який показав, що одноводний залізний купорос із вмістом основного компоненту $\text{Fe}_{\text{заг}}$ – 24 % може бути класифікований як вторинна мінеральна сировина. Враховуючи присутність вільної сірчаної кислоти (24 %) в сировині і специфічний склад, жоден з відомих підходів переробки та утилізації залізного купоросу не може бути застосованим з економічною ефективністю.

3. Було досліджено основні фізичні показники ґрунту району відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумхімпром», які порівнювались з фізичними показниками контрольних зразків (с. Могриця, Сумський р-н). Визначено, що:

- щільність ґрунту збільшилась з 1 500–1 600 до 1 950 кг/м³;
- коефіцієнт структурності ґрунту збільшився з 0,4–1,0 до 4,0.

4. Було досліджено основні хімічні показники ґрунту району відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумхімпром», які порівнювались з хімічними показниками контрольних зразків (с. Могриця, Сумський р-н). Встановлено, що з глибиною кислотність ґрунтового середовища збільшилась внаслідок інфільтрації кислих розчинів залізного купоросу. В досліджуваних ґрунтах, що піддані

процесу оглеєння і є більш важкими за гранулометричним складом, відбувається процес накопичення кислих розчинів залізного купоросу в ілювіальному горизонті.

5. Встановлено залежність між коефіцієнтом фільтрації та щільністю ґрунту: із збільшенням щільності коефіцієнт фільтрації з глибиною знижувався. За рахунок інфільтрації розчинів сірчаної кислоти ґрунт став щільнішим. На основі експериментальних досліджень розраховані такі показники, як коефіцієнт дифузії ($1,51 \cdot 10^{-8}$ м²/с) та щільність дифузійного потоку ($1,63 \cdot 10^{-10}$ кг/м²).

6. Розроблена математична модель забруднення ґрунтових екосистем у результаті надходження до них кислих розчинів, які утворюються при розчиненні кристалогідратів залізного купоросу під впливом опадів, яка дозволила оцінити явище техногенної руйнації ґрунтів.

7. Встановлено, що за величиною сумарного індексу небезпеки залізний купорос відноситься до III класу небезпеки промислових відходів.

8. З'ясовано, що екологічна оцінка стану забруднення сірих ґрунтів району відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумихімпром» на основі розробленої шкали екологічного нормування вказує на те, що ступінь забруднення їх сульфатом заліза висока в межах СЗЗ.

9. Виявлено, що забруднення ґрунтів сульфатом заліза з точки зору екологічної безпеки по категорії інтенсивності слід віднести до небезпечної категорії.

10. Розраховано розмір шкоди ґрунтовому середовищу району відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумихімпром». Вона становить 9 735 000 грн. Згідно отриманих даних на відстані 30 м Т. 10 та в 40 м в Т. 9 екологічна ситуація по забрудненню сірих ґрунтів сульфатом заліза є безпечною.

11. Розроблено три стадії технології отримання легкофільтрованої суспензії ОГЗ. Отримано в результаті впровадження технології у лабораторних масштабах пасту ОГЗ, яка містить близько 70 % заліза, що відповідає вмісту заліза у залізорудному концентраті.

12. Було отримано на основі фільтрату сульфату амонію без додаткового доочищення сульфат амонію другого сорту. Показано, що якість розчину сульфату амонію така, що на його основі можна одержувати сульфат амонію удобрювальний.

13. Проведено лабораторні дослідження щодо відпрацювання процесу грануляції залізної руди з використанням $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і типових пластифікованих домішок – бентонітової глини. Обпалені окатиші з добавкою ОГЗ мають вміст $\text{Fe}_{\text{заг}}$, відповідний хімічному та кількісному складу обпалених окатишів Полтавського ГЗК (55–62 %).

14. Описано та обґрунтовано технологічну схему переробки залізного купоросу. Переробка залізного купоросу триває 3–4 години. Розроблено матеріальний баланс технології утилізації залізного купоросу на основі накопиченої інформації і прийнятної технологічної схеми виробництва пасти ОГЗ. Розраховано ряд техніко-економічних показників виробництва, у тому числі й очікувана собівартість випуску 1 т сульфату амонію та оксидів заліза. Отриманий показник загальної економічної ефективності становить 57,16 %. Це свідчить про те, що впровадження нової технології за своїми економічними показниками знаходиться в області рентабельності та самоокупності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Проблеми державного регулювання у сфері поводження з відходами та шляхи їх вирішення. Аналітична записка [Електронний ресурс] / Доповідь Національного інституту стратегічних досліджень при Президентові України. – Режим доступу: <http://www.niss.gov.ua/articles/1386/>.
2. Розпорядження Кабінету Міністрів України від 3 січня 2013 р. № 22–р «Про схвалення Концепції Загальнодержавної програми поводження з відходами на 2013–2020 роки». [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon1.rada.gov.ua/laws/show/22-2013-%D1%80>.
3. Глазовская М. А. Почвы мира. Основные семейства и типы почв. – М.: Издательство МГУ, 1973. – 231 с.
4. Вакал А. П., Дидух Я. П. Влияние воздушных выбросов на основные химические свойства почв / Доклады III Всеукраинской Научной конференции. – 1991, №3, – С. 160–163.
5. Вакал А. П. Изменение свойств почв в районе ОАО «Сумыхимпром» / Проблемы исследования рационального использования природных ресурсов Сумщины и их изучение в школе. – Сумы, 1990. – С. 10–105.
6. Таукин П. Б. Защита окружающей среды от токсичных отходов промышленности : монография / П. Б. Таукин – СПб.: Гуманистика, 2004. – 208 с.
7. Середина В. П. Влияние разлива серной кислоты на экологические функции почв [Електронний ресурс] / В. П. Середина, Н. Ф. Протопопов // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307 – № 5 – С. 58–62. – Режим доступу: <http://www.duskyrobin.com/tpu/2004-05-00012.pdf>
8. Карпович Э. А., Вакал С. В. Разработка технологии утилизации закисленного железного купороса и установка для ее реализации / Экология и промышленность, № 4(5). – 2005. – С. 61–65.

9. Видача рекомендацій щодо доцільності переробки залізного купоросу для виробництва залізорудних окатишів: Анотаційний звіт про НДР, Етап № 7. – Суми, СД НІІ МІНДіП. – 2003. – С. 10–15.

10. Барсукова Г. В. Потенциальная опасность отхода производства пигментной двуокиси титана и пути его обезвреживания / Г. В. Барсукова, С. В. Вакал // Технические науки – от теории к практике: сборник трудов XVIII Международной научно–практической конференции. – Новосибирск, 2013. – С. 178–184.

11. Барсукова Г. В. Анализ влияния сернокислого железа (II) на окружающую среду / Г. В. Барсукова, С. В. Вакал // Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали науково–технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фак–ту технічних систем та енергоефективних технологій. – Суми, 2013. – Ч.2. – С. 165–166.

12. Барсукова Г. В. Аналіз науково–інформаційних джерел щодо отримання легко фільтруючих осадів $Fe(OH)_3$ / С. В. Вакал, Е. О. Карпович // Нові рішення в сучасних технологіях: вісник НТУ «ХПІ». – Харків, – 2013. – С. 160–164.

13. Барсукова Г. В. Виявлення оптимальних умов технології переробки основного відходу титанового виробництва / С. В. Вакал // Екологія і промисловість: науково-виробничий журнал УкрНТЦ «Енергосталь». – Харків. – 2014. – № 1. – С. 70–73.

14. Барсукова Г. В. Особенности стадий промывки и отстаивания осадка из оксидов-гидроксидов железа (ОГЗ) // Инновационное развитие современной науки: Сборник статей Международной научно–практической конференции. – Уфа. – 2014. – Ч.3. – С. 26–28.

15. Барсукова Г. В. Стадии промывания и отстаивания осадка из отходов титанового производства / А. В. Иванова: матеріали Всеукраїнської міжвузівської науково–технічної конференції Сумського державного університету. – Суми, – 2015. – Ч.2. – С. 182–183.

16. Барсукова Г. В. Возможность использования відходу титанового виробництва як сировини / С. В. Вакал // Сучасні технології у промисловому виробництві :

матеріали та програма III Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції. – Суми. – 2014. – Ч.2. – С. 30–31.

17. Барсукова Г. В. Вивчення доцільності окиснення вихідного залізовмісного розчину різними окисниками / С. В. Вакал, Е. О. Карпович // Екологічна безпека. – Кременчук. – 2014. – № 1. – С. 93–97.

18. Спосіб одержання суміші тонкодисперсних оксидів-гідроксидів заліза (ОГЗ) з магнітними властивостями. Г. В. Барсукова, С. В. Вакал, Е. О. Карпович: патент. UA 90156 U. – 90156. – МПК C01G 49/08 (2006.01). – № u 201315467 заявлено 30.12.2013; опубліковано 12.05.2014. – Бюл. 9. – 3 с.

19. Скомороха В. Н. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / В. Н. Скомороха, В. Г. Заречный, И. П. Воробьева, С. В. Вакал // АТЗТ «Арсенал-Пресс». – С., 2002. – 203 с.

20. Горощенко Я. Г. Техническая двуокись титана: монография / Я. Г. Горощенко, Е. П. Белякова, Н. Н. Козачек // Наукова думка. – 1968. – 94 с.

21. Добровольский И. П. Основы получения диоксида титана различного назначения / И. П. Добровольский // НИПРОИНС ЛНПО «Пигмент»: НИИТЭХИМ. – 1986. – 76 с.

22. Скомороха В. Н., Зареченный В. Г. Производство титана пигментной сульфатным способом двуокиси / С. В. Вакал: монография СГ НИИ «МинДиП». – 2002. – Сумы: АТЗТ «Арсенал-Пресс». – 154 с.

23. И. А. Шека Техническая двуокись титана и ее получение из изменного ильменита серноокислотным методом / И. А. Шека // Наукова думка. – 1968. – 178 с.

24. Орлова О. В. Технология лаков и красок / О. В. Орлова, Т. Н. Фомичева, А. З. Окунчиков, Г. Р. Курский. – М.: Химия, 1980. – 392 с.

25. Калинин В. Т. Перспективы использования титаноредкоземельного сырья Кольского полуострова / В. Т. Калинин, А. И. Николаев // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69, – № 4. – С. 547–554.

26. Klestchov D. Ecological aspects of titanium dioxide production / D. Klestchov, V. Pervushin, Y. Latyshev // Paint and Environment: Pap. 10th Int. Conf., Copenhagen, 1990.

27. Clegg R. Titanium dioxide and the environment / R. Clegg // Paint and Environment: Pap. 10th Int. Conf., Copenhagen, 1990.

28 Скомороха В. Н., Зареченный В. Г Производство титана пигментной сульфатным способом двоокиси / С. В. Вакал: монография СГ НИИ «МинДиП». – 2002. – Сумы: АТЗТ «Арсенал–Пресс». – С. 37–39.

29. Плышевский Ю. С. Использование железного купороса – отхода, образующегося в процессе получения диоксида титана и травления железа для получения сульфата калия и «железного» коагулянта / Ю. С. Плышевский, К. В. Ткачов, Н. В. Гаркунова и др. // Техноген 98: материалы 2-й выставки и научно-технической конференции по переработке техногенных образований. – Е., 1998. – 110 с.

30. Плышевский Ю. С. О переработке некоторых техногенных отходов [Электронный ресурс] / Ю. С. Плышевский, К. В. Ткачов, Н. В. Гаркунова // Сборник научных трудов ФГУП «УНИХИМ». – № 72. – 2005. – Режим доступа: http://unichim.ru/back/tmp_file/820363491.pdf.

31. Фоменко А. И. Научное обоснование технологий утилизации твердых отходов производств промышленного комплекса : автореф. дисс. ... докт. техн. наук : 25.00.36 / А. И. Фоменко. – Череповец, 2006. – 41 с.

32. Гурец Л. Л., Нитка Р. І. Напрямки утилізації залізного купоросу // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів інженерного факультету. Конференція присвячена Дню науки України та 60-річчю Сумського державного університету. – Суми: Видавництво СумДУ. – 2008. – Ч.1. – 126 с.

33. Розробка технології одержання змішаного коагулянту: Звіт про НДР. – СД НІІ МІНДіП. – Суми, 2004. – 9 с.

34. Карпович Э. А. Об освоении технологии переработки гидролизной серной кислоты на сульфат аммония / Э. А. Карпович, М. Д. Степененко // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: материалы научно–технической конференции. – Щ., 2001.– 250 с.

35. Розробка і впровадження технічних рішень з утилізації багатотоннажних відходів виробництва пігментного двоокису титану – кислих сульфатів заліза з отриманням складного азотофосфорного добрива: Анотаційний звіт про НДР. – СД НІІ МІНДіП. – Суми, 2004. – С. 27.

36. Пономарев Ю. Л., Мухленов И. П. Методы обезвреживания солянокислых сточных вод: НИИТЕХИМ, 1972.– С. 38–39.

37. Равич Б. М. Комплексное использование сырья и отходов / В. П. Окладников, В. Н. Лыгач, Б. М. Равич.– М.: Химия, 1988. – 288 с.

38. Наркевич И. П. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ / И. П. Наркевич, В. В. Печковский. – М.: Химия, 1984. – 240 с.

39. Боженков П. И. Комплексное использование минерального сырья в производстве строительных материалов / П. И. Боженков. – Л. – М.: Стройиздат, – 1983. – 238 с.

40. Драйер А. А. Твердые промышленные и бытовые отходы. Их свойства и переработка / А. А. Дрейер, А. Н. Сачков, К. С. Никольский, Ю. И. Маринин, А. В. Миронов – М.: Союз российских городов, 1997. – 296 с.

41. Державний класифікатор України. Класифікатор відходів ДК 005-96 (Розділи А.1 – А.20) від 29.02.1996 № 89. – 25 с.

42. Крайнов І. П. Інноваційні механізми зменшення ризику в сфері поводження з відходами виробництва і споживання / І. П. Крайнов // Екологічний вісник. – № 2. – 2007. – С. 20–22.

43. Кроїк Г. А. Токсикологічні аспекти накопичення та розподілу важких металів у ґрунтах промислових агломерацій / Г. А. Кроїк // Биоразнообразие и роль животных в экосистемах: материалы VI Международной научной конференции, Днепропетровск. – 2011. – С. 15–18.

44. Кундас С. П. Компьютерное моделирование миграции загрязняющих веществ в природных дисперсных средах / С. П. Кундас, И. А. Гишкелюк, В. И. Коваленко, О. С. Хилько // МГЭУ им. А. Д. Сахарова, Минск. – 2011. – 212 с.

45. Добровольский Г. В. Почва, город, экология / Г. В. Добровольский. – М.: Фонд за экологическую грамотность, 1997. – 320 с.

46. Кундас С. П. Перспективы применения методов компьютерного моделирования для анализа и прогнозирования миграции радионуклидов в окружающей среде / С. П. Кундас, И. А. Гишкелюк [и др.] // Чернобыль 20 лет спустя. Стратегия восстановления и устойчивого развития пострадавших регионов: сборник тезисов Международной конференции, Минск, 2006. – Ч. 2. – С. 82–87.

47. Пачепский Я. А. Математические модели физико–химических процессов в почвах / Я. А. Пачепский. – М.: Наука, 1990. – 180 с.

48. Пачепский Я. А. Математические модели засоления и осолонцевания почв / Я. А. Пачепский [и др.] // Моделирование процессов засоления и осолонцевания почв. – М.: Наука, 1980. – С. 161–215.

49. Бровка Г. П. Моделирование теплового и влажностного режимов верхнего слоя торфяных почв с учетом локальных климатических условий / Г. П. Бровка, В. А. Сычевский // Природные ресурсы. – 1998. – № 2. – С. 20–25.

50. Бровка Г. П. Тепло- и массоперенос в природных дисперсных системах при промерзании / Г. П. Бровка. – Минск: Наука и техника, 1991. – 191 с.

51. Overland water flow and solute transport: Model development and field-data analysis / F. Abbasi [et al.] // J. of Irrig. and Drainage. – 2003. – № 129. – Vol. 2. – P. 71–81.

52. Безак-Мазур Е. Транскордонні проблеми токсикології довкілля: переклад з польської к.ф.н. Н. О. Ярошенко / Е. Безак-Мазур, Т. Шендрік. – Донецьк: ГП «ІАЦ «Донбассинформ». – 2008. – 300 с.

53. Корте Ф. Экологическая химия. Основы и концепции / Ф. Корте– М.: Мир, 1997. – 396 с.

54. Булыгин С. Ю. Агрофизическая характеристика почв и проектирование их противозерозионной защиты / С. Ю. Булыгин // Почвоведение. – 1990. – № 5. – С. 107–117.

55. Круглов Ю. В. Микрофлора почвы и пестициды / Ю. В. Круглов – М.: Агропромиздат, 1991. – 128 с.

56. Гумницький Я. М. Міграція важких металів у ґрунтового середовищі / Я. М. Гумницький, В. В.Сабадаш, Г. А. Тижбір // Хімія, технологія речовин

та їх застосування. – Л.: Вид-во Національного університету «Львів. Політехніка», 2008. – С. 211–213.

57. Тарасова Т. Ф. Оценка воздействия кислотных дождей на элементы экосистемы промышленного города [Электронный ресурс] / Т. Ф. Тарасова, О. В. Чаловская // Вестник ОГУ. Естественные и технические науки. – 2005. – № 10. – Т. 2. – Режим доступа: http://vestnik.osu.ru/2005_10/47.pdf

58. Илькун Г. М. Загрязнения атмосферы и растения / Г. М. Илькун. – К. : Наукова думка, 1978. – 147 с.

59. Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей / Л. С. Ивлев. – Л. : Издательство ЛУ, 1982. – 365 с.

60. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений / М. Е. Позин // Химия. – Л. – 1974. – 41 с.

61. Ганз Н. С. Исследования процесса конверсии сульфата железа в сульфат аммония и нерастворимые соли железа / Н. С. Ганз // Вопросы химии и химической технологии: сборник, В. 3. – Х. : ХГУ. – 1973. – 55 с.

62. Сафиуллин Н. Ш. Пути переработки сульфатных солей железа, получаемых в качестве отходов производства двуокиси титана / Н. Ш. Сафиуллин // Лакокрасочные материалы и их применение: журнал, № 5. – 1969. – С. 57–59.

63. Ганз С.Н., Лукьяница А.И., Бельчина Л.А. ЖПХ, XXVII, № 7. – 1964. – С. 1606–1611.

64. Маркичев Н. А. О механизме образования гидроокисей железа в системе $\text{FeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ / Н. А. Маркичев // Химия и химическая технология: журнал. – В. 10, 1971. – С. 1603–1611.

65. Шаргородский С. Д., Заславская Р. И. Применение железного купороса для получения сульфатов щелочных металлов гидротермическим методом / С. Д. Шаргородский, Р. И. Заславская: Украинский химический журнал, XXI, В. 6, 1955. – С. 694–697.

66. Способы переработки железного купороса: аннотационный отчет по НИР. – № 72047786, – 17-11 / 72-74, – Р. 4. – Л. : ВНИИ Metallургии, 1979. – 89 с.

67. Сафиуллин Н. Ш., Гитис Э. Б., Панасенко Н. М. Термохимическое превращение $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при нагревании в атмосфере воздуха и аргона: ЖПХ, XLII, № 9, 1969. – С. 1956–1961.

68. Ульянов В. П., Булавин В. И. Безотходная термическая регенерация отработанных травильных растворов с получением товарных продуктов / В. П. Ульянов // Экология и здоровье человека. Защита водного и воздушного бассейнов: сборник научных статей научно–практической конференции, X. : УГНТЦ «Энергосталь», 2004. – С. 153–156.

69. Технологический регламент производства контактной серной кислоты из сульфатов железа и серы в СКЦ-6, № 62-1, ОАО «Сумыхимпром», 1986. – 78 с.

70. Карпович Э. А. Промышленные испытания процесса улавливания диоксида серы растворами железного купороса / В. П. Звягинцев, Э. А. Карпович. – Сумы, ОАО «Сумыхимпром», №9, 1983. – С. 31–34.

71. Отчет по опытно-промышленным испытаниям технологии получения азотно-фосфорсодержащего удобрения на основе железного купороса и фосфорита тунисского, рег.№ 92–517. – С. : ГосНИИ МИНДиП, 2000 г. – 101 с.

72. Удобрение минеральное «Азофосфер»: ТУ У-65-075-007-2001. – С. : ГосНИИ МИНДиП, 2001. – С. 10–21.

73. 8Л185П Суэёси Тосинобу и др.(Хитати Макусэру к.к.) Получение α – FeOON / Японская заявка, кл. С 01 G 49/02, Н 01 F 1/10, № 56-22638, заявл. 27.07.79, № 54-96517, опубл. 3.03.81.

74. Скомороха В. Н., Зареченный В. Г Производство титана пигментной сульфатным способом двоокиси / С. В. Вакал: монография СГ НИИ «МинДиП». – С. : АТЗТ «Арсенал–Пресс». – 2002. – 152 с.

75. Скомороха В. Н., Зареченный В. Г Производство титана пигментной сульфатным способом двоокиси / С. В. Вакал: монография СГ НИИ «МинДиП». – 2002. – С. : АТЗТ «Арсенал–Пресс». – 157 с.

76. 17Л119 Dembeck Hermann Возможности использования сернокислого железа / Iron sulphate – waste product or raw mineral, «Wire World Internet», №6. – 1964. – С. 189–196.

77. Arthur D. Little Inc—ed Пат. США, 22711594, кл. 23–119, 7.9.38–15.10.40
78. Ванштейн И. А. Авторское свидетельство СССР, 394318, кл. CO1 q 49/08, CO1b 17/90, 15.03–71–28. – С. 12–73.
79. Пат. Великобритании 1132979, кл. C1A, (CO1 c, CO1 q), 30.11.65.
80. 7Л121П Piccolo Luigi. Procède pour convertir le sulfate ferreux en un produit sous forme de particules non polluantes / Фр. Заявка, кл. C 01 C 49/14, № 2436107, заявл. 12.09.79, № 7922760, опубл. 11.04.80.
81. Кашеритинов Г. О. Авторское свидетельство СССР № 213996, CO9c, 5.07.62–16.05.68.
82. Патент Японии № 11661, кл. 16–27. – 1968.
83. Патент ПНР, № 67485, кл. 12 n 49/06 (CO q 49/06), 2.07.69–20.03.73.
84. 16Л133П Фалько В. Т. Способ получения γ -оксида железа: Авторское свидетельство. – ШНИИ, кл. C01 g 49/06 №477944, заявл. 31.05.73, № 1928868, опубл. 22.07.75.
85. 10Л120П Сато Сиро, Эндо Мицуру Получение чистого гетита FeOОН: патент, кл. 15 F 27, (C 01 G 49/06), № 51-28079, заявл. 26.07.71, № 46-55219, опубл. 17.08.76.
86. 11Л129 П Кавамура Акио и др.(Сэйтеу кагаку когё к.к.) Получение пигмента на основе черного оксида железа: заявка, кл. C 01 G 49/08, № 56-84322, заявл. 11.12.79, № 54-161087, опубл. 7.09.81.
87. 12Л134 BASF Wyand the Corp. Patil Arvind S. Pigments, stable at high temperatures (Пигменты, устойчивые при высоких температурах): патент США, кл. 423/594, (C 01 П 41/00), № 4289745, заявл. 28.04.80, опубл. 15.09.81.
88. 21Л139 Гуминицкий Я. М. Исследование процесса осаждения частиц гидрооксида железа с применением высокомолекулярных реагентов: вестник Львовского политехнического Института.– 1981. – № 149, С. 113–115.
89. 5Л120 Graves Elaine C. Initial particle growth effect on setting of flocculating slurry (Влияние начального роста частиц на отстаивание и флокуляцию суспензии) / Separ. Sci. and Technol.– 1981. – 16, № 3, С. 263–274.

90. 12Л136 Мун А. И. Влияние условий старения на содержание воды в гранулированных гидроксидах металлов / Комплексное использование минерального сырья. – 1981. – № 12, С. 29–32.

91. 14Л124П Умеки Синдзи (Токё дэнки кагаку когё к.к.) Гидратированный гидроксид железа со структурой гетита / Японская заявка, кл. С 01 G 49/02, № 56-50120, заявл. 2.10.79, № 54-126353, опубл. 7.05.81.

92. 13Л106П Умеки Синдзи (Токё дэнки кагаку когё к.к.) Получение гидратированного гидроксида железа со структурой гетита: патент Японии, кл. С 01 G 49/02, № 56-50123, заявл. 2.10.79, № 54-126356, опубл. 7.05.81.

93. 12Л120 ДЕП Соколов И.Д. Пути переработки сернокислого железа, ВНИИ Metallургии. – Л., 1976. – № 780/76. – 19 с.

94. 14Л71 Беляев В. П. О состоянии трехвалентного железа в щелочных и алюминатных растворах / В. П. Беляев: труды ВНИИ Metallургии.– 1975. – № 91, С. 16–21.

95. 16Л80 Еремин Н. И. Переход железа в щелочные и алюминатные растворы / Н. И. Еремин // труды ВНИИ Metallургии.– 1975. – №91, С. 10–15.

96. 11Л142П Жинкин Д. Я. Способ получения окислов железа: авт. св-во СССР, кл. С 01 G 49/02, №528263, заявл. 5.10.72, № 1834939, опубл. 30.08.76.

97. 16Л132 Санников А. Н. Исследование некоторых процессов формирования окиси и гидроокиси железа (III) применительно к технологии получения железоокисных пигментов / А. Н. Санников: сборник 5-ой научно-технической конференции УПИ: тезисы, В 3, Ч. I, – 1976. – С. 86–87.

98. 24Л127П Ямада Фудзо (Дова Когё к. к.) Получение высококачественного оксида железа, используемого в качестве ферритмагнитного материала / Японская заявка 56-164018, заявл. 22.05.80, № 55-68325, опубл. 16.12.81. МКИ С 01 G 49/02, H 01 F 1/00.

99. 23Л116П Kunda Wasil Production of magnetite from ferrous salr solutions (Получение магнетита из растворов солей двухвалентного железа) / Sherrit Gordon Mines, Ltd. Пат. 1111230, Канада. Заявление 25.02.77, № 272686, опубликовано 27.10.81. МКИ С 01 G 49/08, YRB 13–269.

100. 2Л82П Кожухаров И. Х. Метод за интензификация на конвенкивното сушене на пигмент за жълта желязоокиснабоя (Интензификация конвекционной сушки желтого железокисного пигмента): авт. св-во НРБ, кл. F 26 B 3/34, № 22640, заявл. 19.11.75, № 31526, опубл. 15.09.79.

101. Скомороха В. Н. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / В. Н. Скомороха, В. Г. Заречный, И. П. Воробьева, С. В. Вакал // АТЗТ «Арсенал–Пресс».– С., 2002. – 200 с.

102. Карпович Э. А. Вовлечение в производство удобрений кислого железного купороса / Э. А. Карпович Э. А., В. Г. Зареченный // Экология и здоровье человека. Утилизация отходов: труды конференции. – Щелкино, Т. 2. – 2001. – С. 396–397.

103. Куруленко С. І. Методика визначення розміру шкоди, зумовленої забрудненням ґрунтів через порушення природоохоронного законодавства / С. І. Куруленко, А. І. Мельник // Мін. охорони н.с. України, 27.10.1997. – № 171. – С. 25–50.

104. СД НІІ МІНДіП Провести лабораторно-технологічні дослідження відвалів і видати рекомендації з технології утилізації фосфогіпу та залізного купоросу на ВАТ «Сумхімпром» / НДР, Договір № 07-06, Суми. – 2006. – 15 с.

105. Довбиш Л. Л. Забруднення важкими металами дерново-підзолистих ґрунтів лісоаграрних ландшафтів полісся: автореф. дисер. канд. техн. наук: 03.0016 / Л. Л. Довбиш. – Житомир, 2002. – 19 с.

106. Блэк К. А. Растения и почва. – М.: Колос, 1973. – 503 с.

107. Пляцук Л. Д. Екологічні проблеми хімічної технології, розробка прогресивних технологій та обладнання для хімічних виробництв / Л. Д. Пляцук, І. О. Трунова // звіт про НДР: СумДУ, – 2009. – С. 9–14.

108. Ґрунти України та їх агровиробнича характеристика. – Харків: Урожай, 1964. – 161 с.

109. Кочуров Б. И. Оценка устойчивости почв к загрязнению // География и природные ресурсы. – 1983. – №4. – С. 55–60.

110. Пастернак П. С., Самоплавський В. И. Состояние лесов Украины в условиях развитой промышленности и их роль в стабилизации экологической обстановки в республике // Управление лесами и современные достижения лесной науки в СССР. – М., 1990. – С. 110–120.
111. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Е. В. Аринушкина – М. : Издательство МГУ, 1970. – 488 с.
112. Агрофизические методы исследования почв. – М.: Наука, 1966. – 259 с.
113. Сахаев В. Г. Справочник по охране окружающей среды / Б. В Щербицкий, В. Г. Сахаев – К. : Будівельник, 1986. –149 С.
114. Круглова Н. О. Утилізація шламів виробництва титанооксидних пігментів як засіб зниження техногенного навантаження на довкілля // Н. О. Круглова: дисертація.– Шостка, 2014. – С. 42–50.
115. Кучерявий В. П. Екологія / В. П. Кучерявий // Грунтова вода і водний режим рослин. – Львів: Світ, 2001 – С. 320-330.
116. Судницын И. И. Движение почвенной влаги и водопотребление растений : монография / И. И. Судницын. – М. : МГУ, 1979. – 255 с.
117. Мельничук Д. О. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення / Д. О. Мельничук, М. М. Мельников, Д. Хофман, О. Ван Клімпут, М. Бьоме : спільний європейський проект. – К. : Арістей, 2004. – 488 с.
118. Круглова Н. О. Утилізація шламів виробництва титанооксидних пігментів як засіб зниження техногенного навантаження на довкілля // Н. О. Круглова: дисертація.– Шостка, 2014.– С. 70–80.
119. Беккерман Л. И. Состав и свойства продуктов сульфатизации измененных ильменитовых и рутиловых концентратов / Л. И. Беккерман, И. Н. Забродин: журнал прикладной химии. – 1973. – № 7. – С. 1427–1430.
120. Ковда В. А. Проблемы защиты почвенного покрова и биосферы планеты. – Пушино, 1989 г. – 153 с.
121. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Сумській області за 2000 рік. – Суми: Слобожанщина, 2001 р. – 153 с.

122. Справочник по климату СССР. – Л.: Гидрометеиздательство, 1976. – В.10 – 837 с.
123. Зимаков И. Е. Антропогенное загрязнение окружающей среды и контроль ее состояния / И. Е. Зимаков // Аналитические методы контроля окружающей среды: материалы семинара: Общество «Знание» РСФСР. МДнТП. – М., 1990. – С. 3–6.
124. Амосова Я. М. Охрана почв от химического загрязнения / Я. М. Амосова, Л. С. Орлов, Л. К. Садовникова. – М.: Издательство МГУ, 1989. – 94 с.
125. Агрохимическая характеристика почв СССР Украинская ССР. – М.: Наука, 1993 г. – 331 с.
126. Руденко Л. Г. Екологіогеографічні дослідження території України / Л. Г. Руденко, І. О. Горленко, Л. М. Шевченко – Київ: Наукова думка, 1990. – 32 с.
127. Рябошапка А. Г. Закисление атмосферных осадков в западных районах СССР / А. Г. Рябошапка // Метрология и гидрология. – 1984. – № 2. – С. 39–45.
128. Агрохимические методы исследования почв. – М.: Наука, 1975. – 656 с.
129. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Е. В. Аринушкина. – М.: Издательство МГУ, 1970. – 487 с.
130. Алексеенко В. А. Экологическая геохимия / В. А. Алексеенко. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
131. Дытнерский А. Ю. Процессы и аппараты химической технологии: Теоретические основы процессов химической технологии / А. Ю. Дытнерский // Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты, Ч. 1. – М.: Химия, 1995. – 400 с.
132. Пигменты / Методы анализа // Государственные стандарты союза ССР: ГОСТ 20851.1–75 – ГОСТ 20851.4–75, Москва, 1992.– С. 9–61.
133. Литературный и патентный обзор о проблеме получения легкофильтрующихся осадков Fe(OH)₃: отчет НИР. – ГосНИИ МИНДиП, этап 1, 2001. – С. 5–18.
134. Добровольский Г. В. Функции почв в биосфере и экосистемах / Г. В. Добровольский, Е. Д. Никитин. – М.: Наука, 1990. – 261 с.

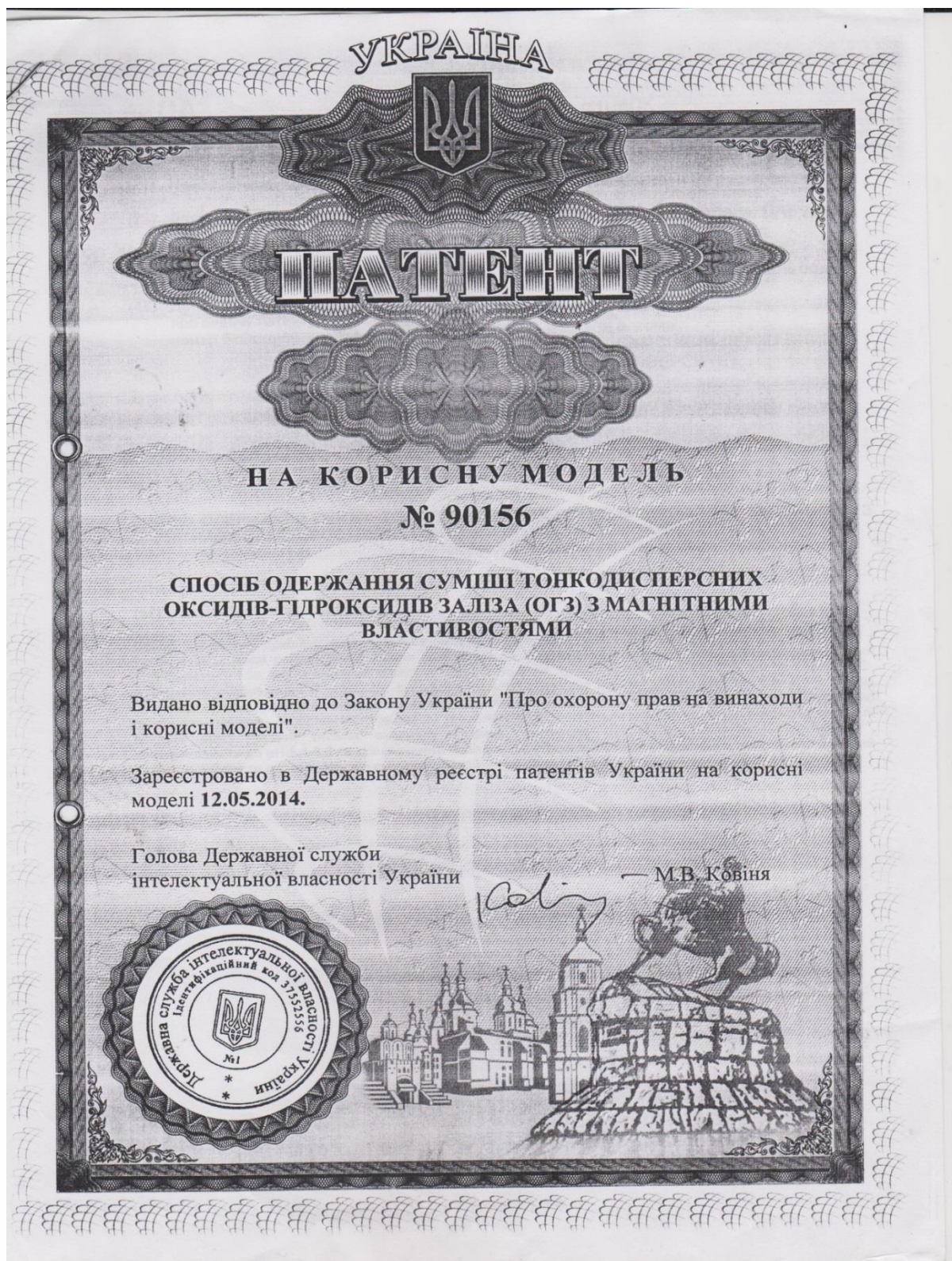
135. Доповідь про стан навколишнього середовища в Сумській області за 2000 рік. – Суми: Слобожанщина, 2001. – С. 101–102.
136. Городній М. М. Агроєкологія / М. М. Городній, М. К. Шикула, І. М. Гудков. – К. : Вища школа, 1993. – 160 с.
137. Агрохимическая характеристика почв СССР по данным первого цикла обследования. – К., 1975. – 655 с.
138. Брюханов А. П. Оценка переноса двуокиси серы и сульфатов на территории Украины / А. П. Брюханов, Н. В. Крюков, И. М. Назаров. – К, 1982. – С. 14–21.
139. Губарева Л. И. Активность ионов водорода и кальция в почвах Украины / Л. И. Губарева: автореф. диссер. канд. биол. наук. – Харьков, 1972 г. – 18 с.
140. Атмосферные нагрузки загрязняющих веществ на территории СССР. – М. : Гидрометеиздат. – 1991. – 188 с.
141. Блэк К.А. Растения и почва / К. А. Блэк. – М.: Колос 3, 1973. – 503 с.
142. Стебляк М. И. Развитие агрофитоценозов в зоне влияния выбросов химических предприятий в условиях Лесостепи Украины / М. И. Стебляк. – Сумы, 1986. – 91 с.
143. Шмидт В. М. Статистические методы в сравнительной флористике / В. М. Шмидт: Издательство Ленинградского Университета, 1980. – 176 с.
144. Тюленева В. А. Воздействие ПО «Химпром» на кислотность осадков их распределение / В. А. Тюленева // Проблемы исследования рационального использования природных ресурсов Сумщины и их изучение в школе. – Сумы, 1990. Ч. 1, С. 105–110.
145. Агрохимия. – М.: Агропромиздательство, 1989. – 639 с.
146. Заиков Г. Е. Кислотные дожди и окружающая среда / Г. Е. Заиков, С. А. Маслов, В. Л. Рубайло. – М.: Химия, 1991. – 140 с.
147. Губарева Л. И. Активность ионов водорода и кальция в почвах Украины / Л. И. Губарева: Автореф. Диссер. канд.биол.наук. – Харьков, 1972 г. – 18 с.
148. Важенин И. Г. Деградация плодородия черноземных почв под воздействием техногенеза / И. Г. Важенин // Агрохимия. – 1991 г. – № 5. – С. 85–95.

149. Гладкий А. В. Основи математичного моделювання в екології / А. В. Гладкий, І. В. Сергієнко, В. В. Скопечкий, Ю. А. Гладка. – К. : НТУУ «КПІ», 2009 г. – 240 с.
150. Круглова Н. А. Моделирование процесса негативного влияния отходов производства титан (IV) оксида на почвы / Н. А. Круглова // Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте, 2013: сборник научных трудов SWorld, Иваново, 2013 г. В 4, Т.10 / МАРКОВА АД. И, 2013. – С. 3–9.
151. Полянин А. Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики / А. Д. Полянин. – М. : Издательская фирма «Физико-математическая литература», 2001. – 576 с.
152. Bradsha A.D. The evolution of metal tolerance and its significance for vegetation establishment on metal contaminated sites, paper resented at. Int. Conf. on Heavy Metals. – Toronto. – 1975. – October 27. – 599 p.
153. Алексеенко В. А. Экологическая геохимия / В. А. Алексеенко. – М. : Логос, 2000 г. – 627 с.
154. Глазовская М. А. О классификации почв по их устойчивости к химическому загрязнению // Методы и проблемы экотоксикологического моделирования и прогнозирования. – М., 1979. – С. 6–20.
155. Трунова І. О. Техногенний вплив елементів кадмію та свинцю що містяться у відвалах фосфогіпсу на навколишнє середовище [Електронний ресурс] / І. О. Трунова // Національний технічний університет України «КПІ»: автореферат. – 2008. – 20 с. – Режим доступу: http://vuzlib.com.ua/articles/book/39481-Tekhnogennij_vpliv_element%D1%96v/3.html.
156. Гончарук Є. І. Комунальна гігієна / Є. І. Гончарук, В. Г. Бардов // Джерела забруднення ґрунту, їх гігієнічна характеристика, – Київ. «Здоров'я», – 2003 р. – 258 с
157. Томашівський З. М. Роль біологічної системи землеробства в охороні навколишнього середовища та в збереженні родючості ґрунту // Современные проблемы охраны земель. Киев, НАН Украины. – 1997. Ч. 2. – С. 218–221.
158. Отримання сульфат амонію 1-го сорту:ТУ У 6-14005076.054-2002, – СД НІІ МІНДіП, – Суми, 2004. – С. 5–15.

ДОДАТКИ

Додаток А

Патент на корисну модель





УКРАЇНА

 (19) **UA** (11) **90156** (13) **U**
 (51) МПК
C01G 49/08 (2006.01)

 ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ
 УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

 (21) Номер заявки: **u 2013 15467**

 (22) Дата подання заявки: **30.12.2013**

 (24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **12.05.2014**

 (46) Публікація відомостей про видачу патенту: **12.05.2014, Бюл.№ 9**

 (72) Винахідник(и):
**Барсукова Ганна Володимирівна (UA),
 Карпович Едуард Олександрович (UA),
 Вакал Сергій Васильович (UA)**

 (73) Власник(и):
**СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,
 вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми,
 40007 (UA)**
(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СУМІШІ ТОНКОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ-ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА (ОГЗ) З МАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

(57) Реферат:

Спосіб одержання суміші тонкодисперсних оксидів - гідроксидів заліза (ОГЗ) з магнітними властивостями - $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ шляхом нейтралізації пульпи солі заліза та її окиснення повітрям у лужному середовищі. Як вихідний компонент для отримання пульпи використовують сіль заліза $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, здійснюють розбавлення її розчином сульфату амонію, одержану пульпу ділять навпіл, причому з однією частиною пульпи проводять нейтралізацію вільної сірчаної кислоти і частковий амоніліз, отриману суспензію окиснюють повітрям двовалентного заліза до тривалентного стану, після чого до частково окисненої суспензії вводять другу частину пульпи, отриману вторинну суспензію, що містить іони Fe^{2+} та іони Fe^{3+} , доамонізують до рН 8,1-8,5 та доокиснюють повітрям до утворення осаду з магнітними властивостями, який далі фільтрують та промивають від сульфат-іонів.

UA 90156 U

Додаток Б
Впровадження результатів дисертації у виробництво

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заст. директора ДП "Сумський
державний науково-дослідний інститут
мінеральних добрив та пігментів"



к.т.н., Б.О. Максименко

«15» березня 2015 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Барсукової Г.В.

Роботу виконано на кафедрі прикладної екології Сумського державного університету.

Тема дисертаційної роботи «Утилізація залізного купоросу виробництва пігментного двоокису титану з отриманням цільових продуктів», виконавець – аспірант кафедри прикладної екології Сумського державного університету Барсукова Ганна Володимирівна, науковий керівник – к.т.н., с.н.с., Вакал Сергій Васильович.

У відповідності з планом науково-дослідних робіт кафедри прикладної екології Сумського державного університету були проведені тестові випробування з метою апробації технології отримання оксидів-гідроксидів заліза (ОГЗ) з відходу титанового виробництва в умовах відділу мінеральних добрив і фосфорної кислоти ДП "СДНДМінДіП".

Ми, які нижче підписалися: від кафедри прикладної екології Сумського державного університету к.т.н., с.т.с. С.В. Вакал, аспірант Г. В. Барсукова, від ДП "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів": начальник відділу мінеральних добрив і фосфорної кислоти ДП "СДНДМінДіП" к.т.н. Карпович Е.О. підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Барсукової Г.В. передані для впровадження при створенні дослідно-промислового устаткування, а саме:

1. Результати дослідження і узагальнення закономірностей процесів отримання, фільтрації й відмивання осаду (ОГЗ), виготовленого з залізного купоросу відвального, від водорозчинних сульфатів.
2. Технологія переробки промислових відходів – залізного купоросу відвального з одержанням товарного продукту (залізовмісної добавки) продуктивністю 2000 т/рік.
3. Принципова технологічна схема переробки залізного купоросу у водопоглинаючу залізовмісну добавку до вологого концентрату залізної руди.

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Отримані Барсуковою Г.В. особливості процесів отримання, фільтрації й відмивання осаду ОГЗ від водорозчинних сульфатів та розроблено матеріальний баланс описаних процесів, який дозволяє розрахувати техніко-економічні показники та рівень ефективності виробництва і собівартість випуску ОГЗ для досягнення оптимальних показників технічних та екологічних властивостей продукту утилізації відходів – матеріалу для чорної металургії.

2. Розроблено апаратурно-технологічну схему процесу екологічно безпечної технології утилізації залізного купоросу відвального шляхом переробки його у матеріал типу залізородних окатишів, яка пройшла тестову апробацію. Підтверджена повна екологічна безпека одержаного товарного продукту.

3. Результати дисертаційної роботи Барсукової Г.В. будуть застосовані Державним підприємством "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів" при розробці дослідно-промислового устаткування для переробки відвального залізного купоросу.

Від ДП "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів"

Начальник відділу мінеральних добрив
і фосфорної кислоти, к.т.н.

Е.О. Карпович

Від Сумського державного університету

Науковий керівник, к.т.н., с.т.с.

С.В. Вакал

Відповідальний виконавець

Г.В. Барсукова

Додаток В
Впровадження результатів дисертації у навчальний процес

Впровадження результатів дисертації у навчальний процес


 ЗАТВЕРДЖУЄ
 Перший проректор
 Сумського державного
 Університету
 В.Д. Карпуша
 «05» січня 2017р

АКТ

Про впровадження результатів дисертаційної роботи
 Барсукової Ганни Володимирівни
 на тему «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище при
 утилізації залізного купоросу виробництва пігментного двоокису титану»
 у навчальний процес

Акт складено комісією у складі:

Голова:	Декан факультету технічних систем та енергоефективних технологій, кандидат технічних наук, доцент Гусак О. Г.
Члени комісії:	1. Завідувач кафедри прикладної екології, доктор технічних наук, професор Пляцук Л. Д. 2. Заступник декану факультету технічних систем та енергоефективних технологій, кандидат технічних наук, доцент Савченко Є. М.

Комісія провела роботу щодо визначення фактичного впровадження дисертаційного дослідження Барсукової Ганни Володимирівни «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище при утилізації залізного купоросу виробництва пігментного двоокису титану» у навчальний процес

Продовження Додатку В

факультету технічних систем та енергоефективних технологій Сумського державного університету (СумДУ).

За результатами розгляду дисертаційної роботи Барсукової Ганни Володимирівни «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище при утилізації залізного купоросу виробництва пігментного двоокису титану» комісією встановлено:

1. Розроблені в дисертаційній роботі науково-методичні підходи до утилізації промислового відходу – залізного купоросу; досліджені зміни основних фізичних та хімічних властивостей ґрунтів району відвалу залізного купоросу; спрогнозована екологічна оцінка та розраховано економічну шкоду, заподіяну ґрунтам району відвалу залізного купоросу використовуються у курсах лекцій дисципліни «Ландшафтна екологія» за темами «Охорона ґрунтового покриву», «Основні типи антропогенних ландшафтів»; дисципліни «Хімія екосистем» за темами «Технічна діяльність людини та її геохімічні наслідки» та «Екологічні біотехнології» за темою «Біохімічні процеси очищення ґрунтових екосистем».

2. Досліджені елементний склад залізного купоросу і фізичні та хімічні основи технології переробки відходу виробництва пігментного двоокису титану: можливість амонілізу, отримання суспензії ОГЗ та її фільтрація; запропоновано за допомогою репульпації відмивання пасти ОГЗ від високого вмісту сірки; досліджені хімічний вміст фільтрату та пасти ОГЗ після відмивання; запропоновано вторинне використання продуктів технології (фільтрату – в якості мінерального добрива, пасти ОГЗ – водовбирної добавки до вологого концентрату залісної руди) використовуються у курсах лекцій дисципліни «Техноекологія» за темами «Проектування та розрахунок засобів захисту літосфери» та «Технології утилізації відходів» за темами «Безвідходні технології утилізації багатотоннажних відходів хімічної промисловості» при підготовці бакалаврів за напрямком «Технології захисту навколишнього середовища»

Голова комісії:

Члени комісії:



О. Г. Гусак

Л. Д. Пляцук

Є. М. Савченко

Додаток Г

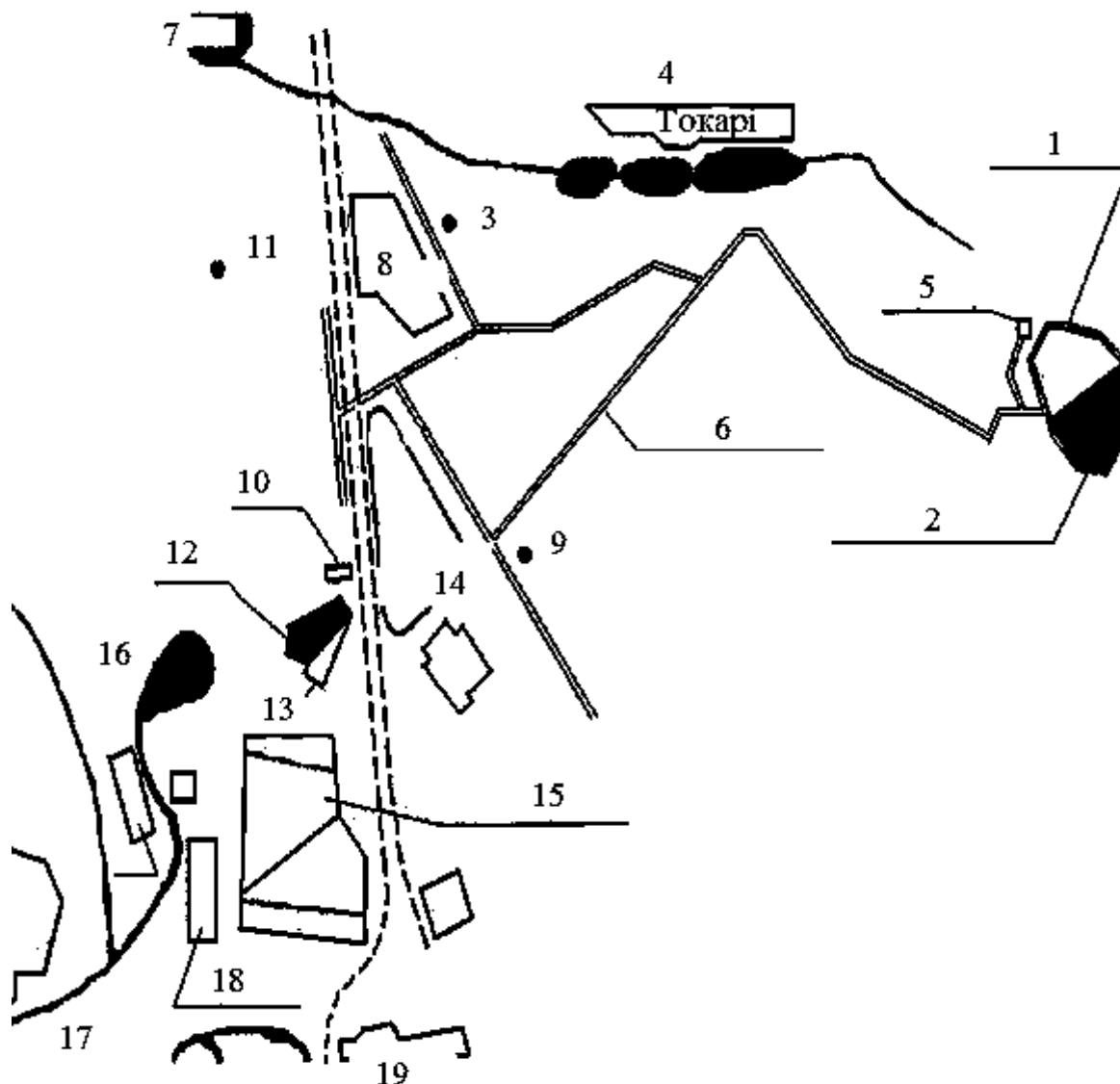
Географічне місце розташування підприємств виробництва пігментного
двоокису титану

1 – ПАТ «Сумхімпром» виробляє 40 000 т на рік TiO_2 , накоплено 1,5 млн т залізного купоросу; 2 – ПрАТ «Кримський ТИТАН» виробляє 80 000 т на рік TiO_2 , накоплено 3 млн т залізного купоросу

Рисунок А.1 – Карта регіонів з позначеннями основних виробників TiO_2

Додаток Д

Схематичне розташування відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумихіпром»



1 – існуючий відвал залізного купоросу; 2 – існуючий відвал фосфогіпсу II черга; 3 – водозбір «Токарі»; 4 – с. Токарі; 5 – діюча станція нейтралізації; 6 – діюча під'їзна автодорога до відвалів; 7 – оз. Чехова; 8 – с. Василівка; 9 – водозбір «Хімпром»; 10 – очисні споруди; 11 – водозбір «Пришиб»; 12 – відвал фосфогіпсу I черга; 13 – буферний ставок; 14 – виробничий майданчик; 15 – шламонакопичувач титанового виробництва; 16 – озера; 17 – р. Псел; 18 – профілакторій «Олдиш»; 19 – с. Новоселиця

Рисунок Б. 1 – Схема знаходження відвалу залізного купоросу ПАТ

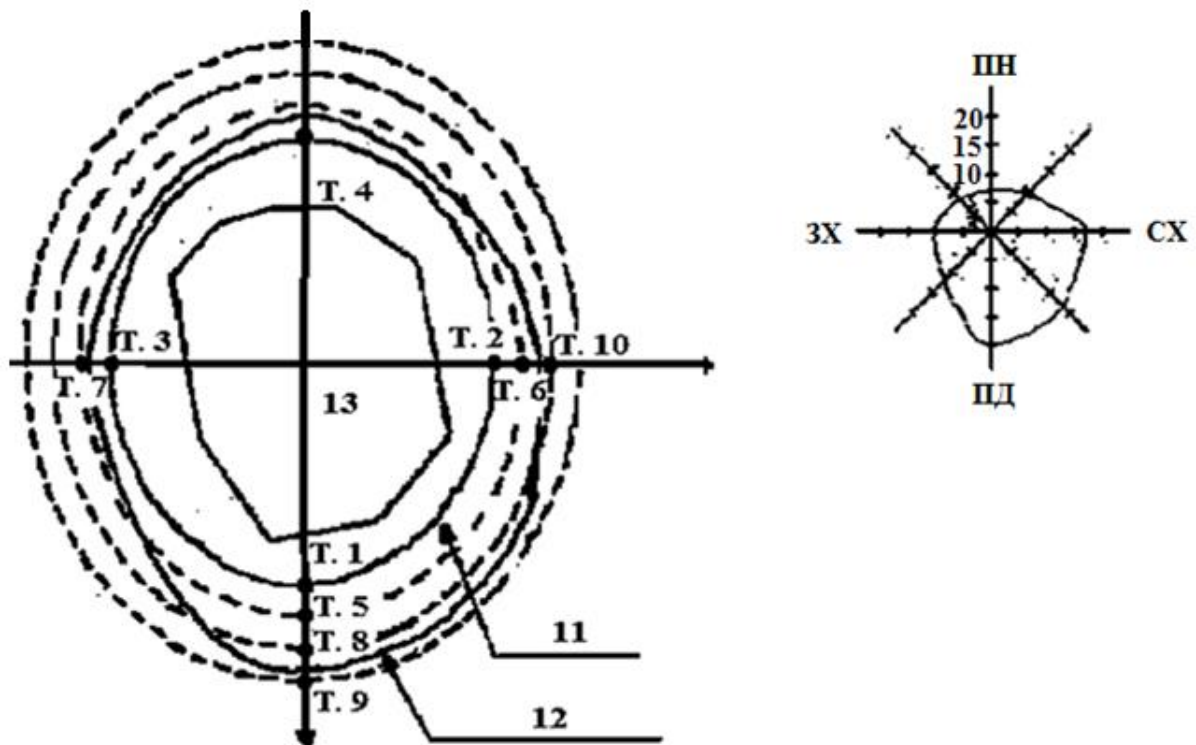
«Сумихіпром»

Додаток Е

Характеристика відвалу залізного купоросу ПАТ «Сумихімпром»

Проектний обсяг	2,5 млн т
Фактичний обсяг залізного купоросу	1,5 млн т
Розрахунковий термін експлуатації	35 років
Рік пуску	1 987 р.
Площа відвалу із санітарно-захисною зоною	1,988 га
Площа місця відвалу відходів	1,5 га
Глибина відвалу	40 м
Віддаленість: від с. Токарі	800 м
від ставка с. Токарі	1 500 м
від водозабірних споруд	6 000 м
Глибина залягання підземних вод	20 м
Глибина залягання ґрунтових вод	3,0–4,0 м
Географічні координати відвалу	50°55' п. ш., 34°58' с. д.

Додаток Ж

Карта-схема району спеціалізованого відвалу залізного купоросу
ПАТ «Сумихімпром»

Т. 1 – місце відбору проб ґрунту на відстані 10 м на південь від відвалу; Т. 2 – місце відбору проб ґрунту на відстані 10 м на схід від відвалу; Т. 3 – місце відбору проб ґрунту на відстані 10 м на захід від відвалу; Т. 4 – місце відбору проб ґрунту на відстані 10 м на північ від відвалу; Т. 5 – місце відбору проб ґрунту на відстані 20 м на південь від відвалу; Т. 6 – місце відбору проб ґрунту на відстані 20 м на схід від відвалу; Т. 7 – місце відбору проб ґрунту на відстані 20 м на захід від відвалу; Т. 8 – місце відбору проб ґрунту на відстані 30 м на південь від відвалу; Т. 9 – місце відбору проб ґрунту на відстані 40 м на південь від відвалу; Т. 10 – місце відбору проб ґрунту на відстані 30 м на схід від відвалу; 11 – санітарно-захисна зона; 12 – фонові концентрації; 13 – відвал залізного купоросу

Рисунок Г. 1 Схема позначень відбору проб ґрунту району відвалу

Додаток 3

Розрахунок матеріального балансу установки по переробці залізного купоросу
за умови отримання 100 % заліза 2 т/год

Склад залізного купоросу: $Fe_{\text{заг}}$ – 19,6 %, Fe^{2+} – 17 %, TiO_2 – 1,2 %, $H_2SO_{4\text{заг}}$ – 56,2 %, $H_2SO_{4\text{вільн}}$ – 21 %.

Прийнятні позначення:

$SO_{3\text{вільн}}$ – вільний SO_3 у складі сірчаної кислоти;

SO_{3f} – SO_3 , зв'язаний у складі сульфату заліза;

SO_{3t} – SO_3 , зв'язаний у складі сульфату титану;

$H_2O_{\text{структ.зв}}$ – вода, яка зв'язана у складі сірчаної кислоти;

$H_2O_{\text{хім.зв}}$ – вода, яка зв'язана у вигляді $Fe(OH)_2$;

$H_2O_{\text{вільн}}$ – вода вільна;

SA – сульфат амонію.

Таблиця 3. 1 – Стадія 1, приготування розчину сульфату заліза

ПРИХІД		ВИТРАТИ	
Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т	Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т
1	2	3	4
1. Залізний купорос, закиснений, в тому числі:	10 204,08	1. Розчин, що вміщує Fe^{2+} і Fe^{3+} , у тому числі:	244 496,75
FeO	2 243,88	FeO	3 559,14
Fe_2O_3	364,28	Fe_2O_3	1 151,04
TiO_2	102,04	TiO_2	182,32

Продовження Додатку 3

Кінець таблиці 3. 1

1	2	3	4
SO ₃	1 748,98	SO ₃	75
SO _{3f}	2 870,4	SO _{3f}	4 459,45
SO _{3t}	62,24	SO _{3t}	62,24
Пр ₁	15,32	SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	2 293,7
Пр ₂	61,22	Пр ₁	27,38
H ₂ O _{структ.зв}	393,52	Пр ₂	79,32
H ₂ O _{вільн}	2 342,2	H ₂ O _{хім.зв}	6,78
		H ₂ O _{вільн}	238,07
2. Промивна вода з 3-ї стадії промивання, у тому числі:	20 565,16		1 226,61
SA	8,58	.	
H ₂ O	4 080		
3. Оксиди заліза з оборотною пастою	10 204,08		
1.1 Тверда фаза, у тому числі:	2 551,01		
FeO	1 315,26		
Fe ₂ O ₃	786,76		
TiO ₂	80,28		
SO ₃	0		
SO _{3f}	14,76		
SO _{3t}	0		
SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	16,24		
Пр ₁	12,06		
Пр ₂	0		
H ₂ O _{хім.зв.}	325,66		
1.2 Рідка фаза, у тому числі:	7 653,06		
SA	2 268,88		
Пр ₂	18,1		
NH ₃ _{вільн}	6,78		
H ₂ O _{вільн}	5 359,3		
Разом	2 4496,74	Разом	24 496,74

Таблиця 3. 2 – Стадія 2, амоноліз пульпи і її окиснення

ПРИХІД		ВИТРАТИ	
Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т	Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т
1	2	3	4
1. Розчин, що вміщує суміш Fe^{2+} і Fe^{3+} , у тому числі:	24 496,75	1. Готова суспензія ОГЗ	49 055,65
		1.1 Тверда фаза, у тому числі:	5 793,45
FeO	3 559,14	FeO	2 986,99
Fe ₂ O ₃	1 151,04	Fe ₂ O ₃	1 786,76
TiO ₂	182,32	TiO ₂	182,32
SO ₃ вільн	75	SO ₃ f	33,51
SO ₃ f	4 459,45	SO ₃ t	0
SO ₃ t	62,24	SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	36,87
SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	2 293,7	Пр ₁	27,38
Пр ₁	27,38	H ₂ O _{хім.зв}	739,62
Пр ₂	6,78		
H ₂ O _{хім.зв}	238,07		
H ₂ O _{вільн}	12 262,61		
2. Кисень повітря		1.2 Рідка фаза, у тому числі:	43 262,2
O ₂	63,56	SA	12 825,83
		Пр ₂	102,31
3. Промивні води стадії фільтрації у тому числі:	19 022,83	NH ₃ вільн	38,39
		H ₂ O _{вільн}	30 295,67
SA	2 875,24		
Пр ₂	23		
NH ₃ вільн	645,19		
H ₂ O _{вільн}	15 479,4		

Кінець таблиці 3. 2

4. Аміачна вода, концентрована, у тому числі:			
	5 472,51		
NH_3 вільн	1 368,13		
H_2O вільн	4 104,38		
Разом	49 055,65	Разом	49 055,65

Таблиця 3. 3 – Стадія 3, фільтрація пульпи з виділенням товарного фільтрату

ПРИХІД		ВИТРАТИ	
Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т	Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т
1	2	3	4
1. Готова суспензія ОГЗ	49 055,65	1. Волога паста ОГЗ на промивання	12 970
1.1 Тверда фаза, у тому числі:	5 793,45	1.1 Тверда фаза, у тому числі:	3 242,4
FeO	2 986,99	FeO	1 671,7
Fe ₂ O ₃	1 786,76	Fe ₂ O ₃	1 000
TiO ₂	182,32	TiO ₂	102,04
SO _{3f}	33,51	SO ₃ вільн	0
SO _{3t}	0	SO _{3f}	18,75
SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	36,87	SO _{3t}	0
Pr ₁	27,38	SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	20,63
H ₂ O _{хім.зв}	739,62	Pr ₁	15,32
		H ₂ O _{хім.зв}	413,96
1.2 Рідка фаза, у тому числі:	43 262,2	1.2 Рідка фаза, у тому числі:	9 727,3
SA	12 825,83	SA	2 883,8
Pr ₂	102,31	Pr ₂	23
NH ₃ вільн	38,39	NH ₃ вільн	8,63
H ₂ O _{вільн}	30 295,67	H ₂ O _{вільн}	6 811,8

Кінець таблиці 3. 3

1	2	3	4
		2. Фільтрат – розчин сульфату амонію, у тому числі:	25 882
		SA	7 673,1
		Пр.2	61,21
		NH ₃ вільн	22,98
		H ₂ Oвільн	18 125
		3. Паста ОГЗ оборотна	10 204
		3.1 Тверда фаза, у тому числі:	2 551
		FeO	1 315,3
		Fe ₂ O ₃	786,76
		TiO ₂	80,28
		SO ₃ вільн	0
		SO _{3f}	14,76
		SO _{3t}	0
		SA=(NH ₄) ₂ SO ₄	16,24
		Пр ₁	12,06
		H ₂ O _{хім.зв}	325,66
		1.2 Рідка фаза, у тому числі:	7 653,1
		SA	2 268,9
		Пр ₂	18,1
		NH ₃ вільн	6,78
		H ₂ Oвільн	5 359,3
Разом	49 055,65	Разом	49 056

Таблиця 3. 4 – Стадія 4, перше промивання осаду оксидів заліза,

ПРИХІД		ВИТРАТИ	
Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т	Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т
1	2	3	4
1. Вологий осад на 1-е промивання	12 969,72	1. Вологий осад після 1 промивання	11 613,59
1.1 Тверда фаза, у тому числі:	3 242,43	1.1 Тверда фаза, у тому числі:	3 242,4
FeO	1 671,73	FeO	1 671,7
Fe ₂ O ₃	1 000	Fe ₂ O ₃	1 000
TiO ₂	102,04	TiO ₂	102,04
SO ₃ вільн	0	SO ₃ вільн	0
SO _{3f}	18,75	SO _{3f}	18,75
SO _{3t}	0	SO _{3t}	0
SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	20,63	SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	20,63
Pr ₁	15,32	Pr ₁	15,32
H ₂ O _{хім.зв}	413,96	H ₂ O _{хім.зв}	413,96
1.2 Рідка фаза, у тому числі:	9 727,3	1.2 Рідка фаза, у тому числі:	8 371,2
SA	2 883,83	SA	1 265,3
Pr ₂	23	Pr ₂	10,12
NH ₃ вільн	8,63	NH ₃ вільн	283,92
H ₂ O _{вільн}	6 811,84	H ₂ O _{вільн}	6 811,8

Кінець таблиці 3. 4

1	2	3	4
2. Фільтрат 2 промивання, у тому числі:	15 120,44	2. Загальна маса фільтрату промивання на амонізі, у тому числі:	19 022,83
SA	1 256,69	SA	2 875,2
Pr ₂	10,12	Pr ₂	23
NH ₃ _{вільн}	283,92	NH ₃ _{вільн}	645,19
H ₂ O _{вільн}	13 569,71	H ₂ O _{вільн}	15 479
3. Ам'ячна вода промивання осаду, у тому числі:	2 546,25		
NH ₃	636,56		
H ₂ O	1 909,69		
Разом	30 636,42	Разом	30636

Продовження Додатку 3

Таблиця 3. 5 – Стадія 5, друге промивання осаду оксидів заліза

ПРИХІД		ВИТРАТИ	
Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т	Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т
1	2	3	4
1. Вологий осад на друге промивання	11 613,59	1. Вологий осад після 2 промивання	12 380
1.1 Тверда фаза, у тому числі:	3242,43	1.1 Тверда фаза, у тому числі:	3242,4
FeO	1 671,73	FeO	1 671,7
Fe ₂ O ₃	1 000	Fe ₂ O ₃	1 000
TiO ₂	102,04	TiO ₂	102,04
SO ₃ вільн	0	SO ₃ вільн	0
SO _{3f}	18,74	SO _{3f}	18,74
SO _{3t}	0	SO _{3t}	0
SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	20,63	SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	20,63
Pr ₁	15,32	Pr ₁	15,32
H ₂ O _{хім.зв}	413,96	H ₂ O _{хім.зв}	413,96
1.2 Рідка фаза, у тому числі:	8 371,16	1.2 Рідка фаза, у тому числі:	9 137,1
SA	1 265,28	SA	759,4
Pr ₂	10,12	Pr ₂	6,12
NH ₃ вільн	283,92	NH ₃ вільн	171,57
H ₂ O _{вільн}	6 811,84	H ₂ O _{вільн}	8 200
2. Фільтрат третього промивання, у тому числі:	15 886,37	2. Промивний фільтрат на перше промивання, у тому числі:	15 120
SA	750,81	SA	1 256,7
Pr ₂	6,12	Pr ₂	10,12
NH ₃ вільн	171,57	NH ₃ вільн	283,92
H ₂ O _{вільн}	14 957,87	H ₂ O _{вільн}	13 570
Разом	27 499,96	Разом	27 500

Таблиця 3. 6 – Стадія 6, третє (водне) промивання осаду оксидів заліза

ПРИХІД		ВИТРАТИ	
Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т	Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т
1	2	3	4
1. Волога паста на водне промивання	12 379,52	1. Волога паста ОГЗ (відмита) на переробку	12 970
1.1 Тверда фаза, у тому числі:	3 242,43	1.1 Тверда фаза, у тому числі:	3 242,4
FeO	1 671,73	FeO	1 671,7
Fe ₂ O ₃	1 000	Fe ₂ O ₃	1 000
TiO ₂	102,04	TiO ₂	102,04
SO ₃ вільн	0	SO ₃ вільн	0
SO _{3f}	18,74	SO _{3f}	18,74
SO _{3t}	0	SO _{3t}	0
SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	20,63	SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	20,63
Пр ₁	15,32	Пр ₁	15,32
H ₂ O _{хім.зв}	413,96	H ₂ O _{хім.зв}	413,96
1.2 Рідка фаза, у тому числі:	9 137,09	1.2 Рідка фаза, у тому числі:	9 727,3
SA	759,4	SA	
Пр ₂	6,12	Пр ₂	
NH ₃ вільн	171,57	NH ₃ вільн	
H ₂ O _{вільн}	8 200	H ₂ O _{вільн}	
2. Вода технічна, у тому числі:		2. Промивний фільтрат на друге промивання, у тому числі:	15 886
H ₂ O _{вільн}	20 565,16	SA	750,81
		Пр.2	6,12
		NH ₃ вільн	171,57
		H ₂ O _{вільн}	14 958
		3. Промивний фільтрат на розчинення залізного купоросу, у тому числі:	4 088,6
		SA	8,58
		H ₂ O _{вільн}	4 080
Разом	32 944,68	Разом	32 945

Таблиця 3. 7 – Стадія 7, сушіння оксидів заліза

ПРИХІД		ВИТРАТИ	
Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т	Найменування продуктів і компонентів	Масова витрата, кг/т
1	2	3	4
1. Вологий осад після промивання	12 969,72	1. Висушені оксиди заліза, у тому числі:	3 057,8
1.1 Тверда фаза, у тому числі:	3 242,43	(Fe _{заг.})	(2000, 65 %)
FeO	1 671,73	FeO	1 671,7
Fe ₂ O ₃	1 000	Fe ₂ O ₃	1 000
TiO ₂	102,04	TiO ₂	102,04
SO ₃ вільн.	0	SO _{3f}	18,75
SO _{3f}	18,74	SA=(NH ₄) ₂ SO ₄	20,63
SO _{3t}	0	Pr ₁	15,32
SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	20,63	H ₂ O _{хім.зв}	168,17
Pr ₁	15,32	H ₂ O _{вільн}	61,61
H ₂ O _{хім.зв}	413,96		
1.2 Рідка фаза, у тому числі:	9 727,29		
H ₂ O _{вільн}	12 233 (75 %)		
2. Ретурний продукт, у тому числі:		2. Ретурний продукт, у тому числі:	12 233
FeO	6 686,92	FeO	6 686,9
Fe ₂ O ₃	4 000	Fe ₂ O ₃	4 000
TiO ₂	408,16	TiO ₂	408,16
SO _{3f}	75	SO _{3f}	75
SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	82,52	SA = (NH ₄) ₂ SO ₄	82,52
Pr ₁	61,28	Pr ₁	61,28
H ₂ O _{хім.зв}	672,68	H ₂ O _{хім.зв}	672,68
H ₂ O _{вільн}	246,44	H ₂ O _{вільн}	246,44
		3. Пара води	9 911,5
Разом	25 199,12	Разом	25 199

Додаток I

Використання тонкодисперсних оксидів заліза замість бентоніту

«УТВЕРЖДАЮ»

Главный инженер

ОАО «Полтавский ГОК»

Лотоус В.В.

« » января 2003 г.

ПРОТОКОЛ

Технического совещания по вопросу использования тонкодисперсных оксидов железа вместо бентонита на стадии получения обожженных окатышей

Присутствовали:

От ОАО «Полтавский ГОК»:

Главный окомкователь Билоус В.Н., зам. начальника производственного отдела Таран Е.В., главный технолог цеха производства окатышей Беланошко А.Н.

От ГосНИИ «МИНДИП» начальник отдела Карпович Э.А.

СЛУШАЛИ:

Информацию представителя ГосНИИ Минеральных удобрений и пигментов «МИНДИП» Карповича Э.А. о результатах исследований выполненных во исполнение решений Протокола техсовещания «Полтавского ГОК» от 25.11.98 г. Совещанию сообщено о принципах получения тонкодисперсных оксидов железа, основных свойствах оксидов железа, которые предлагаются к использованию в производстве обожженных окатышей вместо бентонита.

С применением тонкодисперсных оксидов железа на основе железорудного концентрата Полтавского ГОКа в лабораторных условиях получены обожженные окатыши. Совещанию представлены образцы порошковидного тонкодисперсного оксида железа, гранулы из этого порошка, прокаленные при 950 °С, обожженные при 1280-1320 °С окатыши из концентрата приготовленные с добавкой 0,8 % бентонита и окатыши с добавкой 1% тонкодисперсных оксидов железа.

При обсуждении содержания сообщения главный окомкователь Билоус В.Н. отметил, что вопрос исключения бентонита из технологии сохраняет свою актуальность. Предлагаемая ГосНИИ «МИНДИП» добавка содержащая 62-64 % железа и не более 0,5 % S в принципе может рассматриваться как потенциальный заменитель бентонита, однако предложение требует проведения детальных промышленных испытаний. При текущей потребности добавки 5т/час для предварительной оценки стадии окомкования необходимо не менее 120 т тонкодисперсных оксидов железа, а для исследований влияния добавки на все стадии агломерации 1000 т. Было высказано опасение, что существующая система пневмотранспортировки бентонита окажется неработоспособной для оксидов железа. В заключении он высказал мнение о том, что если будут созданы

предпосылки для проведения промышленных испытаний, их целесообразно проводить с участием отраслевого института «Механобрчермет».

Главный технолог цеха производства окатышей Белоножка А.Н. высказал свое мнение о том, что при проработке предложения, необходимо принять во внимание экологические вопросы технологии, высказал сомнения по эффективности предлагаемой добавки и поддержал мнение, что испытания следует вести с участием института «Механобрчермет». В своем сообщении он информировал совещание о результатах анализа образцов продуктов представленных ГосНИИ «МИНДИП».

1. Порошок оксидов железа высушенных: Fe-58,5 %, CaO-0,35 %, MgO-следи, остаток на сите 0,053 мм-32,8 %.
2. Оксиды железа гранулированные и прокаленные при 950°C (обр. № 331): Fe-63,2 %, CaO-0,35 %, SiO₂-следи, MgO-следи. *прок. на раз. 33 кг/ок*
3. Образец № 327 (концентрат + 1 % оксидов железа) прокаленный при 1280-1320 °C: Fe-62,8 %, CaO-0,35 %, SiO₂-8,59, MgO-0,72, прочность на раздавливание 201 Дж/ок.
4. Образец № 328 (концентрат + 0,8 % белитовитя) прокаленный при 1280-1320 °C: Fe-62,8 %, CaO-0,34 %, SiO₂-MgO-0,7%, прочность на раздавливание- 257 Дж/ок.

После обсуждения вопроса главный инженер

РЕШИЛ:

1. Рекомендовать ОАО «СУМЫХИМПРМ» совместно с ГосНИИ «МИНДИП» выполнить полупромышленные испытания в институте «Механобрчермет» с разработкой технологического регламента производства окатышей с использованием в качестве связующей добавки тонкодисперсных оксидов железа.
2. ГосНИИ «МИНДИП» совместно с институтом Механобрчермет выполнить технико-экономическое обоснование целесообразности применения тонкодисперсных оксидов железа на фабрике окомкования ОАО «Полтавский ГОК».
3. ОАО «Полтавский ГОК» рассмотреть на техническом совете результаты исследований с целью определения целесообразности промышленных испытаний технологии.
4. ОАО «Сумыхимпром» рассмотреть возможность обеспечения тонкодисперсными оксидами железа полупромышленных испытаний в институте «Механобрчермет» и промышленных испытаний на ОАО «Полтавский ГОК».

От ГосНИИ «МИНДИП»
Э.А.Карпович

От ОАО «Полтавский ГОК»
Билоус В.Н.

Додаток К

Пропозиції по використанню тонкодисперсних оксидів заліза

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ
ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫЙ
КОМБИНАТ

50066 г.Кривой Рог
Днепропетровской области
телетайп 106167 "Рубин"
факс (0564) 51-32-82
код ОКПО предприятия 00190977
расчетный счет № 260070159654
отделение "Укрэксимбанка"
г.Кривой Рог
Терновское ТОВО МФО 305589

СИСТЕМА КАЧЕСТВА
ДСТУ ISO-9001-95



ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
ЦЕНТРАЛЬНИЙ
ПРИНЧО-ЗБАГАЧУВАЛЬНИЙ
КОМБІНАТ

50066 м.Кривий Ріг
Дніпропетровської області
телетайп 106167 "Рубін"
факс (0564) 51-32-82
код ЗКПО підприємства 00190977
розрахунковий рахунок № 260070159654
відділення "Укрэксимбанка"
м.Кривий Ріг
Тернівське ТОВБ МФО 305589

СИСТЕМА ЯКОСТІ
ДСТУ ISO-9001-95

13/4
24.01.2003 г.

Директору
ГосНИИ «МИНДИП»
ЗАРЕЧЕННОМУ В.Г.

40012 г.Сумы п/о 12

Касается предложения по
использованию тонкодисперсных
оксидов железа.

Нами рассмотрена информация Вашего сотрудника Карповича Э.А., касающаяся информация вопроса использования тонкодисперсных оксидов железа при производстве окатышей, а представленные образцы продуктов переданы на аналитические исследования.

Сообщаем, что исходя из Ваших данных, текущий расход добавки на существующие мощности производства окатышей составляет 3-4 т/час, Проведение промышленных испытаний потребует до 1 тыс тонн предлагаемой добавки.

Для научно-технического обоснования промышленных испытаний следует иметь заключение отраслевого института «Механобрчермет».

Первый заместитель
председателя правления-
технический директор

А.И. Дмитриенко

000181