МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Кафедра екології та природозахисних технологій

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

зі спеціальності
183 Технології захисту навколишнього середовища

Тема роботи: Інноваційні технології вилучення тяжких кольорових металів із шламів

Виконав:
студент гр. ТСм-21
Троцик В. А.

Керівник:
доцент, к.т.н., Васькін Р. А.

Залікова книжка
№ 22510280

Підпис: _____
дата, підпис

Підпис: _____

Консультант з охорони праці:
старший викладач, к.т.н.
Фалько В.В.

Підпис:
_____
дата, підпис

Захищена з оцінкою
_____
оцінка, дата

Секретар ЕК
старший викладач, к.т.н.
Батальцев Є.В.

Суми 2023

Сумський державний університет
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій
Кафедра екології та природозахисних технологій
Спеціальність 183 Технології захисту навколишнього середовища

ЗАТВЕРДЖУЮ:
Зав. кафедрою _____
_____
“_____” _____ 20____ р.

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА

Троцика Владислава Анатолійовича

1. Тема проекту (роботи) Інноваційні технології вилучення тяжких кольорових металів із шламів, затверджена наказом по університету від “21” _листопада_ 2023 р. № 1315-VI

2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи) 25 грудня 2023 року

3. Вихідні дані до проєкту (роботи)_ патентна база щодо засобів наскрізного вилучення кольорових металів; кількісний склад кольорових металів в шламу.

4. Зміст розрахунково–пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити)
провести літературний огляд за досліджуваною тематикою; провести критичний аналіз засобів наскрізного вилучення кольорових металів; зробити аналіз засобів селективного вилучення металів; визначити оцінку вартості витрат та рентабельність переробки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов’язкових креслень)
Загальна характеристика складу досліджуваної сировини; рентгенофазовий аналіз шламу; раціональний склад гідратного шламу; константи стійкості комплексів міді, нікелю та кальцію; умови та результати вилуговування при температурі 20 °С; умови та результати вилуговування при температурі 50 °С; умови та результати вилуговування при температурі 80 °С; значення pH осадження гідроксидів металів; залежність вилучення нікелю розчин Трилона Б від pH; залежність вилучення міді у розчин Трилона Б від pH; вилучення нікелю в розчин за різних pH; вилучення міді розчин при різних pH; вилучення кальцію в розчин за різних pH; вилучення миш'яку в розчин за різних pH; склад продуктів, отриманих після осадження миш'яку; склад продуктів, одержаних після очищення фільтрату від міді; склад продуктів, отриманих після осадження нікелю; матеріальний баланс.

6. Консультанти по проекту (роботі), із значенням розділів проекту, що стосуються їх

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	Фалько В.В.		

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Літературний огляд за досліджуваною проблематикою	Вересень 2023 р.	
2	Робота над розділом «Вивчення процесу вилуговування гідратного шлама»	Вересень 2023 р.	
3	Робота над розділом «Характеристика пропонованої технологічної схеми	Жовтень 2023 р.	
4	Техніко-економічне обгрунтування технології	Листопад 2023 р.	
5	Визначення еколого-економічної шкоди від забруднення земель хімічними речовинами	Листопад 2023 р.	
6	Робота над розділом «Охорона праці та захист у надзвичайних ситуаціях»	27.11.23	
7	Робота над економічною частиною	05.12.23	
8	Оформлення роботи	16.12.23	

7. Дата видачі завдання 25.09.2023 року

Студент _____ В. А. Троцик

Керівник проекту _____ Р. А. Васькін

РЕФЕРАТ

Структура та обсяг випускної кваліфікаційної роботи магістра

Робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, який містить 72 найменувань. Загальний обсяг кваліфікаційної роботи магістра становить 78 с., у тому числі 21 таблиці, 11 рисунків, список використаних джерел на 7 сторінках.

Мета роботи – Інноваційні технології вилучення кольорових металів (мідь, нікель) на підприємствах кольорової металургії за рахунок переробки шламу.

Відповідно до поставленої мети було вирішено такі *завдання*: провести літературний огляд за досліджуваною тематикою; провести критичний аналіз засобів наскрізного вилучення кольорових металів; зробити аналіз засобів селективного вилучення металів; визначити оцінку вартості витрат та рентабельність переробки.

Об’єкт дослідження – шлами нейтралізації відпрацьованого електроліту.

Предмет дослідження – підвищення екологічної безпеки довкілля за рахунок впровадження технології наскрізного вилучення кольорових металів на медерафінувальних виробництвах за рахунок переробки шламу.

Методи дослідження. Методологічною основою роботи є діалектичний метод наукового пізнання, теоретичний аналіз наукової і спеціальної літератури, дослідницьки випробування, системний підхід.

Досліджено та оптимізовано процеси вилуговування шламів водним розчином Трилону Б, очищення отриманого трилонатного розчину від металів-домішок, регенерації розчинника.

Ключові слова: КОЛЬОРОВІ МЕТАЛИ, ШЛАМ, ПЕРЕРОБКА ШЛАМУ, ЗАСОБИ ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ, КОЛЬОРОВА МЕТАЛУРГІЯ.

ЗМІСТ

Вступ…….....5
Розділ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ЗА ДОСЛІДЖУВАНОЮ ТЕМАТИКОЮ.7
1.1 Місце утворення шламів…….…7
1.2 Загальна характеристика складу досліджуваної сировини……....…8
1.3 Засоби переробки багатокомпонентної техногенної сировини …….10
Розділ 2. ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ ГІДРАТНОГО ШЛАМУ……...22
2.1 Комплексоутворення у водних розчинах іонів кольорових металів……22
2.2 Вплив початкових умов вилуговування на вилучення ТМ і миш'яку….27
2.3 Вивчення кінетики вилуговування гідроксидів міді та нікелю…… 31
2.4 Вилуговування реального шламу……... 33
Розділ 3. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОПОНОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ……....36
3.1 Особливості видів вилуговування шламу…..……..…….... 36
3.2 Особливості очищення від миш'яку, міді, нікелю……..…....38
3.3 Принципова технологічна схема переробки гідроксидного шламу…….....40
Розділ 4. ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА…….…47
4.1 Техніко-економічне обгрунтування технології…….…….47
4.2 Визначення плати за надлімітне розміщення відходів…….. 51
Розділ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА У НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ……...……..…..53
5.1 Визначення еколого-економічних збитків від забруднення ґрунтів та земель техногенними відходами……... 53
5.2 Визначення еколого-економічної шкоди від забруднення земель хімічними речовинами……..…… 54
5.3.Аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів……... 55
5.4 Розрахунок параметрів мікроклімату виробничого приміщення, в якому знаходиться обладнання з переробки багатокомпонентної техногенної сировини. Розрахунок повітрообміну……59
ВИСНОВКИ…….. 70
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ……...71

ВСТУП

Актуальність теми дослідження визначена тим, що щорічно на підприємствах кольорової металургії утворюється велика кількість твердих відходів виробництва, що містять цінні компоненти і є високотоксичними для навколишнього середовища. Одним з таких відходів є шлами, отримані нейтралізацією некондиційних технологічних розчинів, що характеризуються значним вмістом важких металів, так, для шламів нейтралізації характерна наявність іонів нікелю, міді, сурми, заліза, цинку, свинцю, миш'яку та інших. Тому шлами, що утворилися у процесі нейтралізації, є цінною техногенною сировиною. Як нейтралізуючий агент найбільш часто використовується вапняне молоко, що визначає хімічний і мінералогічний склад шламів, що формуються.

Низький вміст у шламі кольорових металів та складність їх вилучення з сировини, наявність миш'яку та інших компонентів, що підвищують токсичність, не дозволяють застосувати до цих об'єктів традиційні схеми переробки.

Тому дослідження, спрямовані на пошуки та вирішення цих проблем, є актуальними і важливими для підвищення екологічної безпеки.

Мета роботи – обґрунтувати та експериментально перевірити ефективність технології вилучення кольорових металів (мідь, нікель) за рахунок переробки шламу.

Для досягнення зазначеної мети було поставлено та вирішено такі **завдання**: провести літературний огляд за досліджуваною тематикою; провести критичний аналіз засобів вилучення кольорових металів; зробити аналіз засобів селективного вилучення металів; визначити оцінку вартості витрат та рентабельність переробки.

Об’єкт дослідження – лежалі шлами нейтралізації відпрацьованого електроліту.

Предмет дослідження – підвищення екологічної безпеки довкілля за рахунок впровадження технології наскрізного вилучення кольорових металів на медерафінувальних виробництвах за рахунок переробки шламу.

Методи дослідження. Методологічною основою роботи є діалектичний метод наукового пізнання, теоретичний аналіз наукової і спеціальної літератури, дослідницьки випробування, системний підхід.

Наукова новизна: вперше здійснено дослідження переробки мишаковмісних шламів нейтралізації відпрацьованих електролітів з метою селективного вилучення цінних металів (мідь, нікель).

Практична цінність. Результати досліджень можуть бути корисними під час вилучення кольорових металів на підприємствах кольорової металургії.

Особистий внесок магістранта. Усі результати, які наведені у кваліфікаційній роботі магістра, одержані самостійно. Було запропоновано нову технологію наскрізного вилучення кольорових металів на медерафінувальних виробництвах за рахунок переробки шламу, яка відповідає вимогам екологічної безпеки, підвищує рівень комплексності використання сировини. Також технологія дозволяє істотно знизити обсяги твердих відходів, що утворюються на підприємстві.

РОЗДІЛ 1
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ЗА ДОСЛІДЖУВАНОЮ ТЕМАТИКОЮ

1.1 Місце утворення шламів

Технологічна схема підприємств, де утворюються шлами після нейтралізації відпрацьованого електроліту, передбачає виведення частини електроліту через накопичення у ньому домішок, особливо миш'яку, сурми, заліза та нікелю. Утворення домішок обумовлено складною структурою сировини, що містить мідь, в пірометаллургічному циклі виробництва рафінованої міді, відсутність ефективного виведення домішок при конвертуванні і вогневому рафінуванні, веденні електролізу при високій щільності струму. Розчинні домішки підвищують в'язкість електроліту, за певних умов утворюють пластівці плавучого шламу, які, залишаються на катоді з утворенням дендритів, знижують якість катодної міді, а з'єднання миш'яку, сурми, вісмуту викликають заростання трубопроводів і арматури [1].

Таким чином, при електролізі виведення частини електроліту вирішує важливе завдання інтенсифікації виробництва та стабілізації складу мідь містить електроліту в умовах використання забрудненої домішками анодної міді.

На різних підприємствах застосовують різні схеми утилізації відпрацьованого електроліту. Схема переробки залежить від вмісту в ньому домішок і якості солей сульфату міді і сульфату нікелю і типу перероблюваної сировини.

Вторинну мідну сировину переробляють за такою схемою. Мідь із відпрацьованого електроліту витягують методом електроекстракції. Розчин після обмеження нейтралізують з отриманням гіпсового келю, що містить нікель, який відправляють на переробку на нікелеві заводи (варіант А). Спосіб характеризується великим виходом кекса гіпсу, значними втратами нікелю. Крім того, недоліком є забруднення нікелю сірчанокислого, солями кальцію та магнію

при його подальшому отриманні.

На більшості вітчизняних підприємств, що використовують мінеральну сировину, застосовується двостадійна схема вилучення міді із відпрацьованого

Кількість мідного електроліту, що електроліту (Варіант В):

– упарювання та кристалізація електроліту з отриманням сульфату міді;

– вилучення залишкової міді з випареного розчину електроекстракцією.

Після вилучення міді з розчину витягується нікель у вигляді сірчанокислої солі методом випарювання, кристалізації та подальшого рафінування, виводиться на очищення, теоретично визначається швидкістю накопичення провідної домішки до допустимих концентрацій. Тип провідної домішки залежить від складу анодів, що переробляються, але найчастіше це нікель або миш'як. Крім того, за рахунок різної ефективності катодного та анодного процесів, а також хімічного розчинення в електроліт переходить до 3,0–3,5 % міді від маси анодів, яка не осаджується на катоді та накопичується у розчині. Це призводить до необхідності виведення електроліту на переробку у ваннах з нерозчинними анодами або отримання сульфатних солей міді і нікелю [12].

1.2 Загальна характеристика складу досліджуваної сировини

Як об'єкт досліджень був використаний шлам нейтралізації відпрацьованого електроліту цеху рафінування міді, наступного складу інші, 3.73

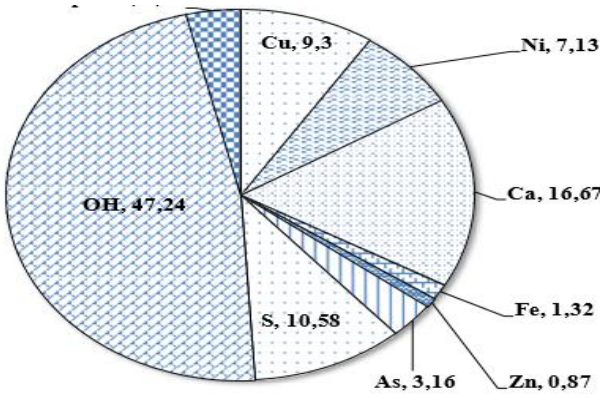


Рисунок 1.1 – Хімічний склад шламу

Додаються значень піків рентгенограми у таблиці 1.1 встановлено присутність таких сполук: $(CaSO_4)\times 2H_2O$, $Cu(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$. На підставі дифрактограми не вдалося достовірно встановити - в якому з'єднанні знаходиться миш'як. На підставі даних про склад вихідного розчину та умови його нейтралізації термодинамічно стійкою формою є арсенат кальцію ($Ca_3(AsO_4)_2$). Визначення останнього на отриманій дифрактограмі може бути утруднене через близькість значень міжплощинних відстаней із вже встановленими речовинами, присутніми у більшій кількості.

Таблиця 1.1 – Таблиця піків. Рентгенофазовий аналіз шламу (Носков В.А.)

a	a/2	рад a/2	sin	MP	I0	%
27,239	13,62	0,24	0,24	3,799	17994	97
33,956	16,98	0,30	0,29	3,063	18609	100
36,295	18,15	0,32	0,31	2,872	5418	29
34,427	17,21	0,30	0,30	3,022	2307	12
38,962	19,48	0,34	0,33	2,682	4059	22
42,006	21,00	0,37	0,36	2,496	2573	14
47,565	23,78	0,42	0,40	2,218	2741	15
50,785	25,39	0,44	0,43	2,086	2490	13
56,194	28,10	0,49	0,47	1,899	2968	16
59,187	29,59	0,52	0,49	1,811	2650	14

Таблиця 1.2 – Раціональний склад гідратного шламу (Носков В.А.)

З'єднання	Cu	Ni	Ca	Fe	Zn	As	S	O	H	Інші	Сума
$(CaSO_4)\times 2H_2O$			13,23				10,58	31,75	1,32		56,88
$Ca(OH)_2$			0,91					0,72	0,05		1,68
$Cu(OH)_2$	9,30							4,65	0,29		14,24
$Ni(OH)_2$		7,13						3,86	0,24		11,23
$Ca_3(AsO_4)_2$			2,53			3,16		2,70			8,39
$Fe(OH)_3$				1,32				1,13	0,07		2,52
$Zn(OH)_2$					0,87			0,43	0,03		1,33
Інші										3,73	3,73
Сума	9,30	7,13	16,67	1,32	0,87	3,16	10,58	45,24	2	3,73	100

1.3 Засоби переробки багатокомпонентної техногенної сировини

Традиційно способи переробки відходів металургійних виробництв поділяють на пірометаллургічні та гідрометалургійні. Однак через різноманітність складу шламів виділення металів з них не проводиться через відсутність економічно прийнятних технологій.

Пірометаллургічні методи. Сепаративні методи збагачення малопридатні, тому що не дозволяють досягти необхідної селективності та ступеня вилучення металів. Це зумовлено фазовим складом та особливостями формування сполук при утворенні шламу і, як наслідок, неможливістю забезпечення досить тонкого помелу продукту.

Відомі способи переробки техногенних відходів (гальваношламів), що містять у своєму складі мідь, нікель, хром, залізо та інші елементи, що включають їх змішування з активними хімічними речовинами (зокрема з сіркою, алюмінієвим порошком) та проведення фізико- хімічної обробки, в результаті якої шлами перетворюються на мідний або мідно-нікелевий концентрат та залізохромовий продукт. У способі [4] гальваношлами піддають активаційно-стабілізаційному випалюванню при температурі 800-1000 ° С протягом 1-3 годин на повітрі, змішують з алюмінієвим порошком з отриманням реакційної суміші і проводять алюмінотермічного відновлення окислених металів шламу.

Недоліками способів є високі вимоги до однорідності хімічного складу шламу, а також можливість самозаймання порошкового алюмінію та недостатня повнота вилучення важких металів з гальваношламів [3, 4], висока трудомісткість та низька рентабельність виробництва, що базується на способі [2].

Інший спосіб переробки шламів гальванічних виробництв [5] передбачає змішування шламу з осадом нафтовмісних стічних вод при співвідношенні 1: (0,15-1). Отриману суміш випалюють при температурі 1000-1200 °С, масу, що утворюється, подрібнюють і вилуговують сірчаною кислотою. Після

вилуговування розчин піддають фільтрації, при цьому в осаді містяться сполуки оксиду кальцію з оксидом кремнію, силікат хрому, а метали, що знаходяться у вигляді сульфатів у розчині, виділяють у вигляді гідроксидів дробовою кристалізацією при підвищенні pH до 10. До недоліків даного способу можна віднести проведення випалу при високій температурі 1000–1200°С, що призводить до сублімації таких металів, як цинк, кадмій тощо, утворенню бензпірену за рахунок термічного розкладання органічної компоненти опадів нафтовмісних стічних вод. Крім того, при такій обробці безповоротно втрачається сірчана кислота, частку якої припадає до 20% собівартості переробки гальваношламів [2, 4].

Винахід стосується способу переробки олов'янистих мідно-нікелевих шламів на бабітний сплав з одночасним використанням міді, нікелю та дорогоцінних металів. За пропонованим способом шлами піддають відновлювальної плавки з додаванням коксової дрібниці в печах, потім отриманий сплав піддають окислювальній плавці, а летючі частини шламу, що виділяються, при обох процесах переробляють звичайним способом відновної плавки на бабітний сплав. А сплав, отриманий після окислювальної плавки, відливають в аноди для подальшого напрямку в мідний електроліз, причому нікель переходить у розчин, а дорогоцінні метали у шлам.

Існує спосіб переробки твердих відходів виробництва кальцинованої соди аміачним методом [7] для відходів, одержаних фільтрацією дистилерної рідини. Тверді відходи після фільтрації ДЖ, що мають склад, мас. %: карбонат кальцію 38,4–40,0, гідрат оксиду кальцію 29–31, сульфат кальцію 6,5–7,0, неактивні та нерозчинні у воді оксиди металів, а також оксиди важких металів та подвійні, потрійні оксиди кальцію, магнію , алюмінію та кремнію 22,0–22,5, хлористий кальцій 0,10–2,77, хлористий натрій 0,20–1,2, подають у піч випалу. При цьому процес ведуть за температури 900–950 °С. Технічний результат при використанні винаходу виражається у відділенні твердого залишку та його випалу з

отриманням продуктів, що забезпечують одержання вторинної сировини для виробництва соди.

Огляд джерел показав, що використання пірометалургійних методів переробки подібної сировини не забезпечує селективності вилучення елементів та енергетично неефективно. Крім того, пірометаллургічні процеси супроводжуються утворенням великої кількості високотоксичних пилів і газів, що також потребують утилізації.

Гідрометалургійні методи переробки не мають зазначених недоліків. Основним завданням при переробці твердої полікомпонентної сировини методами гідрохімії є селективне вилучення цінних компонентів розчин, придатний для подальшої переробки. При переробці шламів використовується в першу чергу гідрохімічне вилуговування без кисню або під його надлишковим тиском із застосуванням розчинів мінеральних кислот, розчинів аміаку та солей амонію та розчинів інших сумішей реагентів.

Кислотне вилуговування. Розчинення гідроксидів металів не становить технологічної складності, і може бути здійснено обробкою шламу розчинами кислот, що забезпечує високий рівень вилучення металів. У ряді робіт як розчинник рекомендований розчин сірчаної кислоти [8, 10, 12].

Спосіб утилізації кеків очищення промивних вод гальваноцехів за патентом [8] передбачає обробку кеків сірчаною кислотою до кислих значень pH 2-2,5. Потім виробляють відділення твердої фази від розчину, що містить залізо (III), хром (III), мідь (II), нікель (II) та цинк (II). У твердій фазі міститься головним чином гіпс, який може бути використаний для отримання будівельного в'яжучого матеріалу алебастру. З отриманого розчину виробляють селективне виділення гідроксидів заліза (III) та хрому (III), осадження основних карбонатів нікелю (II) та цинку (II), розчинення їх у сірчаній кислоті та виділення з отриманого розчину цинку та нікелю електролізом з нерозчинним анодом. Перед виділенням гідроксиду хрому (III) виробляють видалення міді (II) цементацією, яку виробляють катодним сплавом цинк - нікель, отриманим на стадії електролізу при

щільності струму 300-400 А/м2, температурі 25–35 ºС і pH 2,5-5,0. До недоліків даного способу слід віднести те, що процес утилізації складний за рахунок введення операції відокремлення з пульпи твердої фази, що містить гіпс, що вимагає застосування відстійників, гідроциклонів, фільтрів та іншого аналогічного обладнання. При виділенні гідроксидів важких металів з оброблюваних розчинів шляхом додавання соди в розчині залишається сульфат натрію, який практично не піддається утилізації і скидання якого в каналізацію призводитиме до забруднення довкілля. Крім того, при такій обробці безповоротно втрачається сірчана кислота, на частку якої припадає 25–30% собівартості переробки опадів (кеків), що утворюються під час очищення промивних вод гальваноцехів. Виділення міді цементацією шляхом обробки катодним осадом нікелю і цинку можливе лише в тому випадку, якщо вміст міді істотно менше, ніж вміст нікелю та цинку, інакше доведеться купувати ці метали, що призведе до значного подорожчання процесу утилізації кеків.

Спосіб [9] продовжує методи [5, 8] і вдосконаленню переробки гальваношламів (кеків) за рахунок утилізації металів, що містяться в них, і поліпшення екологічного стану міст. Технічний результат використання даних методів полягає у отриманні з гальваношламів товарних продуктів: кольорових металів та його сполук, штучного гіпсу тощо. Винахід включає вилуговування важких металів 5–15 % сірчаною кислотою при температурі 40–60 °С, відділення твердої фази від розчину, виділення з розчину гідроксидів заліза (III) та хрому (III), міді, нікелю та інших важких металів, проведення електролізу, регенерацію сірчаної кислоти. Відпрацьований вилуговуючий розчин після видалення міді змішують з промивними водами, додають комплексоутворюючий комплекси з іншими металами, виключаючи залізо, що дозволяє збільшити селективність виділення заліза (III) за рахунок зсуву pH гідратоутворення інших металів у бік великих значень. Це з тим, що гідроксиди заліза є хорошими адсорбентами для іонів інших важких металів. Зв'язування металів у комплексні іони значно

ускладнює їх адсорбцію. Як комплексоутворювач можуть бути використані різні речовини, наприклад гідроксид амонію.

До недоліків відомого способу можна віднести введення в технологічний процес агресивних компонентів (розчинів кислот та лугів), необхідність їх нейтралізації та додаткового очищення стоків, що утворюються в процесі вилуговування, використання енергоємного електролізу для виділення металів з розчину.

Відомий спосіб переробки шламів нейтралізації кислих шахтних вод, який включає попереднє подрібнення шламу, після чого ведуть сірчанокислотне вилуговування при перемішуванні шляхом обробки шламу кислими шахтними водами і сірчаною кислотою і додавання імінодіацетатного амфоліту для одночасної сорбції міді та цинку. Від отриманої пульпи відокремлюють амфоліт та здійснюють його десорбцію сірчаною кислотою з утворенням десорбованого імінодіацетатного амфоліту та сірчанокислого розчину. З сірчанокислого розчину шляхом електролізу послідовно витягують мідь, а потім цинк. Відпрацьований сірчанокислий розчин повертають на етап десорбції. Отриману пульпу після відокремлення від неї амфоліту нейтралізують вапном, після чого поділяють на твердий осад і рідку частину. Твердий осад, що залишився, сушать і подрібнюють з отриманням гіпсовмісного товарного продукту. Технічний результат полягає у забезпеченні створення безвідходної технології, що передбачає вилучення із шламів нейтралізації кислих шахтних вод міді та цинку в товарні продукти та отримання додаткового товарного продукту – в'яжучого для виробництва будматеріалів.

Відомий спосіб утилізації шламу гальванічного виробництва, що включає змішання шламу з відвалів при подрібненні методом механохімічної активації з добавками у вигляді містять хлорид- або сульфат-іони сполук у співвідношенні хлорид- або сульфат-іонів сумі металів, що містяться в шламі, не менше 1:1, термічну обробку подрібненої маси при температурі 550–600 °С, вилуговування отриманого спеку кислою стічною водою власного гальванічного виробництва

при pH ≤ 3 у кілька стадій, відділення розчину від осаду фільтрацією, важких металів з отриманого розчину шляхом флотації при pH 8-12, при цьому отриманий пінний концентрат, що містить іони важких металів, використовують для подальшого приготування пігментів [11].

Недоліком даного способу переробки шламів гальванічних виробництв є те, що забезпечуючи спільне вилучення іонів важких металів (у тому числі цинку, міді, заліза) для подальшого отримання товарного продукту, даний спосіб не вирішує проблему повної утилізації відходів, зокрема відокремлюваного осаду, крім того , даний спосіб характеризується складністю та великою кількістю етапів переробки.

Існує спосіб переробки шламів нейтралізації кислих шахтних вод поліметалевих копалень, що включає їх сірчанокислотне вилуговування, причому мідь і цинк вилучають із шламів в розчин, подаючи концентровану сірчану кислоту безперервно, при перемішуванні [12].

Недоліком даного способу переробки шламів нейтралізації кислих шахтних вод є те, що використання концентрованої сірчаної кислоти не забезпечує селективності, тому при спільному вилученні міді та цинку з шламу в розчин так само здійснюється перехід сполук заліза, що ускладнює подальшу переробку продуктивних розчинів. Крім того, цей спосіб не вирішує проблеми повної утилізації шламів нейтралізації кислих шахтних вод.

Існує спосіб [13], в якому вилучення іонів заліза, цинку, міді та марганцю з клінкеру включає його сірчанокислотне вилуговування та спільне гідролітичне осадження з розчину іонів видобутих металів з додаванням окислювача. Після мокрого подрібнення з клінкеру послідовно вилуговують розчином сірчаної кислоти мідь, цинк і залізо, потім кислоту відмивають від нерозчинного залишку і витягують золото і срібло. З отриманого раніше сірчано-кислотного розчину мідь виділяють цементацією її на залозі.

В результаті, використовуючи доступний і недорогий реагент – сірчану кислоту, метали вдається досить повно перевести в сірчанокислі розчини.

Однак в умовах кислого вилуговування значною мірою відбувається розчинення миш'яку, що накладає обмеження на введення одержуваних розчинів у виробничий цикл. Вилуговування миш'яку в кислих областях pH обумовлено утворенням миш'яковистої кислоти. Термодинамічна можливість розчинення арсеніту кальцію показано з прикладу взаємодії його з розчином сірчаної кислоти. Розрахована зміна енергії Гіббса цієї реакції (1) має негативне значення.

$$Ca(AsO_2)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HAsO_2 \quad (1)$$

G = –34,74 кДж/моль.

Аміачне вилуговування. Одним із широко використовуваних гідрометалургійних методів є аміачне вилуговування. За аміачною технологією працюють заводи Куби, Австралії, Філіппін, Бразилії та Чехії.

Головний переділ аміачної технології – відновлювальний випал окисленої нікелевої руди. Завдання випалу – селективне відновлення нікелю та кобальту з метою подальшого їх відділення при аміачно-карбонатному вилуговуванні заліза та магнію. При цьому 15–20 % оксидів нікелю та кобальту в процесі випалу не відновлюються до металевого стану та при аміачно-карбонатному вилуговуванні залишаються у хвостах. Таку сировину переважно складують на полігонах і досі ніяк не переробляють [14].

Сировини аміачними розчинами, які додають соду [15]. Отриману суміш перемішують 0,5–1,5 години та фільтрують, а утворений кек промивають свіжою порцією содоаміачного розчину та фільтрують. Максимальне вилучення міді становить 92,9–95,2% і досягається при співвідношенні Т:Р, що дорівнює 1:2 (тут Т – мінеральна сировина, Р – 25% розчин аміаку), і введенні в тверду фазу 10–16% соди від мінеральної сировини. Содоаміачний розчин, після дистиляції гострим паром, розкладається на аміак, содовий розчин, гідроксиди міді та цинку.

Відомий спосіб вилуговування кольорових металів з поліметалевих матеріалів водними розчинами неорганічних реагентів з додаванням до матеріалу, що вилуговується, вуглецевмісної дрібниці (вугілля, коксу, антрациту та ін). Цей спосіб збільшує швидкість вилуговування кольорових металів, проте він не

підвищує вилучення кобальту в розчин при окисному аміачному вилуговуванні залізовмісних матеріалів, що супроводжується утворенням великих кількостей гідроксиду заліза, навіть при дуже великій тривалості процесу. Експериментальні дослідження показали, що в результаті застосування нового способу для вилуговування кольорових металів з різних залізовмісних матеріалів водними розчинами аміаку та аміачних солей у присутності кисню або під його надмірним тиском втрати кобальту з кеками від вилуговування знижуються в 3-4 рази. Подібна позитивна властивість способу проявляється в широкому інтервалі температур і тривалостей вилуговування у тих випадках, коли процес протікає з утворенням гідроксиду заліза [16].

Відомий спосіб виділення металів, при якому шлами обробляють сумішшю аміаку з хлороводнем при їх співвідношенні (2,5–3):1 з розрахунку 3–3,5 моля HC1 на 1 моль металів, що видобувають [17]. Мідь, нікель і цинк вилуговуються з осаду і перебувають у розчині як добре розчинних аміачних комплексів. До недоліків даного способу слід віднести те, що утилізації складний за рахунок введення в технологічний процес газоподібних агресивних реагентів.

Авторами Ю. К. Бородай та Л. І. Коноваленка запропоновано спосіб гідрометалургійного отримання цинку [18], що включає вилуговування цинксодержащих матеріалів (наприклад, цинксодержащих пилів доменного і сталеплавильного виробництва) оксидом кальцію в присутності хлориду амонію. Після вилуговування осад відфільтровують, промивають водою і відправляють на обробку розчином натрію тіосульфату. Отримані розчин цинку та розчин після обробки тіосульфатом натрію об'єднують і обробляють сірчаною кислотою. Осад сульфату кальцію відокремлюють фільтруванням, у розчині міститься сульфат цинку. Вихід цільового товару – 99 %.

Інший спосіб аміачного вилуговування вивчали Т. Б. Буза, Х. Клінг, Р. Д. Нейлон, Д. П. Вільсон [19]. Вилуговування промислово значимих кількостей міді з концентратів, руд, відходів та інших матеріалів, що містять халькопірит у кількостях 0,01-99,0 мас. %, здійснюють вилуговуючим реагентом, що містить

аміак і бісульфіт амонію у ваговому співвідношенні 0,6:1,0 при pH=10,4 з перемішуванням 450-1250 об/хв у присутності відносно великих абразивних твердих частинок (300 мкм до 8) та окислювача – повітря або кисню.

Спосіб вилуговування срібла з руд, що включає обробку вихідного матеріалу водним розчином гідроксиду амонію та окислювача при нагріванні, який відрізняється тим, що, з метою спрощення процесу та покращення санітарних умов, обробку проводять у присутності гліцину при концентрації гідроксиду амонію 0,3–0,5 моль /дм3 при молярному співвідношенні гліцину та гідроксиду амонію 2:1–2 з використанням як окислювач пероксиду натрію або персульфату калію з концентрацією 0,02–0,05 моль/дм3 [20].

Вилучення металів з аміачних розчинів переробки твердих відходів селективно порівняно з кислотними методами завдяки утворенню аміачних комплексів і є більш перспективним. Однак даний метод вимагає застосування герметизованого обладнання та відрізняється підвищеною витратою електроенергії.

Автоклавне вилуговування. Ступінь вилучення в чорновий 60%-ний сульфідний концентрат до 92% нікелю та кобальту, 95–96% кольорових металів. В результаті автоклавної обробки протягом 1,0–1,5 год у розчин у вигляді сульфатів переходить по 95% нікелю та кобальту і всього 0,3% заліза.

Сульфатний розчин після згущення нейтралізують пульпою коралового піску, що містить до 95% $CaCO_3$. Далі нагрітий у підігрівачі до 120–125 ° С розчин закачують у горизонтальний автоклав з трьома робочими камерами для осадження нікелю та кобальту. Осаду їх виробляють сірководнем при загальному тиску близько 1 МПа. У цих умовах в автоклаві осаджуються 97–98% Ni і 96–98%, а також мідь і цинк по реакції:

$$MeSO_4 + H_2S = MeS + H_2SO_4 \quad (2)$$

У розчині від вилуговування залишаються залізо, алюміній, марганець і хром. Відома технологія аміачного вилуговування мідно-нікелевих концентратів у чотирикамерних автоклавах об'ємом 120 м^3 [21]. Обробка концентратів

аміачним розчином здійснюється при температурах 77–82 ° С, тиск близько 700 МПа. У розчин переходить нікель, кобальт, мідь, а залізо окислюється і випадає осад, як гідроксиду. Мідь із розчинів виділяється при нагріванні до 110 °С у вигляді сульфіду міді. Нікель відновлюється воднем до залізного стану. Після відділення нікелю кобальт із розчинів виділяється осадженням сірководнем у вигляді сульфіду. З відпрацьованого розчину виділяється сульфат амонію кристалізацією. Складність утилізації сульфату амонію є основним недоліком використання аміачних технологічних схем.

Для видалення кольорових металів із шламів та інших залишків, що містять значну кількість оксидів нікелю, запропоновано двостадійний процес автоклавного вилуговування [22]. На першій стадії вилуговування анодних шламів розведеною сірчаною кислотою при тиску 0,4–0,55 МПа та температурі 155–170 °С без кисню розчиняється оксид нікелю, на другий, що здійснюється у тому ж автоклаві, але під тиском кисню 0,2–0,35 МПа, температурі 110–140 °С та залишковою кислотністю 50 г/дм^3, окислюють і переводять у розчин мідь, телур. Метод дозволяє витягти в розчин кольорові метали, але не забезпечує видалення діоксиду кремнію та інших домішок, які не розкриваються автоклавним сірчанокислотним вилуговуванням.

Широко автоклавні методи застосовуються під час переробки шламів, що містять дорогоцінні метали. Завданням винаходу [23] при переробці мідно-нікелевих та мідних шламів та інших напівпродуктів є виділення платинових металів у вигляді селективних концентратів. Спосіб дозволяє зробити поділ шляхом переведення платиноїдів в осад вилуговування, а кольорових металів і срібла з високим вилученням - розчин за одну стадію вилуговування, виключивши необхідність обробки концентрованою сірчаною кислотою при підвищеній температурі.

З розчину може бути селективно виділений концентрат металів-супутників та срібла.

У роботі [23] представлені результати технологічних досліджень проміжного переділу з очищення від домішок міді і кадмію сульфатних цинксодержащих розчинів, отриманих при автоклавному сірчанокислотному вилуговуванні гідратних кеків.

Автоклавна технологія переробки гідратних кеків включає автоклавне сірчанокислотне вилуговування гідратних кеків; гідролітичне очищення цинквмісних сульфатних розчинів від домішок заліза, миш'яку, сурми та кремнію; виділення домішок міді, кадмію, кобальту та нікелю методом цементації. В результаті досліджувані розчини очищені від міді, кадмію та кобальту на 99,99%, нікелю на 93,59%.

Способи, що використовують автоклавні процеси для переробки шламів, широко відомі, зокрема для переробки сировини, що містить драг. Однак, як і методи кислотного вилуговування, вони не вирішують питання отримання селективних концентратів і ліквідації токсичних газів, що утворюються.

Вилуговування комплексоутворюючими реагентами. Збільшити вилучення цінних металів при вилуговуванні і одночасно домогтися їхнього селективного виділення в цінні продукти можуть комплексні реагенти. Крім того, утворення комплексів сприяє розкладанню різних твердих речовин і осадженню малорозчинних комплексів, що утворюються. Вибір комплексонату визначається двома факторами: міцністю комплексів, що утворюються, і розчинністю солей елементів, що входять до складу перероблюваного матеріалу.

Застосування комплексоутворювачів для подальшого розвитку технологій, заснованих на сірчанокислому вилуговуванні, зазначено в роботах [9, 25]. З метою підвищення вилучення металів та інтенсифікації сірчанокислотного вилуговування автори винаходу [25] Л. А. Воропанова та З. А. Суладзе в 2016 р. запропонували піддавати клінкер вилуговування із застосуванням як комплексони солей сульфокислот або сульфонових кислот. Комплексони утворюють у кислих середовищах з іонами видобутих металів міцні, добре розчинні комплекси, тому вилуговування ведуть при pH менше 3. Величина pH

розчину в процесі вилуговування має велике значення. Встановлено, що при концентрації органіки та металу по 1 г/дм3 та pH < 3 комплекси органічних сульфонатів з іонами Me(II), де Me = Fe, Zn, Cu та Mn, стійкі. Осад після гідролітичного осадження піддають солянокислотного розчинення з подальшим селективним вилученням іонів металів з отриманого розчину. Прикладом практичного застосування можуть служити кекі другої стадії вилуговування цинку, що містять не тільки ЦМ (кольорові метали), а й шляхетні та рідкісні метали, Sb та As.

Застосування комплексоутворюючого реагенту включає винахід [26], яке може бути використане при розробці технологій гідрометалургійної переробки розчинів, що містять, поряд з нікелем та/або міддю та/або кобальтом, цинк. Спосіб передбачає введення сірковмісного реагенту в розчин і нагрівання при температурі 130–170 °C. При цьому як сірковмісний реагент використовують тіосульфат при його витраті 110-130 % від стехіометрично необхідного для осадження нікелю, кобальту і міді, який вводять у вихідний розчин, що містить нікель і цинк, і, принаймні, один з металів: кобальт, мідь та залізо. Пропонований спосіб дозволяє виділити з розчину у формі багатого сульфідного концентрату нікель, мідь та кобальт з низьким ступенем співосадження цинку. Технічним результатом є здійснення процесу без використання затравки та скорочення тривалості процесу до 30–60 хвилин.

Технологія переробки шламу гальванічного виробництва за способом [27] включає введення в суспензію шламу вологістю більше 90% пірокатехіну в кількості 0,7–0,9 г на 1 л суспензії, перемішування протягом 48 год та відділення осаду фільтрацією. Для досліджень використали виробничі гальванічні шлами машинобудівного підприємства. Валовий вміст важких металів у сухому вихідному гальваношламі становив, г/кг: мідь – 5,42; нікель – 4,27; цинк – 3,84; хром – 6,37.

РОЗДІЛ 2

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ ГІДРАТНОГО ШЛАМА

2.1 Комплексоутворення у водних розчинах іонів кольорових металів

Слід брати до уваги доступність і можливість регенерації реагентів та простоту апаратурного оформлення для забезпечення рентабельності переробки, а також можливість скорочення обсягів високотоксичних миш'як містять відходів та вилучення цінних компонентів у якісний та затребуваний продукт.

На підставі аналізу літературних даних для досліджень були обрані наступні комплексоутворюючі реагенти: динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (далі - ЕДТА), оксиетилендифосфонова кислота (далі - ОЕДФ), аміак, тартрат натрію-калію.

Наведені нижче речовини забезпечують розчинення як міді, так і нікелю. Основним критерієм ефективності реагентів слід вважати високе вилучення розчин кольорових металів, і, водночас, слабке розчинення сполук миш'яку.

Трилон Б. Комплексні сполуки етилендіамінтетраоцтової кислоти з катіонами перехідних металів вивчені досить добре [28]. Двозарядні катіони 3d-металів утворюють з етилендіамінтетраоцтовою кислотою стійкі розчинні комплексонати складу ML2-. Максимальну стійкість серед них має комплекс міді (log10 β(CuL2−) = 18,8), а стійкість інших зменшується в наступному порядку: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{3+} > Cr^{3+} > V^{3+}$(log10 β(VL2−) = 12,7).

Оксиетилендифосфонова кислота (ОЕДФ). Істотний інтерес становлять алкілдифосфонові кислоти, що виявляють високу специфічність взаємодії з рядом катіонів. Важливим представником цих кислот є оксиетилендифосфонова кислота (ОЕДФ), що містить дві фосфонові групи, здатні до комплексоутворення в сильнокислому середовищі, та оксиетильну групу. Процеси комплексоутворення

починаються у кислій області (pH 1,0-2,5); при pH>12,5 комплексні сполуки руйнуються [29].

Аміак. Завдяки своїм електронно-донорним властивостям, молекули аміаку можуть входити як ліганд у комплексні сполуки. Так, введення надлишку аміаку в розчини солей d-металів призводить до утворення їх амінокомплексів [30]. Відповідно до розрахунків пайового розподілу іонних форм [31] переважаючими слід вважати іони $[Cu(NH_3)_4]_2+$ та $[Ni(NH_3)_6]_2+$.

Сегнетова сіль містить дві гідроксильні групи і в лужному розчині здатна утворювати комплексне з'єднання з гідроксидом міді (II) подібно до багатоатомних спиртів [30]. При цьому тартрат міді здатний розчинятися у присутності надлишку іонів лужних металів. Цей реагент становить інтерес з урахуванням поширеності тартратних розчинів у гальванічних виробництвах [37].

У таблиці 2.1 наведено константи стійкості деяких комплексів міді, нікелю та кальцію [31, 32].

Таблиця 2.1 – Константи стійкості комплексів міді, нікелю та кальцію (Носков В.А.)

Ліганд	Форма	Cu (II)	Ni (II)	Ca
Аміак	$[Me(NH_3)]^{2+}$	3,99	2,67	
	$[Me(NH_3)_2]^{2+}$	7,33	4,79	
	$[Me(NH_3)_3]^{2+}$	10,06	6,4	
	$[Me(NH_3)_4]^{2+}$	12,03	7,47	
	$[Me(NH_3)_5]^{2+}$	11,43	8,1	
	$[Me(NH_3)_6]^{2+}$	8,9	8,01	
ЕДТА	$Me(edta)^{2-}$	18,8	18,62	10,7
	$Me(Hedta)^{-}$	11,54	11,56	3,51
ОЕДФ	$[Me_1(oedph)_1]^{2-}$	12,5	9,2	
	$[Me1(H_1oedph)_1]$	6,3	5,1	6,04
	$[Me_2(oedph)_1]$	16,9	12,2	15,59
	$[Me_2(H1oedph)_1]$	9,6	7,7	
Тартрат	[Me(tart)]	3,00		2,98
	$[Me(tart)_2]^{2-}$	5,11	5,42	9,01
	$[Me(tart)_3]^{4-}$	5,76		
	$[Me(tart)_4]^{6-}$	6,20		

Можна розглядати два механізми формування комплексів кольорових металів із етилендіамінтетраоцтовою кислотою Один із них - взаємодія комплексону з малорозчинними сполуками металів (реакції 3, 4).

$Me(OH)_2 + [H_2edta]_2- \rightarrow [Meedta]_2- + 2H_2O$ (3)

$MeSO_4 + [H2edta]_2- \rightarrow [Meedta]2- + 2H_2SO_4$ (4)

При цьому іони водню, що містяться в структурі ліганду переходять в розчин, що потенційно може створювати умови для розчинення гідроксидів.

Якщо ж розчині містяться катіони металу, то створюються конкурентні умови між молекулами води гідратної оболонки катіону і молекулами внесеного в розчин хеланта [39].

Необхідною умовою витіснення води з аквакомплексу або асоціату є передусім більш висока порівняно з водою донорна здатність лігандних груп, їх стерична доступність, а також відповідне значення pH розчину.

Конкуруючий з водою комплексоутворюючий агент, що задовольняє цим вимогам, за відповідних умов здатний витіснити з координаційної сфери аквакомплексу (Me·aq) воду з утворенням нової комплексної сполуки (MeY). Подібний процес утворення комплексу, наприклад, для етилендіамінтетраоцтової кислоти (H4Y) може бути представлений таким чином [39]:

$$Me(H_2O)\ n+ + Y_4- \leftrightarrow MeY(n-4)+ + xH_2O \quad (5)$$

Комплексоутворення в розчині сульфатів металів відбувається за реакціями:

$$Me_2+ + H_2ЕДТА_2- \rightarrow MeЕДТА_2- + 2H_2O + 2H+ \quad (6)$$

Це рівняння не може відображати процес комплексоутворення при різних значеннях pH, що істотно впливають на рівновагу форм комплексних сполук у розчині. Залежно від умов можуть бути комплексні іони: MeYn-4 (нормальний комплекс), H_4-nMeY (водневий або протонований комплекс), Me_2Y_2n-4 (двоядерний комплекс), а також гідроксокомплекси типу MeOHYn-5, $Me(OH)_2$Yn-6. Імовірність їх утворення визначається величиною pH індивідуального розчину для кожного катіона-комплексоутворювача. Стійкість

сполук з Трилоном Б у катіонів кольорових металів неоднакова і залежить від співвідношення метал: ліганд та pH розчину.

У діапазоні pH=4,5–8,0 аніон етилендіамінтетраацетат існує у вигляді $H_2edta2–$ і утворює з катіоном металу міцний п'ятичленний цикл у координації з двома атомами азоту та чотирма атомами кисню карбоксильних груп.

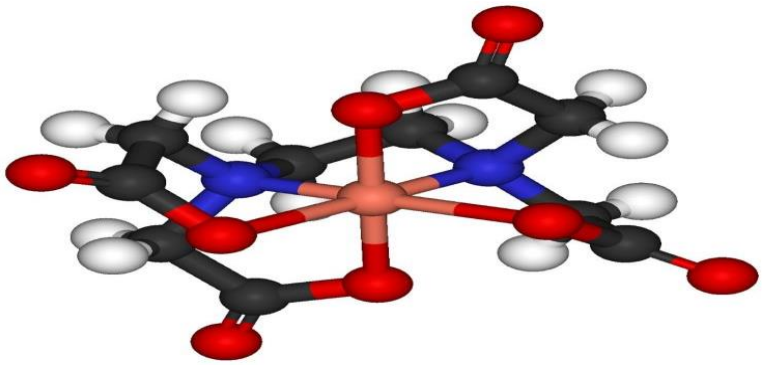


Рисунок 2.1 – Будова комплексу Ме-ЕДТА

Утворення комплексів з катіонами двозарядних металів, найімовірніше, протікає ступінчасто за рівняннями:

$$Men+ + H4Y \rightarrow MeH4-n\ Yn-3 + nH \quad (7)$$

$$MeH4-n\ Yn-3 \rightarrow MeY4-n + (4-n)H+ \quad (8)$$

Водневий комплекс є проміжним продуктом і міцність його незначна. Константа дисоціації протонованих комплексів двовалентних катіонів дорівнює приблизно 10–3, у тривалентних ця величина дещо більша.

Аніон ЕДТА4 містить 10 активних центрів, здатних здійснювати координацію ліганду іонами металів: 2 атоми азоту і 8 атомів кисню. Всебічне глибоке дослідження комплексоутворюючої здатності ЕДТА показало, що цей універсальний комплексон за своєю ефективності в координуванні іонів металів служить ідеальним прикладом мультидентатного реагенту.

У системі Ni(II)-ЕДТА-H_2O утворюються переважно комплексні форми виду $NiHY-$ та NiY^{2-}. Утворення комплексних з'єднань можна надати такими рівняннями:

$$Ni2+ + H4Y = NiHY- + 3H+,$$

Ni2+ + H3Y- = NiY2- + 3H+ (перша область комплексоутворення), NiHY- = NiY2- + H+ (друга область комплексоутворення).

Етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА, H_4Edta або H_4Y) з катіонами міді утворює комплекси двох видів:

CuHY-[pK(HY^{3-})=11,54] і CuY^{2-}[pK(Y4-)=18,8]. У таблиці 2.2 подано значення pK кислоти H_4Y.

Таблиця 2.2 – Іонно-молекулярні форми та значення pK дисоціації H_4Edta

Іонно-молекулярні форми H_4Edta или H_4Y	H_3Edta^- або H_3Y^-	H_2Edta^{2-} або H_2Y^{2-}	$HEdta^{3-}$ або HY^{3-}	$Edta^{4-}$ або Y^{4-}
pK_n	pK_1= 1,99	pK_2=2,67	pK_3=6,27	pK_4=10,95

2.2 Вплив початкових умов вилуговування на вилучення кольорових металів (КМ) і миш'яку

З метою вивчення впливу мольного співвідношення кількості комплексоутворювача до кількості кольорових металів у шламі, початкового pH та температури на ступінь вилучення кольорових металів та миш'яку з вилуговування гідроксидів міді та нікелю при одночасному присутності миш'яку з використанням синтетичного шламу.

Методика проведення

Шлам отриманий обробкою вапняним молоком розчину солей $NiSO_4\times7H_2O$, $CuSO_4\times5H_2O$ з добавкою миш'яковистої кислоти. Отриманий в результаті осад складався із гідрооксидів міді, нікелю, арсеніту кальцію та гіпсу. Хімічний склад синтетичного гідратного шламу %: 6,49 Cu; 6,5 Ni; 24,48 Ca; 0,036 Fe; 0,07 As.

На підставі раніше проведених експериментів встановлено, що зміна співвідношення Р:Т шламу та трилонатного розчину дозволяє варіювати діапазон зміни pH у процесі вилуговування. Таким чином, це дає можливість оцінити вплив початкового pH на селективність та повноту вилучення кольорових металів. Вивчення впливу факторів методом повного факторного експерименту

проводили за таких умов: pHпоч = 1,5÷4,5; Р:Т = 1:(5; 7,5; 10); температура 20-80 °С.

Для проведення серії експериментів у розчині Трилона Б з концентрацією 75 г/дм^3 об'ємом 150 см^3 встановлювали початкове значення pH шляхом додавання до сірчаної кислоти розчину. Повітряно-сухий синтетичний шлам подрібнювали і додавали навішування шламу до розчину Трилон Б до необхідного співвідношення Ж:Т. Вилуговування проводили протягом 2 годин при перемішуванні.

Методики аналізу

Вміст нікелю, міді, миш'яку та кальцію у розчині Трилона Б визначали методом атомно-абсорбційної спектрометрії [41]. Зміст цих елементів у вихідному матеріалі визначали шляхом повного розчинення навішування повітряно-сухого шламу у розведеній азотній кислоті. Розчин кількісно переносили у конічну колбу об'ємом 100 см3. Аліквотну частину розбавляли для аналізу ААС до певної концентрації, що потрапляє у встановлений діапазон досліджуваного елемента, мг/дм3.

Результати.

На діаграмах показано зміну pH трилонатного розчину, де нижня межа стовпців відповідає pH початку вилуговування, а верхня - кінця.

Таблиця 2.3 – Умови та результати вилуговування при температурі 20 °С

pH початков.	Рн кінцев.	Р:Т	E∑As, %	E∑цм, %
4,56	11,35	5,00	–	4,574
1,5	11,18	5,00	–	21,7835
4,56	11,33	9,99	–	18,678
1,5	4,48	10,00	80,12	98,538

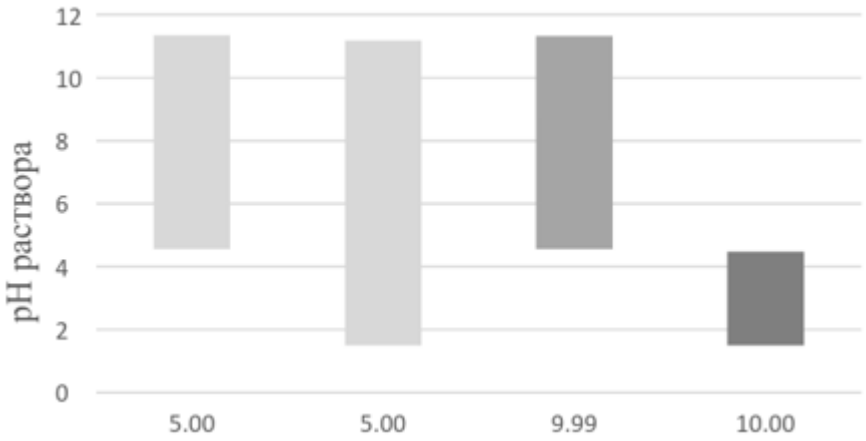


Рисунок 2.2 – Залежності вилучення КМ розчин від pH, Ж:Т при температурі 20 °С

Таблиця 2.4 – Умови та результати вилуговування при температурі 50 °С

pH початков	Pн кінкев.	Ж:Т	E∑As, %	E∑цм, %
3,04	11,48	7,47	–	19,7065
4,89	11,47	7,50	–	14,8535
3,07	11,49	4,28	–	14,7445
3,07	10,28	10,74	–	28,8235
3,06	7,50	8,36	–	27,483
1	9,78	9,78	–	81,892

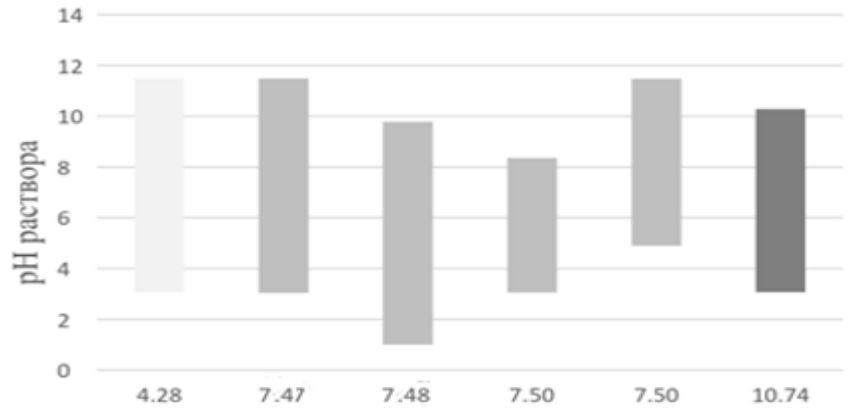


Рисунок 2.3 – Залежності витягів КМ розчин від pH, Ж:Т і при температурі 50ºС.

Таблиця 2.5 – Умови та результати вилуговування при температурі 80 °С

pH початков.	Рн кінкев.	Ж:Т	E∑As, %	E∑цм, %
4,43	11,5	4,37	0	4,574
4,58	11,45	8,73	0	21,7835
1,49	11,47	4,99	0	18,678
1,51	4,77	9,98	96,12	98,538

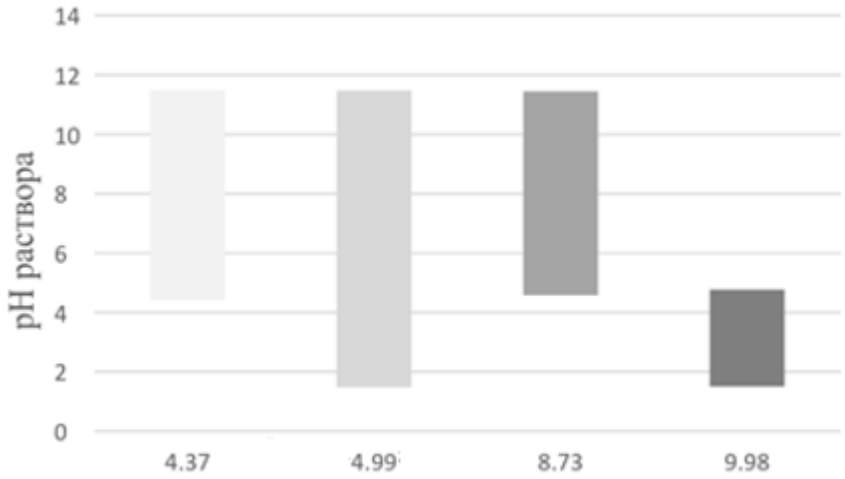


Рисунок 2.4 – Залежності витягів КМ розчин від pH, Р:Т при температурі 80 °С

Очевидно, що найбільш важливим показником, що впливає вилучення елементів розчин, є pH розчину. Встановлено, що при початковому pH ≤ 1,5 відбувається максимальне вилучення кольорових металів. Комплекси міді є найбільш стійкими в діапазоні pH 3–5 [42]. Відомо, що процес комплексоутворення Ni(II) з оксиетилендифосфонова кислота починається в сильнокислому середовищі [43].

Перехід миш'яку в розчин при вилуговуванні відбувається тільки при кінцевому pH < 4,5, а при кінцевому pH > 8 спостерігається різке зниження розчинності миш'яку. Таким чином, вилуговування в розчинах солей етидендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) в лужній ділянці pH дозволяє витягувати зі шламу кольорові метали, не забруднюючи розчин миш'яком.

Експерименти з підбору оптимальних умов вилуговування в розчинах ЕДТА показали можливість досягнення ступеня вилучення міді до 77% і нікелю до 86% (pHпоч = 1-1,5; pHкінц = 4,5–10; Р: Т = 7,5–10) при цьому зберігаючи весь миш'як у нерозчинному осаді. У той же час, максимальний ступінь вилучення по міді 99% і по нікелю 97% був досягнуто в кислому середовищі (pH = 1,5–4,5), одночасно практично весь миш'як (96%) перейшов у розчин.

Вилучення кальцію в розчин склало 20–25%, концентрація металу – 2 г/дм3.

Розчинення кальцію в цих умовах є побічною реакцією, що викликає підвищену витрату реагенту-комплексоутворювача.

2.3 Вивчення кінетики вилуговування гідроксидів міді та нікелю

З метою визначення ступеня вилучення міді та нікелю при різних значеннях pH розчину було проведено вилуговування гідроксидів міді та нікелю в розчині комплексоутворювачів. Для регулювання pH розчину використовували суху ЕДТА. Зразки нікелевого та мідного шламів містили 15,68 % Ni та 15,785 % Cu відповідно.

Вилуговування проводили при значеннях pH, що відповідають рівноважним концентраціям металів 1 і 0,1 М для міді та нікелю, відповідно, а також в області максимальної стійкості гідроксиду металу (таблиця 2.6).

Таблиця 2.6 – Значення pH осадження гідроксидів металів [31]

Катіон	pH			
	Початок осадження гідроксиду при вихідній концентрації іона, що облягається		Практично повного осадження	Початку розчинення осаду
	1 М	0,01 М		
Cu^{2+}	4,2	5,2	7,1	14
Ni^{2+}	6,7	7,7	9,5	13,2

Методики експерименту та аналізу

До розчину Трилону Б з концентрацією 31 г/дм3 об'ємом 200 см^3 і pH=4,31 додавали розчин 2,5 М гідрооксиду натрію та встановлювали початкове значення pH. Наважку попередньо подрібненого повітряно-сухого гідроксидного нікелевого та мідного шламів – 2 г додавали до розчину Трилону Б і проводили вилуговування протягом 45 хвилин при механічному перемішуванні.

Після додавання навішування шламу до розчину pH знижувався, а потім починав зростати. Значення pH коригували додаванням ЕДТА.

Концентрацію вільного Трилону Б (II) визначали шляхом зворотного титрування нікелю з мурексидом [44]. Для цього було приготовлено 0,1 М розчин нікелю сульфату.

Враховуючи відому концентрацію 0,1 н розчину Трилона Б розрахували титр приготовленого розчину нікелю:

$$TNi = C \times A / (V \times 1000) = 18,6 \times 1 / (1,2 \times 1000) = 0,0155$$

З отриманих трилонатних розчинів відбирали аліквоту і поміщали в конічну колбу, приливали 50 см3 дистильованої води, додавали індикатор - мурексид і титрували нікелевим розчином з відомим титром до переходу малинового забарвлення жовту. Розраховували концентрацію Трилону Б за відомою формулою.

Результати вилуговування представлені на рисунках 2.5–2.9

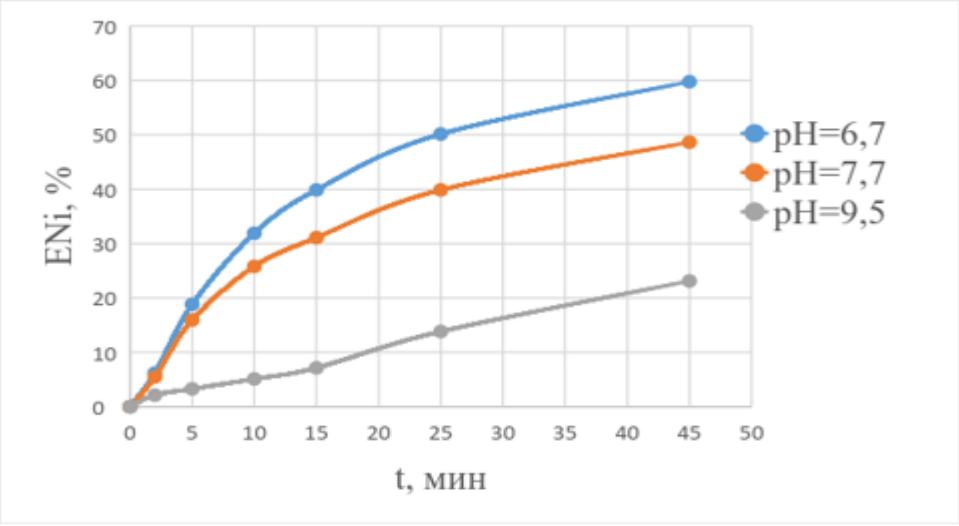


Рисунок 2.5 – Залежність вилучення нікелю розчин Трилона Б від pH

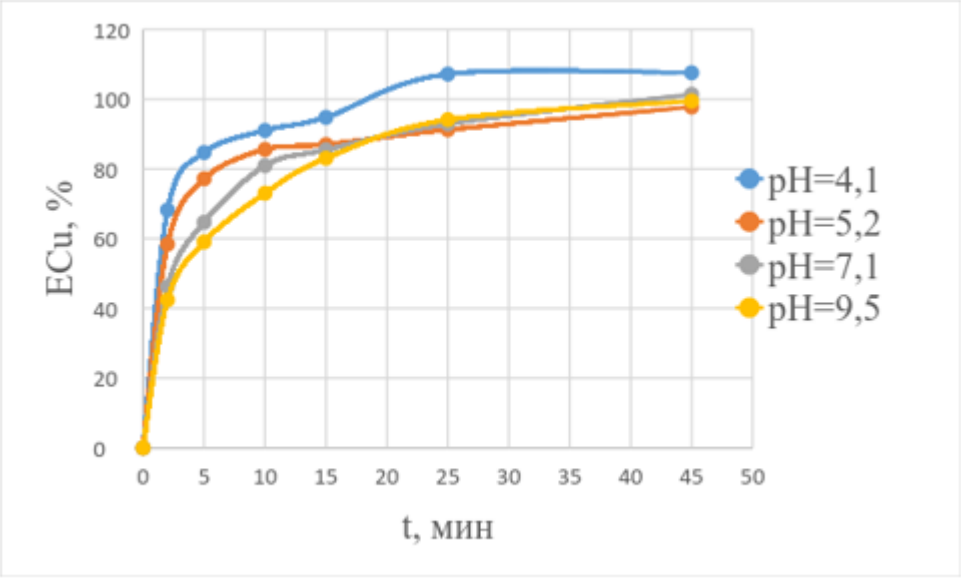


Рисунок 2.6 – Залежність вилучення міді у розчин Трилона Б від pH

На кривих ∑Me=f(t) спостерігається явна залежність ступеня вилучення і швидкості вилуговування металів від величини підтримуваного pH. У системі Ni(II)-ЕДТА ступінь вилучення знижується зі збільшенням pH розчину. Швидкість переходу міді в розчин різко знижується після 10 хвилин вилуговування. Ступінь вилучення нікелю зі збільшенням підтримуваного pH з 6,7 до 9,5 зменшується вдвічі (50 %). У системі Cu(II)-ЕДТА із збільшенням pH ступінь вилучення міді також зменшується, але не так інтенсивно. Вилучення міді за будь-якого pH у вивченому діапазоні (4,1–9,5) досягає 100 % за 45 хвилин.

У середньому до 50% міді перетворюється на розчин вже за 2 хвилини, за 25 хвилин понад 90% міді перетворюється на розчин. Таким чином, спостерігається інтенсивна взаємодія гідроксиду міді з розчином комплексоутворювача у всій ділянці стійкого існування трилонату міді.

2.4 Вилуговування реального шламу

З метою вивчення швидкості розчинення сполук, що входять до складу реального шламу проводили вилуговування подрібненого матеріалу в розчині Трилона Б, з концентрацією 0,2 М.

У дослідах забезпечений надлишок розчинника з метою зниження ефекту від зміни концентрації одного з реагентів. У розчин Трилона Б об'ємом 200 см3 завантажували 2 г шламу, після чого проводили вилуговування протягом 45 хвилин при постійному перемішуванні. Було проведено 3 досліди при значеннях pH 4, 9 та 11. У ході досліду періодично відбирали проби розчину, в яких визначали концентрації міді, нікелю, кальцію та миш'яку.

Результати вилуговування міді та нікелю представлені на рисунках 2.7–2.8. Так, за 5 хвилин досягається 90% ступінь вилучення нікелю при pH = 4

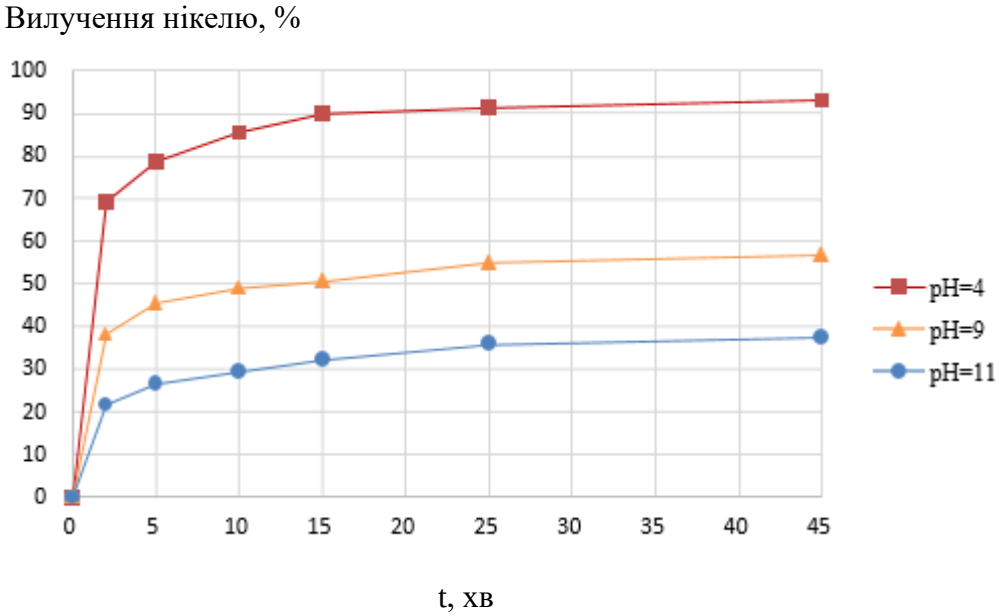


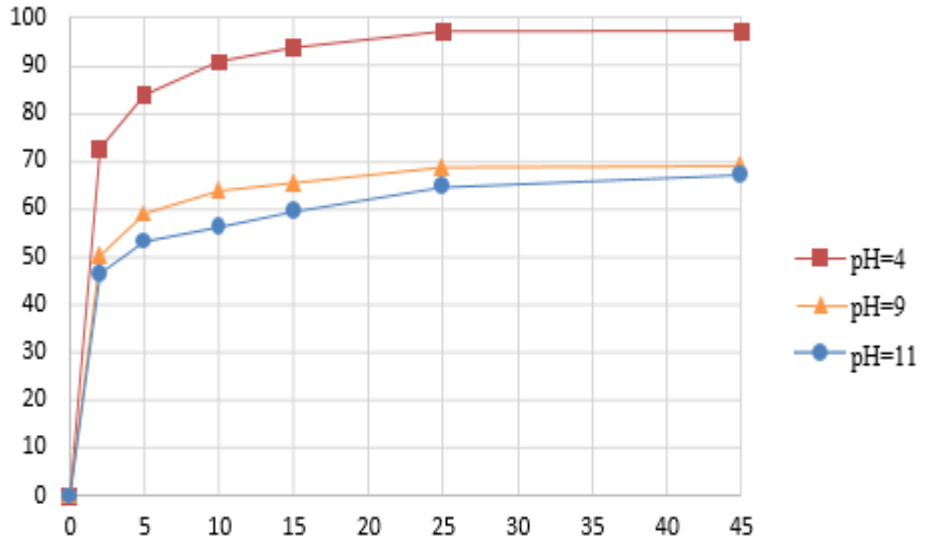
Рисунок 2.7 – Вилучення нікелю в розчин за різних pH

У кислій ділянці pH спостерігається вищий витяг у розчин, за рахунок додатково протікання процесу розчинення гідроксиду з утворенням катіонів металів у розчині. Вилучення становить 92%. Оптимальна тривалість процесу вилуговування 35–40 хв після чого ступінь вилучення не збільшується. Відомо [45], що мідь може бути витіснена із комплексу з ЕДТА Mo(V). Можна припустити аналогічну дію Ni(II).

При вилуговуванні реального шламу в кислих розчинах нікель перетворюється на розчин із вищою швидкістю, ніж мідь.

Вилучення кальцію в розчин при pH = 4 досягає 82% (рисунок 2.9). У досліджуваному діапазоні pH витяг становить від 82 до 97%, при цьому ефективність розчинення вище в лужній ділянці (pH=11).

Вилучення міді, %

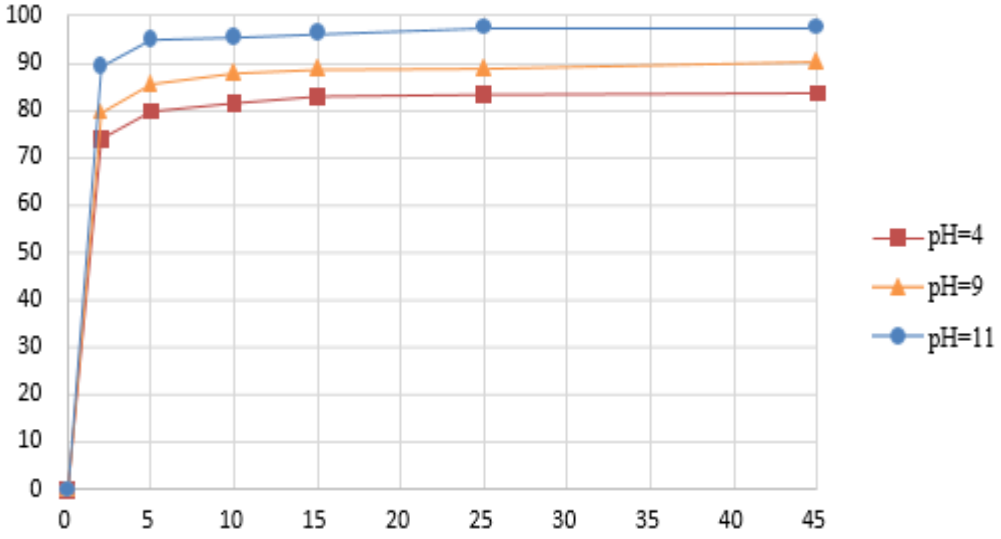


t, хв

Рисунок 2.8 – Вилучення міді розчин при різних pH

За перші 5 хвилин розчин у середньому переходить 95 % від загального вилучення.

Розчинення кальцію, %



t, хв

Рисунок 2.9 – Вилучення кальцію в розчин за різних pH

Поведінка миш'яку залежить від pH розчину (рисунок 2.10). При вилуговуванні в кислому середовищі весь миш'як (99%) перетворюється на розчин. Миш'як не утворює комплексних сполук з ЕДТА, а переходить у розчин

у вигляді миш'яковистої кислоти. Зі збільшенням pH ступінь вилучення миш'яку істотно знижується, так при pH = 11 ступінь вилучення становить 14%.

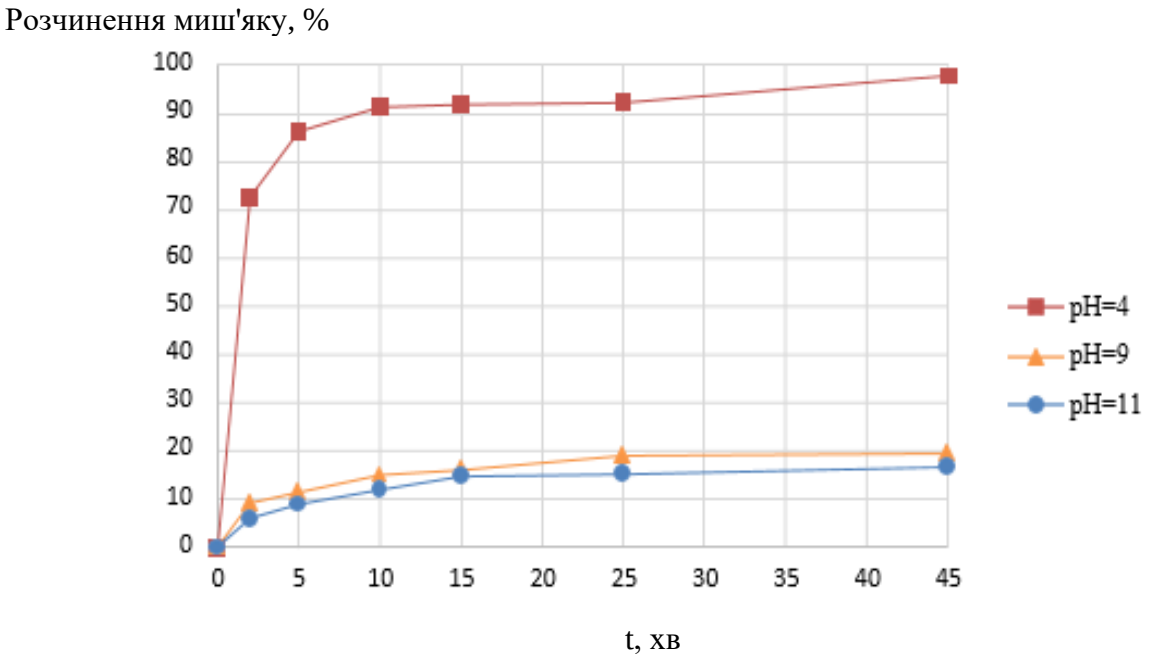


Рисунок 2.10 – Вилучення миш'яку в розчин за різних pH

РОЗДІЛ 3
ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОПОНОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

3.1 Особливості видів вилуговування шламу

На підставі експериментальних даних, а також огляду літератури запропоновано технологічну схему переробки шламів нейтралізації. Для дослідів використовували реальний шлам «Запорізького ливарно-механічного заводу», із вмістом міді та нікелю 6,175 % та 8,368 % відповідно. Вміст миш'яку в сировину 2,72%.

Було встановлено, що найефективнішим режимом вилуговування, що дозволяє одночасно досягти високого вилучення міді та нікелю при низькому розчиненні миш'яку є двостадійна схема. При цьому вилуговування починають у розчині Трилону Б без коригування вихідного pH=4,5 протягом півгодини, за цей час відбувається розчинення основної кількості міді та нікелю. Після цього pH розчину піднімають лугом до pH=9–10. При цьому відбувається максимальне осадження миш'яку. Така схема дозволить досягти селективності при розчиненні ЦМ за максимального їх вилучення.

Тим не менш, кек після промивання містить близько 1% Cu, до 3% Ni та 4% As. Для доотримання кольорових металів та концентрування миш'яку у вигляді арсенату заліза кек вирішено піддавати кислому вилуговування в розчині H_2SO_4, кінцевий pH розчину встановлюють 1-1,5, після чого проводять очищення отриманого фільтрату від миш'яку. Для цього розчин вводять комплексоутворювач – Трилон Б, піднімають pH розчину лугом до 9, після чого вводять розчин солі заліза. При цьому утворюється менш розчинне з'єднання миш'яку. Фільтрат, отриманий після очищення миш'яку, об'єднують з фільтратом, отриманим на операції трилонатного вилуговування.

Трилонатне вилуговування.

Методика проведення експерименту:

Вилуговування навішування 50 г реального шламу проводили в 0,25 М розчині Трилон Б при співвідношенні Р:Т=10. Час контакту – 1 год. Вилуговування починали при pH=4,54, що відповідає вихідному pH трилонатного розчину. Через 30 хвилин добавками NaOH (12 М) pH розчину підняли до 9,4.

В результаті вилуговування вихідного шламу після фільтрації були отримані миш'як містять кек і фільтрат, з вмістом елементів, наведеному в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Зміст елементів у фільтраті після трилонатного вилуговування

	Елемент	Cu	Ni	As	Ca
Миш'яковистий Кек 1	С, %	1,000	3,600	5,088	41,500
	Е, %	7,98	21,21	92,15	81,84
Фільтрат 1	С, г/дм^3	5,350	6,550	0,216	4,738
	Е, %	85,95	77,65	7,87	18,80

Кисле вилуговування.

Миш'як-кек, що містить, з попереднього досвіду направляємо на стадію кислого вилуговування при підтримуваному pH розчину 1-1,5. Стадію кислого вилуговування шламу проводили з метою отримання чистого гіпсового кеку. При цьому передбачається, що весь миш'як, що міститься, перейде з твердої фази в розчин.

Методика проведення експерименту:

Наважку отриманого мокрого кеку 61475 г розпульпували в 250 дм^3 дистильованої води в скляній склянці. Час контакту 1 година при кімнатній температурі та механічному перемішуванні. Добавками H_2SO_4 (1:5) опустили початковий pH розчину з 9 до 1,16.

В результаті після кислого вилуговування миш'як-кекека, що містить, отримали 28,1 г гіпсового кека і 250 дм3 миш'як-місткого розчину.

Склад отриманих продуктів наведено у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 Склад продуктів, отриманих після кислого вилуговування

	Елемент	Cu	Ni	As	Ca
Миш'яковистий Кек 2	С, %	0,099	0,141	0,952	9,891
	Е, %	0,901	0,948	19,655	22,234
Фільтрат 2	С, г/дм^3	0,848	2,260	3,205	0,208
	Е, %	6,862	13,504	58,872	0,416

В результаті отримано кек із вмістом міді та нікелю менше 0,15%. Зміст миш'яку менше 1%. При цьому маса відвального кеку склала 20,3% від маси вихідної навішування.

3.2 Особливості очищення від миш'яку, меди, нікелю

Очищення від миш'яку.

Розчин об'ємом 250 дм^3 після кислого вилуговування доводили до pH=9 добавками розчину NaOH (12 М). Одночасно вводили Трилон Б у кількості, необхідній для формування комплексів міді та нікелю.

Після цього доливали розчин сульфату заліза (Ш). При цьому утворюється арсенат заліза, а надмірна кількість заліза гідролізується з утворенням гідрооксиду заліза:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_3AsO_4 = FeAsO_4 + H_2SO_4 \quad (10)$$

$$Fe_2(SO4)_3 + NaOH = Na_2SO_4 + Fe(OH)_3 \quad (11)$$

Склад отриманих продуктів наведено у таблиці 3.3

Таблиця 3.3 – Склад продуктів, отриманих після осадження миш'яку

	Елемент	Cu	Ni	As	Ca
Миш'яковистий Кек 2	С, %	0,07	0,11	14,5	0,1
	Е, %	0,116	0,134	54,505	0,0408
Фільтрат 3	С, г/дм^3	0,844	2,24	0	0,2
	Е, %	6,834	13,384	0	0,400

В результаті миш'як був сконцентрований у кеку, що містить 14,5% As, при цьому маса кеку в 14 разів нижче за масу вихідного шламу.

Отриманий фільтрат поєднують з фільтратом трилонатного вилуговування і направляють на осадження міді.

Осадження міді

На основі вивченої літератури осадження іонів міді із фільтрату вирішено здійснювати методом заміщення на іони кальцію. Заміщення відбувається за реакцією (12):

$$CuEDTA + CaCO_3 + NaOH = Cu(OH)_2 + CaEDTA + Na_2CO_3 \quad (12)$$

Методика проведення експерименту:

Для осадження іонів міді до фільтрату 1, отриманого в результаті трилонатного вилуговування, додали фільтрат 3 після осадження миш'яку. В об'єднаний розчин завантажували навішування карбонату кальцію 12 г і добавками лугу піднімали кінцевий pH розчину до 12. Час контакту – 1 годину при кімнатній температурі та механічному перемішуванні.

В результаті після фільтрації отримали 12,7 г міднокальцієвого кеку та 740 дм^3 фільтрату. Склад отриманих продуктів наведено у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Склад продуктів, одержаних після очищення фільтрату від міді

	Елемент	Cu	Ni	As	Ca
Cu-Ca кек	С, %	22,550	0,080	0,800	28,300
	Е, %	92,756	0,243	7,465	
Фільтрат 4	С, г/дм^3	0,034	5,120	0,000	4,424
	Е, %	0,814	90,554	0,000	26,190

В результаті ступінь осадження міді становив понад 98%. Отриманий кек може бути оброблений сірчаною кислотою з отриманням розчину сульфату міді, придатного для подальшої переробки.

Осадження нікелю.

Вилучення нікелю з трилонатних розчинів проводили методом осадження металу у вигляді малорозчинної сполуки – нікелю сульфіду. Для цього використовували як реагент-осадник – Na_2S. Розчин трилонату нікелю, який використовується в досвіді, містив CNi=5,1 г/дм^3. Розчин Na_2S для дослідів використовували з концентрацією 40 г/дм^3. Перед осадженням pH розчину доводили до 8-9, після чого при постійному перемішуванні вводили Na_2S і розчин витримували при t=85 °C протягом 1 години. Взаємодія здійснюється за реакцією:

$$NiEDTA + Na_2S = NiS + NaEDTA \quad (13)$$

Сульфід натрію брали в кількості в 2 рази, що перевищує стехіометрично необхідне реакції (13).

Склад отриманих продуктів наведено у таблиці 15.

Таблиця 3.5 – Склад продуктів, отриманих після осадження нікелю

	Елемент	Cu	Ni	As	Ca
NiS кек	С, %	0,556	63,111	0	8,889
	Е, %	0,810	67,878	0	3,200
Фільтрат 5	С, г/дм^3	0	1,286	0	7,929
	Е, %	0	21,511	0	44,400

В результаті проведених операцій вилучення нікелю в осад становило 75%. Дані рентгенофазового аналізу підтвердили присутність в осаді основної фази – NiS (β) з трикліновою кристалічною решіткою та невеликої кількості NiS (γ) з гексагональною решіткою.

Фільтрат після осадження нікелю направляють на очищення кальцію.

3.3 Принципова технологічна схема переробки гідроксидного шламу

Наважку вихідного шламу завантажують у розчин Трилона Б, після чого піднімають pH розчину добавками лугу до 9–10. Вилужування проводять протягом години при постійному перемішуванні. В результаті трилонатного вилуговування вихідного шламу після фільтрації отримані фільтрат і миш'як містить кек, який піддають промиванню.

Кек після промивання містить близько 1% Cu, до 3% Ni та 4% As. Для доотримання кольорових металів і концентрування миш'яку у вигляді арсенату заліза кек спочатку направляють на кисле вилуговування розчин H_2SO_4, кінцевий pH розчину встановлюють 1-1,5, після чого проводять очищення отриманого фільтрату від миш'яку. Для цього розчин вводять комплексон – Трилон Б, піднімають pH розчину лугом до 9, після чого вводять розчин солі заліза. Отриманий фільтрат об'єднують з фільтратом трилонатного вилуговування і відправляють на осадження міді. Осад арсенату заліза (миш'яковистий кек 2) придатний для поховання і відноситься до 3 класу небезпеки, на відміну від

арсенату кальцію, що міститься у вихідному шламі, який через більшу розчинність відноситься до 2 класу небезпеки.

Фільтрат далі направляють на осадження міді, для чого розчин вводять карбонат кальцію і піднімають pH розчину до 12. У результаті утворюється мідно-кальцієвий кек, який промивають і розчиняють в сірчаній кислоті з отриманням розчину сульфату міді.

Після осадження міді з фільтрату осаджують нікель шляхом додавання натрію сульфіду при нагріванні розчину (t=85 °C).

Отриманий сульфід нікелю може бути розчинений у сірчаній кислоті з отриманням розчину сульфату нікелю. Фільтрат після осадження нікелю направляють на регенерацію розчинника Трилону Б. У розчині Трилон Б присутній у вигляді комплексу CaEDTA. При додаванні розчину Na_2CO_3 відбувається заміна катіону кальцію на натрій, що дозволяє регенерувати комплексон.

Отриманий після осадження карбонату кальцію фільтрат містить 1-0,8 г/дм^3 Ni. Даний розчин уникнення прямує назад на початок технологічної схеми і розподіляється між стадією трилонатного вилуговування та операцією очищення від миш'яку. Щоб уникнути накопичення домішок у технологічній схемі 20 % об'єму фільтрату 6 виводиться на утилізацію та заміщується свіжим розчином.

На підставі результатів дослідів розрахований матеріальний баланс (таблиця 16) на 100 кг сухої маси шламу, при вологості сировини 35 %. Таким чином, загальна маса шламу з урахуванням вологи становитиме:

mшламу = mсух.ш./(1-w) mшламу = 100/(1-0,35) = 153,85 кг

Таблиця 3.6 – Матеріальний баланс

Трилонатне вилуговування										
	Cu	Ni	As	Ca	ЕДТА	NaOH	H_2SO_4	H_2O	Інші	Разом
Надійшло, кг										
Шлам	6,175	8,368	2,722	25				53,85	57,74	153,85
Оборотний розчин ЕДТА					120			40		160
Вода								900		900
Розчин лугу						15		31,25		46,25
Вода для промивання кеку								250		250
Разом	6,175	8,368	2,722	25	120	15	0,00	1275,10	57,74	1510,10
Отримано, кг										
Миш'яковістий кек1	0,49	1,77	2,51	20,46				48,80	47,96	122
Фільтрат 1	5,31	6,50	0,21	4,70	120			955,05	0,93	1092,70
Пром. в. 1	0,38	0,08						270,00	32,54	303
Разом	6,18	8,36	2,72	25,16	120	0,00	0,00	1273,85	81,44	1517,70
Нев'язка	0,00	-0,01	0,00	0,16	0,00	-15	0,00	-1,25	23,70	7,60
Кисле вилуговування										
	Cu	Ni	As	Ca	ЕДТА	NaOH	H_2SO_4	H_2O	Інші	Разом
Отримано, кг										
Миш'яковістий кек1	0,49	1,77	2,51	20,46				48,80	47,96	122
Розчин H_2SO_4							11,76	450	0,24	462
Вода для промивання								200	0,00	200
Разом	0,49	1,77	2,51	20,46	0,00	0,00	11,76	698,80	48,20	784

Продовження таблиці 3.6

	Cu	Ni	As	Ca	ТрБ	NaOH	H_2SO_4	H_2O	Інші	Разом
Отримано, кг										
Гіпсовий кек	0,06	0,08	0,04	5,56				19,03	5,94	31,20
Фильтрат 2	0,42	1,13	1,60	0,10			2,00	450	55,24	510,50
Пром. в. 2	0,02	0,09	0,63	0,11				225	0,05	225,40
Разом	0,50	1,29	2,27	5,78	0,00	0,00	2,00	694,03	61,23	767,10
Нев'язка	0,01	-0,48	-0,24	-14,68	0,00	0,00	-9,76	-14,52	22,78	-16,90
Очищення від миш'яку										
	Cu	Ni	As	Ca	ТрБ	NaOH	H_2SO_4	H_2O	Інші	Разом
Надійшло, кг										
Фільтрат 2	0,42	1,13	1,60	0,10			2,00	450	55,24	510,50
Розчин лугу						3,6		14,4		18
Трилон Б					20,00					20
Розчин $Fe_2(SO_4)_3$								25	5	30
Вода для промивання								25		25
Разом	0,42	1,13	1,60	0,10	20,00	3,60	2,00	514,40	60,24	603,50
Отримано, кг										
Миш'яковистий кек 2	0,01	0,01	1,60	0,01				6,60	2,77	11
Фільтрат 3	0,42	1,12		0,10	20			455	52,86	529,50
Пром. в. 3	0,02	0,04						55	5,44	60,50
Разом	0,45	1,17	1,60	0,11	20,00	0,00	0,00	516,60	61,07	601
Нев'язка	0,03	0,04	0,00	0,01	0,00	-3,60	-2,00	2,20	0,83	-2,50
Осаждение меди										
	Cu	Ni	As	Ca	ЕДТА	NaOH	H_2SO_4	H_2O	Інші	Разом
Отримано, кг										
Фільтрат 1	5,31	6,50	0,21	4,70	120			955,05	0,93	1092,70
Фільтрат 3	0,42	1,12	0,00	0,10	20			455	52,86	529,50
$CaCO_3$				9,60					14,40	24
Розчин лугу						4		10		14
Вода для промивання								150		150
Разом	5,73	7,62	0,21	14,40	140,00	4,00	0,00	1570,05	68,19	1810,20

Продовження таблиці 3.6

	Cu	Ni	As	Ca	ТрБ	NaOH	H_2SO_4	H_2O	Інші	Разом
Отримано, кг										
Cu-Ca кек	5,73	0,02	0,20	7,50				10,16	1,79	25,40
Фільтрат 4	0,05	7,58	0,00	6,55	140,00			1361,00	94,82	1610,00
Пром. в. 4	0,36	0,00	0,21	0,00				167,00	2,43	170,00
Разом	6,14	7,60	0,41	14,05	140,00	0,00	0,00	1538,16	99,04	1805,40
Нев'язка	0,41	-0,02	0,20	-0,35	0,00	-4,00	0,00	-31,89	30,85	-4,80
Осадження нікелю										
	Cu	Ni	As	Ca	ЕДТА	NaOH	H_2SO_4	H_2O	Інші	Разом
Отримано, кг										
Фільтрат 4	0,05	7,58	0,00	6,55	140			1361	94,82	1610
Розчин Na_2S								40	10	50
Вода для промивання								25		25
Разом	0,05	7,58	0,00	11,95	140,00	0,00	0,00	1426,00	104,82	1685,00
Отримано, кг										
NiS кек	0,05	5,68		0,80				6	2,47	15
Фільтрат 5		1,80		11,10	140			1390	107,10	1650
Пром. в. 5		0,10		0,18				25	0,72	26
Разом	0,05	7,58	0,00	12,08	140	0,00	0,00	1421	110,29	1691
Нев'язка	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	-5,00	5,47	6,00
Осаждение кальция										
	Cu	Ni	As	Ca	ЕДТА	NaOH	H_2SO_4	H_2O	Інші	Разом
Отримано, кг										
Фільтрат 5		1,80		11,10	140			1390	107,10	1650
Na_2CO_3									12,70	12,70
Вода для промивання								25,00	0,00	25
Разом	0,00	1,80	0,00	11,10	140,00	0,00	0,00	1415,00	119,80	1687,70
Отримано, кг										
Кек 6				10				16,68	15,02	41,70
Фільтрат 6		1,70		1,00	140			1380	97,30	1620
Пром. в. 6		0,10		0,10				25	0,05	25,25
Разом	0,00	1,80	0,00	11,10	140,00	0,00	0,00	1421,68	112,37	1686,95
Нев'язка	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,68	-7,43	-0,75

Операції вилуговування та осадження проводять у реакторах (Р). Фільтрацію та промивання одержуваних кеків після кожної стадії проводимо суміщено в 1 апараті.

Розрахунок основного устаткування.

Розрахунок параметрів типового гідрометалургійного обладнання наведено для переробки шламів нейтралізації, продуктивність – 960 тонн на рік. Отже, за добу необхідно переробляти шламу:

$m_{доба} = 960/247 = 3,89$ т,

де 247 – кількість робочих днів на рік.

1) Розрахунок реакторів

Для реактора 1 розраховуємо обсяг пульпи, який необхідно переробляти на добу з урахуванням маси шламу, що переробляється, і Р:Т в пульпі. Щільність трилонатного розчину (ρ) дорівнює 1,05 кг/дм3, щільність шламу – 2,4 кг/дм^3. З таблиці матеріального балансу, складеного з урахуванням вологості шламу 40 %, Р:Т по завантаженому сировини становить 7,2. Загальний об'єм пульпи:

$$V_п = m_{шл}/\rho_{шр} + m_{р\text{-}ра}/\rho_{р\text{-}ра} = 3,89/2,04+3,89/1,05*7,2 = 28,55 \text{ м}^3$$

Операція трилонатного вилуговування здійснюється періодично і складається з наступних стадій: завантаження пульпи, вилуговування, розвантаження. Приймаємо тривалість завантаження та розвантаження шламу – 1 год. Операцію вилуговування проводять протягом години. Тоді загальна тривалість вилуговування становить 2 години. При робочому графіку

у 2 зміни та коефіцієнті заповнення реактора рівному 0,8 об'єм реактора складе:

$Vp = 28,55 / (16 / 2 \times 0,8) = 4,46$ м3.

Відповідно до отриманого значення вибираємо реактор номінальним об'ємом 5 м^3.

З даних таблиці матеріального балансу аналогічно розраховуємо обсяг інших реакторів, обсяг яких представлено таблиці 19.

2) Розрахунок нутч-фільтра

Швидкість фільтрації визначали експериментально. При переробці навішування шламу масою 50 г отримали 61,475 г кеку з вологістю 40%. Площа фільтрації становила:

$S = \pi * r2 = 3,14 \times 0,6 \times 0,6 = 0,011$ м^2.

Час фільтрації становив 13 хвилин. Отже питома продуктивність фільтра Ф1 - qt дорівнює:

qt = 0,061475/0,011/(13/60/24) = 600 кг/м2*добу = 0,6 т/м2 × добу Загальна площа фільтрування розраховується за формулою (14):

$$F = Q/qt, \quad (14)$$

де Q - продуктивність операції з твердого на добу. $F = Q/qt = 3,082/0,6 = 4,98$ м^2.

Тоді вибираємо для стадії трилонатного вилуговування 2 нутч-фільтра з номінальним об'ємом площі фільтрації 2,5 м^2

РОЗДІЛ 4
ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

4.1 Техніко-економічне обгрунтування технології

З митою аналізу економічної ефективності запропонованої технології проводимо розрахунок витрат за 1 тонну сировини, що переробляється. Витрати складаються із вартості реагентів, вартості обладнання, вартості електроенергії та фонду оплати праці.

Витрати на реагенти за основними операціями розраховуємо відповідно до таблиці матеріального балансу. У рік передбачається переробляти 960 т шламів з вологістю 35%, складу, %: 6,175 Cu, 8,368 Ni, 2,722 As, 25 Ca. Як продукти переробки виходять нікель- і медьсодержащіе концентрати. Вартість металів у шламі приймаємо 30% вартості металів на Лондонській біржі. Вартість отриманих концентратів приймаємо рівною 50% вартості металів на Лондонській біржі (таблиця 4.1). Ціни металів прийнято на 5 квітня 2021 р.

Таблиця 4.1 – Вартість металів в 1 т сировини

Метал	Зміст у сировині, %	Кількість Ме в 1 т сировини, кг	Вартість Ме на біржі LME, $ / т	Вартість Ме у сировину,грн.
Ni	8,37	83,68	13 055	24608,18
Cu	6,17	61,75	6 624	9213,79
Разом				33821,97

На рік переробляємо 960 т шламу. Орієнтовна вартість металів у шламі складе – 32,17 млн. грн.

Таблиця 4.2 – Вартість концентрату

Метал	$m_{конц}$, т	Зміст у концентраті, %	Вартість Ме на біржі LME, $ / т	Вартість Ме у концентраті,грн
Ni	0,15	37,87	13 055	33407,73
Cu	0,254	22,55	6 624	17093,16
Разом				50500,89

Згідно з даними таблиці 4.2 вартість річного обсягу продукції під час переробки 960 т шламів складе – 48,48 млн. грн.

Пропонована схема включає стадії трилонатного і кислого вилуговування; осадження As, Cu, Ni, Ca та комплексоутворювача-ЕДТА; операцію вакуум-фільтрації; перекачування розчинів та пульп. Витрати основне устаткування представлені у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Вартість обладнання

Устаткування	Кількість, ш	Площа фільтрації, $м^2$	Об'єм, $м^3$	Загальна ціна,тис. грн.
Реактор	4	-	5	2500
	2	-	2	500
Нутч-фільтр	3	2,5	-	600
	1	1,5	-	180
	1	0,93	-	160
	1	0,64	-	150 [51]
Дод. Устаткування, 15% від				238,5
			Итого	4 703,5
Сума амортизаційних відрахувань, тис. грн., 15%				705,525
На 1 т перероблюваного шламу				0,73

Розрахунок витрат на реагенти для переробки 1 тонни сировини.

Таблиця 4.4 – Розрахунок витрат на реагенти

Назва операції	Найменування реагенту	Од. вим.	Ціна, грн./од. вим.	Витрата реагенту, од. вим.	Загальна вартість, грн.
1) Трилонатне вилуговування	Трилон Б	кг	100,00	100	10 000
	NaOH	кг	35,00	150,00	5 250
	Технічна вода (руб./$м^3$)	$м^3$	10,81	12,21	132,02
				Разом	15 382,02
2) Кисле вилуговування	H_2SO_4	кг	28,00	117,60	3 292,80
	Технічна вода (грн./$м^3$)	кг	10,81	6,50	70,27
				Разом	3 363,07
3) Очищення від миш'яку	NaOH	кг	35,00	36,00	1 260
	Трилон Б	кг	100,00	200,00	20 000
	Розчин $Fe_3(SO_4)_2$	кг	7,50	50,00	375
	Технічна вода (грн./$м^3$)	$м^3$	10,81	0,64	6,96
				Разом	21 641,96

Загальні витрати на реагенти під час переробки 1 тонни шламу без урахування вартості води на технологічні потреби становлять 44,7 тис. грн.

Витрати кількість споживаної електроенергії на добу з урахуванням η – коефіцієнта часу роботи апарату, враховує як технологічні, і нетехнологічні простої апарату (0,70 ÷ 0,95).

Матеріальні витрати (МОЗ) є частиною змінних витрат за виробництво продукції і визначаються по выражению:

МОЗ = Мс + Ме, (15)

де Мс – вартість сировини та матеріалів;

Ме – вартість енергії (електроенергія, вода).

Продовження таблиці 4.4

Назва операції	Найменування реагенту	Од. вим	Ціна, грн./од. вим.	Витрата реагенту, од. вим	Загальна вартість, грн.
4) Осадження міді	$CaCO_3$ оборотний	кг	12,00	96,00	1 152
	NaOH	кг	35,00	40,00	1 400
	Технічна вода (грн./м^3)	м^3	10,81	1,60	17,30
				Разом	2 569,30
5) Осадження нікелю	Na_2S	кг	19,70	100,00	1 970
	Технічна вода (грн./м^3)	м^3	10,81	0,65	7,03
				Разом	1 977,03
6) Осадження кальцію	Na_2CO_3	кг	36,00	127,00	4 572
	Техническая вода (руб./м^3)	м^3	10,81	0,25	2,70
	$CaCO_3$ оборотный	кг	12,00	-100,00	-1 200
				Разом	3 374,70
				Разом всього	44 935

Таблиця 4.5 – Матеріальні витрати

Витрати	Од. вим.	Ціна, грн./од.	Сума витрат			
			на річний обсяг перероблюваних шламів		на 1 тонну сировини, що переробляється	
			Кількість	Сумма, тис.грн.	Кількість	Сума, тис. грн.
Реагенти	кг	-	1407920	42910,04	1 466,58	44,7
Енерговитрати:						
Е/енергія	кВт*ч	3,77	39,74	149,85	0,1609	0,61
Технічна вона	м^3	10,81	20982,24	226,82	21,86	0,24
Разом				43286,71		45,54

Розрахунок собівартості переробки 1 тонни шламів нейтралізації представлено таблиці 4.6

Таблиця 4.6 – Собівартість переробки 1 тонни шламів

Стаття витрат	сума, тис. грн.
Матеріальні витрати	45,54
Заробітна плата персоналу	7,23
Сума амортизаційних відрахувань	0,73
Разом	53,5

Отже, виконані економічні розрахунки показали, що собівартість переробки шламу становить 53,5 тис. грн. Прибуток від продукції – 50,50 тис. грн. Таким чином, прибуток, отриманий безпосередньо від вилучення кольорових металів у товарні концентрати, не окупає витрат на переробку сировини. Дані показники можуть бути покращені за рахунок впровадження у технологічну схему операцій подальшої переробки концентратів у продукти з вищою товарною вартістю.

4.2 Визначення плати за надлімітне розміщення відходів

Основний економічний ефект запропонованої технології може бути досягнутий за рахунок зниження класу небезпеки відходів та зменшення виплати штрафів за їх надлімітне розміщення.

З метою виявлення ступеня еколого-економічного впливу твердого відходу станції нейтралізації шламів «Запорізького ливарно-механічного заводу» на навколишнє середовище у разі накопичення, зберігання та відсутності переробки розраховуються такі показники:

– плати за надлімітне розміщення відходів;

– еколого-економічні збитки від забруднення ґрунтів та земель техногенними відходами;

– значення запобіганої еколого-економічної шкоди від забруднення земель хімічними речовинами [45].

При розрахунку використовується склад шламу за основними забруднювальними компонентами, %: As - 2,72; Cu - 6,175; Ni - 8,368; CaSO4·2H2O – 75. Обсяги відходу становлять 960 тонн на рік.

Дані для визначення плати за розміщення відходів шламу, еколого-економічних збитків від забруднення ґрунтів та земель та значення запобіганих еколого-економічних збитків внаслідок скорочення та переробки техногенних відходів показані в таблицях 25–26.

Таблиця 4.7 – Дані для розрахунку шламу

Найменування забруднювача	$Н_{блі,отх}$, грн./т	$М_{лі,отх}$, т	$S_{i,j}$, $S^{П}_{j}$, м^2	$К^{0}_{i,j}$	$М_{i,отх}$, т
As	4643,7	5	140000	7	26,11
Cu	1990,2	30	140000	3	59,28
Ni	1990,2	530	140000	3	80,33
$CaSO_4·2H_2O$	663,2	60	140000	1	7200

Дані для розрахунку маси відходів, одержуваних в результаті переробки шламів, представлені в таблиці 26. До них відносять миш'яковистий кек 2 із вмістом основних забруднюючих речовин, %: FeAsO4 – 38, Fe(OH)3 – 4; та гіпсовий кек.

Таблиця 4.8 – Дані для розрахунку маси відходів переробки шламів

Вид відходу	$Н_{блі,отх}$, грн./т	$М_{лі,отх}$, т	$S_{i,j}$, $S^{П}_{j}$, м^2	$_{i,j}К^{0}$	$М_{i,отх}$, т
Вид відходу	1327	25	38400	2	69
Гипсовий кек	663,2	60	38400	1	195

Сума плати за надлімітне розміщення відходів (Псл, відх, грн.) визначається за виразом 16:

$$П = \sum j = n\ 5 \cdot К \cdot Н \cdot Н \cdot (М - М) \qquad (16)$$

при Мі, відх > Млі, відх,

де: Кінд – коефіцієнт індексації плати за забруднення, щороку встановлюється законом про бюджет, 2,67 [43];

Ке, отх – коефіцієнт екологічної ситуації та значущості стану ґрунтів у розглянутому регіоні, 1,7;

Нблі,отх – базовий норматив плати за розміщення однієї тонни відходів і-го виду в межах встановлених лімітів, [45];

Мі, відх – фактична кількість розміщених відходів і-го виду;

Млі, відх – річний ліміт на розміщення відходів.

Псл, відх As = 5 · 2,67 · 1,7 · 4643,7 · (26,11-5) = 2646522,83 грн. Псл, відх Cu = 5 · 2,67 · 1,7 · 1990.2 · (59,27-20) = 1774182,896 грн. Псл, відх Ni = 5 · 2,67 · 1,7 · 1990,2 · (80,33-20) = 2725087,114 грн.

Псл, відх $CaSO_4 * 2H_2O$ = 5 · 2,67 · 1,7 · 663,2 · (7200-60) = 9933873,84 грн.

Псл, відх шлами = 2646522,83 + 1774182,896 + 2725087,114 + 9933873,84 = 17,08 млн. грн.

Плата за надлімітне розміщення кеків:

Псл, відх1 = 5 · 2,67 · 1,7 · 1327 · (69-25) = 1314222,1 грн. Псл, отх2 = 5 · 2,67 · 1,7 · 663,2 · (195-60) = 2027159,471 грн.

Псл, відх кекі = 1314222,1 + 2027159,471 = 3,34 млн. грн.

РОЗДІЛ 5
ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

5.1 Визначення еколого-економічних збитків від забруднення ґрунтів та земель техногенними відходами

Розмір плати за шкоду від забруднення земель хімічними речовинами у загальному випадку визначається виходячи із витрат на проведення повного обсягу робіт із очищення забруднених земель. У разі неможливості оцінити такі витрати розмір плати може бути розрахований за такою формулою:

$$Пхз = \sum j = n(Нс \cdot Si \cdot Кв \cdot Кз \cdot Ке \cdot КГ), \quad (17)$$

де: ПХЗ – розмір плати за шкоду від забруднення земель хімічними речовинами, тис. грн.;

Нс,j – норматив вартості сільськогосподарських земель j-го типу ґрунтів, тис. руб./га; або інших земель, що забруднюються. У разі сільгоспземель дорівнює вартості освоєння нових земель замість сільгоспугідь, що вилучаються, для несільськогосподарських потреб – 167 тис. руб./га;

Si,j - площа земель j-го виду ґрунтів, забруднених і-м хімречовиною, га; при цьому мається на увазі, що кожна площа забруднена однією хімречовиною якогось виду;

Кв,і - коефіцієнт перерахунку, що враховує тривалість

періоду відновлення забруднених земель, 7,0;

Кз,і - коефіцієнт перерахунку, що враховує ступінь забруднення земель і-м хімречовиною, частки одиниці, 2,0;

Ке,l - коефіцієнт екологічної ситуації та екологічної значущості стану території l-го економічного району, частки одиниці, 1,7;

КГ,і – коефіцієнт перерахунку, що враховує глибину забруднення земель, 1,5.

Величина еколого-економічної шкоди від складування шламів та кеків відповідно:

$П_{Х3}$ шламів = 167 · 140 · 7 · 2 · 1,7 · 1,5 · 3 + 167 · 140 · 7 · 0,3 · 1,7 · 1,5 = 2503998 + 125199,9 = 2,63 млн. грн.

$П_{Х3}$ кеків = 167 · 38,4 · 7 · 2 · 1,7 · 1,15 + 167 · 38,4 · 7 · 0,3 · 1,7 · 1,5 = 131642,3 + 34341,474 = 166 тис. грн.

5.2 Визначення еколого-економічної шкоди від забруднення земель хімічними речовинами

Значення запобіганих збитків від забруднення земель хімічними речовинами визначаємо за формулою 18:

$$УПпр = УП \times Sп, \quad (18)$$

де: УПпр – сума запобіганого природоохоронною діяльністю шкоди ґрунтам від забруднення хімічними (ПР,Х) речовинами, тис. грн.;

УП – показник питомої (УД) шкоди ґрунтам (П) та земельним ресурсам у r-му регіоні, тис. грн./га; приймається значення 22,0 тис. грн./га;

SП – наведена площа земель, до якої могли б потрапити хімічні речовини, якби не здійснювалися заходи, га.

Значення $S^{п}_{X}$, своєю чергою, визначається за виразом:

$$S^{п}_{X} = \sum_{j=1}^{m} (S^{п}_{j} \cdot K^{o}_{i,i} \cdot K^{п}_{n,i}),$$

де: $S^{п}_{j}$ – площа земель j-го типу, збережених від забруднення хімічними речовинами внаслідок впровадження проектованої технології;

$K^{o}_{i,i}$ - коефіцієнт, що враховує клас небезпеки і-го хім-речовини, не допущеної до потрапляння на землі j-го типу;

$K^{п}_{n,i}$ – коефіцієнт природно-господарської значущості стану ґрунтів (n) j-го типу – 1,5.

Наведена площа земель для шламів нейтралізації:

$$S^{\text{П}}_{\text{Х}} = 140 \cdot 7 \cdot 1{,}5 + 140 \cdot 3 \cdot 1{,}5 \cdot 2 + 140 \cdot 1 \cdot 1{,}5 = 1470 + 1260 + 210 = 2940 \text{ га}$$

Наведена площа земель для кеків переробки:

$$S^{\text{П}}_{\text{Х}} = 38{,}4 \cdot 1{,}5 \cdot 2 + 38{,}4 \cdot 1 \cdot 1{,}5 = 115{,}2 + 57{,}6 = 172{,}8 \text{ га}$$

Тоді значення запобіганої шкоди від забруднення земель хімічними речовинами для шламів та кеків становитиме відповідно:

$$У^{\text{П}}_{\text{ПР.Х}} = 22 \cdot 2940 = 64{,}68 \text{ млн. грн.}$$

$$У^{\text{П}}_{\text{ПР.Х}} = 22 \cdot 172{,}8 = 3{,}8 \text{ млн. грн.}$$

У загальну суму, яку необхідно виплачувати при складуванні, входять: плата за розміщення відходів та еколого-економічний збиток від забруднення ґрунтів та земель. Для шламів вона складе 20,42 млн. грн. на рік, тоді як витрати на складування отриманих кеків – 3,5 млн. грн, з яких збитки від забруднення ґрунтів та земель становитимуть лише 166 тис. руб. за рахунок суттєвого скорочення займаної відходами площі. Площа забруднених земель буде знижено на 276,2 га, тобто у 17 разів. Сума запобіганого еколого-економічного збитку внаслідок переробки відповідних забруднюючих речовин, які у шламі, складе 64,69 млн. грн.

З розрахунків випливає, що значення запобіганих збитків від забруднення земель гіпсовим і миш'яковистим кеками – 3,8 млн. грн. порівняно з вартістю штрафів, виплачуваних розміщення отриманих відходів, що робить подальшу їх переробку недоцільною. Отже, поховання даних відходів не становить серйозних економічних витрат.

Оскільки арсенат заліза в осаді має менший добуток розчинності порівняно з арсенатом кальцію, що міститься в шламі, то отримуваний миш'яковистий кек менш небезпечний вихідної сировини. Вимоги до організації шламосховища для відходів, що утворюються, припускають поховання миш'яковистого кеку в могильниках зі спеціальною ізоляцією, що запобігає можливості контакту токсичних відходів з ґрунтовими водами.

З отриманих результатів можна дійти невтішного висновку, що використання запропонованої технології екологічно й економічно виправдано.

5.3 Аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів

У виробничому процесі працівники можуть зазнати впливу небезпечних і шкідливих факторів виробництва, через певні дефекти та порушення системи охорони праці в організаційно-технологічному, правовому, соціально-економічному, профілактичному та охоронному плані [41].

Вимоги «ГОСТ 12.0.003-74» [42] базуються на характеристиках небезпечних і шкідливих виробничих факторів, які поділяються на такі групи: хімічні, фізичні, психофізіологічні та біологічні. Згідно з цим нормативним документом, зазначені в ньому шкідливі та небезпечні фактори мають два значення. Вони можуть виступати як об'єкти — носій (джерело) небезпечних факторів, так і атрибути конкретних об'єктів [43].

Нині однією з основних промислових складових є підприємства кольорової металургії [34]. Підприємства кольорової металургії, є частиною економіки і з’являються у великій кількості на світовому ринку [45]. Особливістю трудової діяльності підприємства кольорової металургії [36] є вплив небезпечних і шкідливих факторів, що загрожують здоров’ю та життю працівників.

Робота з посудинами під тиском.

До систем, які працюють під тиском, відносять:

– водогрійні та парові котли, теплообмінники, прилади, тощо;

– посудини під тиском;

– труби для пари та гарячої води.

Небезпека експлуатації системи під тиском включає можливість декомпресії та вибуху. Витік може спричинити пожежу та отруєння. Вибух спричинить травми на виробництві (механічні пошкодження, отруєння, опіки), пошкодження будівель і споруд, пожежу.

Причинами виходу з ладу системи тиску можуть бути:

– порушення технічних регламентів – експлуатація при тиску або температурі вище допустимого значення;

– несправність контрольно-вимірювальних приладів;

– витончення стінки обладнання через корозію

– неточне проектування установки – помилки при проектуванні, розрахунку, виготовленні або монтажі пристрою;

– невідповідність умовам експлуатації – використовується та експлуатується неналежним чином у неправильних умовах, на які не розрахована установка;

Безпека визиску посудин, які працюють під тиском.

Посудина під тиском – герметична ємність, призначена для хімічних і термічних процесів, а також для транспортування і зберігання стиснених, рідких, зріджених і розчинених газів.

Основним нормативним документом, що регулює правила техніки безпеки при проектуванні, будівництві, ремонті, переобладнанні, виготовленні, монтажі, введенні в експлуатацію та експлуатації суден, що працюють під тиском, є «ДНАОП 0.00-1.07-94» та «Правила будови та безпечної експлуатації суден». Експлуатаційні судна під тиском» (Зміни та доповнення внесені з 11 липня 1997 року).

Вимоги Правил поширюються на:

– барокамери;

– балони зі стиснутими, скрапленими або розчиненими газами під тиском більше за 0,07 МПа;

– цистерни та інші контейнери, що використовуються для транспортування та зберігання газу, рідких або сипучих матеріалів, тиск спорожнення яких перевищує 0,07 МПа;

– цистерни та інші посудини для транспортування та зберігання газів, рідин чи сипучих матеріалів, в яких тиск більше 0,07 МПа створюється для їх спорожнення;

– посудини, що працюють під тиском води з температурою понад 115°С або інших рідин з температурою, що перевищує її температуру кипіння, з тиском 0,07 МПа (0,7 кгс/см^2), без гідростатичного тиску;

– пара або газ під тиском більше 0,07 МПа;

Правила не поширюються на:

– посудини які працюють на суднах і літаках;

– посудини військового спеціального призначення;

– пристрої парового та водяного опалення;

– трубчаті печі;

– посудини АЕС;

– посудини, які виготовлені з труб внутрішнього діаметром не більше 150 мм;

– посудини ємністю не більше 0,025 кубометрів для науково-дослідних цілей;

– посудини місткістю до 0,025 кубометрів, для яких видобуток тиску у МПа на ємність в м^3 становить не більше 0,02.

Проектування посудин, на які поширюються правила, можуть виконуватися організаціями, які мають ліцензію "Держгірпромпагляду". Конструкція посудин повинна створювати надійні умови, працездатність, безпеку та довговічність протягом очікуваного терміну служби у відповідності до паспортних даних, можливість проведення технічних опосвідчень, продування, повного опорожнення, очищення, миття, ремонту і експлуатаційної перевірки металу та з'єднань. Важливою частиною гарантування безпечної експлуатації посудин під тиском є дотримання вимог будівельних матеріалів, технології виготовлення та правил контролю якості. На підставі позитивного висновку експертно-технічного центру організація, яка отримала ліцензію Держгірпромнагляду, може

здійснювати виготовлення, переобладнання, ремонт, налагодження та монтаж судна. Всі ці завдання повинні виконуватися за технологією, розробленою підрядником до початку роботи [77].

5.4 Розрахунок параметрів мікроклімату виробничого приміщення, підприємства кольорової металургії. Розрахунок повітрообміну

Для початку необхідно визначити кількість повітря, яку потрібно ввести в приміщення, щоб концентрація парів шкідливих речовин у повітрі не перевищувала гранично допустиму концентрацію (ГДК), розрахувати кратність повітрообміну. Вважаємо, що концентрація парів шкідливих речовин в припливному повітрі, що подається у приміщення, не перевищує 0,1 ГДК. Вихідні дані, необхідні для розрахунку наведені в таблиці 5.1 та були взяті [48] з документу.

Таблиця 5.1 – Вихідні дані до розрахунку

Шкідливі речовини	ГДК,мг/м3	Кількість шкідливих виділень, г/год
Оксид азоту	0,04	0,257
Окис вуглецю	0,2	0,170
Гексан	60/-	0,051
Метан	-/50	0,064
Бутан	200/-	0,243
Об’єм приміщення, м3	-	250

$$\frac{C_1}{ГДК_1} + \frac{C_2}{ГДК_2} + \cdots + \frac{C_n}{ГДК_n} \leq 1$$

Оксид азоту=0,257/0,4 = 0,62;

Окис вуглецю=0,170/0,2=0,85;

Гексан=0,051/60=0,0009;

Метан=0,064/50=0,0022;

Бутан=0,243/200=0,0012;

$$L_з = \frac{M}{C_{р.з} - C_п}$$

L(Оксид азоту)=257/(0,04-0,004)= 7 138,8;

L(Окис вуглецю)=170/(0,2-0,02)=944,4;

L(Гексан)=510/(60-0,6)=8,9;

L(Метан)=640/(50-0,5)=12,9;

L(Бутан)=243/(200-20)=1,35;

Визначаємо кількість повітря, яке необхідно ввести в приміщення для розбавлення концентрації шкідливих речовин до їх ГДК і кратність повітрообміну.

При одночасному виділенні у повітря робочої зони приміщення кількох шкідливих речовин повітрообмін приймають за тією шкідливою речовиною, для якої за розрахунком, необхідний більший повітрообмін. Це оксид азоту.

За одержаними даними проводимо розрахунок кратності повітрообміну, год$^{-1}$:

$$К = L/ V_в; \quad (5.1)$$

де L – повітрообмін, м^3/год; $V_в$ – внутрішній вільний об'єм приміщення, $V_в \approx 0,8V$, де V – об'єм приміщення, м^3.

К=7 138,8/(0,8·250)=35.7.

Далі визначаємо кількість повітря, яку необхідно ввести в приміщення, щоб концентрація оксиду азоту не перевищувала ГДК = 0,04 мг/м^3, і кратність повітрообміну, як що загальна кількість метану у приміщенні М = 257 мг/годину. Приймаємо, що наразі він відсутній.

Розрахунок:

L=257/(0,04-0,04·0,1)=7138,8 м^3/год;

К=257/(0,8·250)=1,28 м^3/год.

Далі розрахуємо загальну площу витяжних прорізів для аерації за наведеними вихідними даними. Прийняти прискорення вільного падіння за 10 м/с^2, коефіцієнт зменшення тиску повітря в прорізах ψ = 0,5, відстань між центрами верхніх та нижніх прорізів 2,5 м, інші дані наведені в таблиці 2.2.

Розміри приміщення (довжина/ ширина/ висота), м 10/5/5.

Температура повітря в робочій зоні/ззовні, 20/4 С^o.

Кількість тепла, яке виділяється в приміщення за годину, 500000 кДж .

Температурний градієнт за висотою приміщення (Δt), 3 С^o/м.

Розрахунок:

Сумарна площа витяжних прорізів розраховується за формулою:

$$s_{Заг} = \frac{L}{360 \cdot \upsilon}; \quad (5.2)$$

де L – повітрообмін, м^3/год; υ – швидкість руху повітря в прорізах (м/с):

$$\upsilon = 142 \cdot \psi \cdot \sqrt{\Delta P_T / P_{зовн.}}; \quad (5.3)$$

де ψ – коефіцієнт, що враховує швидкість руху повітря в прорізах (приймається рівним 0,5 м/с); ρ – густина повітря, кг/м^3, ΔР – надлишковий тиск повітря, що створюється за рахунок різниці температур зовнішнього і внутрішнього повітря.

Надлишковий тиск повітря (ΔР) розраховується за формулою:

$$\Delta p_T = g \cdot h \cdot (p_{зовн.} - p_{внутр.}), \quad (5.4)$$

де h – відстань між центрами верхніх та нижніх прорізів для повітрообміну; g – прискорення вільного падіння (10 м/с^2);

$$\rho_{зовн} = \frac{353}{(273 + t_{зовн.})}; \quad (5.5)$$

$$\rho_{внутр} = \frac{353}{(273 + t_{сер.})}, \quad (5.6)$$

tсер=(20+4)/2=12°С;

$\rho_{зовн}$=353/(273+4)=1,29 кг/м^3;

$\rho_{внтут}$=353/(273+12)=1,24 кг/м^3;

ΔР=9,8*2,5*(1,29-1,24)=1,23 кг/м^3

$$\upsilon = 1{,}42 \cdot 0{,}5 \cdot \sqrt{{}^{1{,}23}/_{1{,}29}} = 0{,}69 \text{ м/с}$$

Потрібний повітрообмін розраховуємо за формулою:

$$L = L_{рз.} + \frac{Q}{c \cdot \text{р} \cdot (t_{вид} - t_{зовн})}, \quad (5.7)$$

де Q – кількість тепла, яке виділяється в приміщення за годину, кДж;

с – теплоємність повітря кДж/кг (в інтервалі температур від 0ºС до 100ºС приймається за 1,01·10^3 Дж/кг);

ρ – густина повітря, кг/м^3 (дорівнює $\rho_{внт}$);

$t_{вид}$ – температура повітря, що видаляється:

$t_{вид.} = t_{р.з.} + \Delta t \cdot (H - 2)$,

$t_{вид}$=20+16· (2,5-2) =18ºС

L=500000/(1,01·1000·1,24· (18-4))=28,52 м^3/год

Sзаг=28,52/(3600·0,69)=0,01 ^{2}м.

Безпека в надзвичайних ситуаціях на підприємствах нафтовидобувної галузі. Нафтопереробна промисловість є життєво важливою для сучасного людства, а також є зоною небезпечної діяльності з точки зору пожежної безпеки. Адміністратори та працівники нафтової промисловості несуть велику відповідальність за дотримання багатьох правил і рекомендацій технічних процесів нафтопереробного заводу. Є необхідність відповідати вимогам основних документів підприємства з запобігання надзвичайним ситуаціям. Серед головних можна виділити:

– ДБН В.1.1-7-2002 "Захист від пожежі. Пожежна безпека об'єктів будівництва";

– НАПБ В.07.003-88/112 — ВУПП-88 — Вказівки стосовно протипожежного проектування будинків, підприємств і споруд нафтохімічної та нафтопереробної промисловості;

– ДБ ДБН 2.09.03-85 — Споруди промислових підприємств;

– ДБН В.1.1-7-2002 Пожежна безпека об'єктів будівництва;

З метою запобігання аварійним ситуаціям на НПЗ формуються деякі організаційно-технічні заходи, які повинні включати:

– організацію пожежної безпеки на об’єкті та створити відомчі служби пожежної безпеки;

– сертифікацію речовин, технологічних процесів, матеріалів, виробів, будівель і споруд об'єктів з точки зору пожежної безпеки;

– проводження спеціального інструктажу з правил пожежної безпеки та мінімальних вимог протипожежного захисту та техніки для працівників на виробництві;

– створення та реалізацію правила пожежної безпеки, а саме нормативно-правових актів, порядок поводження з легкозаймистими речовинами та матеріалами, спостерігати за системою протипожежного захисту та діями працівників у разі виникнення пожежі;

– застосовувати знаки безпеки на місці згідно вимог ДСТУ ISO 6309:2007;

– формулювання заходів щодо дії керівників, робітників і службовців у разі виникнення пожежі, а також евакуаційні заходи. Дотримання цих та інших документів, норм і стандартів дозволяє значно знизити ймовірність виникнення надзвичайних ситуацій під час виробничого процесу будь-якого підприємства.

Дії працівників у випадку виникнення пожежі, вибуху.

Основні причини пожеж: несправності електрообладнання та мереж, порушення технічних регламентів протипожежного захисту, недотримання протипожежних заходів (куріння, відкритий вогонь, використання несправного обладнання тощо), необережне поводження з вогнем. Основні фактори ризику виникнення пожежі: теплове випромінювання, висока температура, токсична дія

продуктів згоряння (чадного газу та ін.), зниження видимості при виникнення диму. Основні суттєві фактори вибуху: повітряна ударна хвиля та осколкове поле, утворене осколками зруйнованих об'єктів, технічного обладнання та вибухових пристроїв.

Якщо є небезпека вибуху, лягти на живіт, захистити голову руками, триматися подалі від вікон, скляних дверей, проходів і сходів. У разі вибуху вжити заходів щодо запобігання пожежі та паніки, надати першу допомогу потерпілому.

Кожен працівник при знайденні осередку загоряння або його ознак (задимлення, запах гару, підвищення температури) повинен:

– негайно повідомити назву об`єкта, місце пожежі та своє ім’я за телефоном «101» (пожежна частина);

– вжити заходів щодо евакуації людей, гасіння пожеж та охорони майна

Особи, уповноважені володіти, користуватися або розпоряджатися майном, керівники та посадові особи підприємства, а також офіційно призначений персонал, відповідальний за пожежну безпеку, при прибутті на місце пожежі:

– повторити повідомлення про пожежу за телефоном «101», вчасно повідомте керівництво, а наступну службу компанії:

– при загрозі життю негайно організувати рятування та застосувати наявні сили та засоби;

– перевірити роботу автоматичної системи пожежогасіння (повідомити людей про пожежу, гасіння та протидимлення);

– у разі потреби вимикати електропостачання (крім системи пожежогасіння), зупиняти вентиляційну систему в аварійному та прилеглих приміщеннях та вживати інших заходів для запобігання пожежі та задимлення;

– припинити всі роботи в будівлі, крім тих, що пов’язані з протипожежними заходами;

– відповідно до плану евакуації та інструкцій щодо евакуації людей із будівлі вивести працівників, які не задіяні до гасіння пожежі та евакуації, за межі небезпечної зони;

– виконати комплексне керівництво протипожежними діями до прибуття пожежної частини;

–забезпечити дотримання інструкції працівниками, яуі залучені до протипожежних робіт;

– організовувати евакуацію та охорону майна одночасно з гасінням пожежі;

– організовувати збори пожежних підрозділів та допомагати у виборі найкоротшого протипожежного шляху;

– повідомити пожежні підрозділи, які беруть участь у гасінні пожежі та аварійно-рятувальних роботах, пов’язаних з небезпечними, вибухонебезпечними та хімічно небезпечними речовинами, які зберігаються на об’єкті.

Під час евакуації: швидко пройти через горілі та задимлені місця, затримати дихання та захистити ніс і рот вологою тканиною. Повзаючи або згинаючись у задимленому приміщенні, а також у просторі близько підлоги, повітря залишається чистим довше.

Якщо у людини загорівся одяг, необхідно допомогти їй зняти або загасити: накрити ковдрою і міцно притиснути. Якщо надходження повітря обмежено, горіння швидко припиниться. Не дозволяйте людям у палаючому одязі тікати.

Після прибуття пожежної частини керівник підприємства або особа, яка його змінює:

– повідомити начальнику пожежної охорони проектно-технічні характеристики об’єкта, прилеглих будівель і споруд;

– організувати сили і засоби для участі у здійсненні заходів щодо гасіння пожежі та запобігання її розвитку;

– після ліквідації пожежі було прийнято рішення про подальшу роботу об’єкта та повідомлено евакуйованих працівників та студентів.

Вимоги до використання вогнегасника:

– пінні вогнегасники призначені для гасіння різних речовин і матеріалів (деревини, паперу, фарби, палива), крім електрообладнання, що знаходиться під напругою. вогнегасний склад – розчин піноутворювача;

– вуглекислотні вогнегасники призначені для гасіння пожеж різних горючих матеріалів, крім тих, що горять без контакту з повітрям, а також для гасіння електрообладнання напругою до 1000В.

Вогнегасний засіб – вуглекислий газ. При запуску вуглекислотного вогнегасника необхідно навести розтруб на предмет, що горить, відкрити пломбу, витягнути оглядовий пристрій, натиснути на важіль і навести форсунку на полум'я. Тримати вогнегасник вертикально або перевертати його не потрібно. Для уникнення обмороження, не торкайтеся голим тілом металевої частини. Під час гасіння електрообладнання, що знаходиться під напругою, не дозволяється розташовувати розтруб на відстань ближче ніж 1 м.

Сухі порошкові вогнегасники застосовуються для гасіння вогню на нафтопродуктах та автомобільному транспорті. Щоб запустити вогнегасник порошковий, розірвіть ущільнення, витягніть зворотний клапан, натисніть на важіль запуску і направте струмінь сухого порошку через сопло до центру горіння.

Внутрішній пожежний гідрант (ПК) призначений для подачі води під час гасіння твердих горючих матеріалів і легкозаймистих рідин. Внутрішній ПК вводять в експлуатацію два працівники: один робітник згортає шланг і тримає пожежний гідрант в готовності для подачі води до вогнища горіння, а інший перевіряє з'єднання пожежного рукава ПК та відкриває вентиль для подачі води.

Азбестова тканина і повсть (кошма) використовуються для гасіння невеликих пожеж будь-яких речовин і матеріалів, які не горять без повітря.

Пісок використовується для механічного збивання полум'я та для ізоляції палаючих або тліючих матеріалів. Використовуйте лопату або совок.

Заходи реагування на випадок хімічної аварії

Небезпека хімічних аварій у людей і тварин полягає у можливості порушення нормальних функцій організму та віддалених генетичних наслідків, а в деяких випадках – при попаданні АХНР в організм людини чи тварини через дихальні шляхи, шкіру, слизові оболонки, рани, і харчування.

При отриманні сигналу про хімічну аварію увімкніть радіо, щоб отримати достовірну інформацію про аварію та рекомендовані дії.

Закрийте вікна та вимкніть побутову техніку.

Для захисту органів дихання використовуйте ватно-марлеві пов’язки або зручні тканинні засоби, змочені у воді, 2-5 % розчині соди (для запобігання хлору), 2 % лимонної або оцтової кислоти (для запобігання аміаку).

Якщо ви не можете залишити заражену зону, щільно закрийте двері, вікна, вентиляційні отвори та димоходи; заклейте їх щілини папером або скотчем.

Не ховайтеся на першому поверсі будинків, підвалах і напівпідвалах.

На залізницях та автомобільних дорогах, пов’язаних із транспортуванням АХНР, небезпечна зона встановлюється в радіусі 200 м від місця аварії. Не заходити в небезпечну зону.

Якщо ви підозрюєте АХНР, припиніть будь-яку фізичну активність, пийте багато води (молока, чаю) і негайно зверніться за медичною допомогою.

Лише після того, як вміст АХНР буде перевірено, людей можна допустити до будинку.

Не пийте водопровідну воду до офіційного висновку про безпеку водопровідної води. Виявивши краплі невідомих речовин на собі взуття та засоби індивідуального захисту необхідно зняти тампоном з паперу, ганчір'я або носовою хусткою.

Після виходу із зараженої зони зніміть верхній одяг і залишайтеся на вулиці, прийміть душ (дезінфікуйте), ретельно промийте очі і прополощіть рот. Випріть забруднений одяг (якщо ні, викиньте його). Ретельно приберіть приміщення.

Дії у випадку руйнуванні будівель, споруд

Повне або часткове обвалення будівлі є надзвичайною ситуацією природного або техногенного характеру. Така ситуація може виникнути через помилки на стадії проектування, через відхилення від проекту в процесі будівництва, порушення правил монтажу, налагодження його компонентів.

Причиною обвалення будівлі часто є вибух, спричинений терористичними актами, неправильна експлуатація блоку, газопроводів, необережне поводження з вогнем, зберігання в будівлі легкозаймистих та вибухонебезпечних матеріалів.

Раптове обвалення будівель може спричинити пожежу, завали, травми та загибель людей, руйнування комунальних та енергетичних мереж. Якщо ви почуєте вибух або виявите, що будівля втрачає стійкість, ви повинні негайно вийти. Вийдіть з кімнати і спустіться сходами, а не ліфтом: він може зупинитися у будь-який момент. Не панікуйте і не тисніть на двері під час евакуації. Зупиніть тих, хто хоче зістрибнути з балкона (починаючи з другого поверху) і зі скляних вікон.

Якщо ви не можете покинути будівлю, знайдіть безпечне місце: отвори у внутрішніх несучих стінах, кути, утворені внутрішніми несучими стінами, під каркасом балкона (вони можуть запобігти падінню предметів і сміття). Відкрийте двері кімнати, щоб захистити вихід.

Не панікуйте, зберігайте спокій. Тримайте подалі від вікон та електроприладів. Якщо виникла пожежа, спробуйте негайно її загасити. Використовуйте телефони лише для виклику правоохоронців, пожежників, лікарів та рятувальників.

Не використовуйте сірники: при витоку газу існує ризик вибуху. Опинившись на вулиці, не стійте біля будівлі. Дії у випадку перебування під завалом: робіть глибокий вдих, не панікуйте, не впадайте у відчай. Зосередьтеся на найважливіших речах. Вірити у допомогу. По можливості надайте собі першу допомогу. Озирніться, щоб знайти вихід. Спробуйте визначити, де ви знаходитесь і чи є поруч інші люди: слухайте, голосуйте. Слід пам’ятати: людина може довго терпіти спрагу і голод, якщо це не марна трата сил. Шукайте предмети у своїх

кишенях або поблизу них, які здатні випромінювати світлові або звукові сигнали: ліхтарики або металеві предмети, які можуть вдаритися в труби або стіни (щоб привернути увагу рятувальників). Якщо єдиний вихід – вузький лаз – втиснись. Для цього розслабте м’язи і рухайте ними, притискаючи лікті до тіла.

ВИСНОВКИ

1. Шлами нейтралізації відпрацьованих мідних електролітів містять домішки (миш'як, кальцій), які заважають селективному виділенню важких кольорових металів (мідь, нікель).

Детальне вивчення процесу вилуговування на прикладі модельних шламів і реальних, що надійшли з підприємства «Запорізький ливарно-механічний завод», дозволило запропонувати спосіб вилуговування даної сировини у двостадійному режимі розчином комплексону – Трилон Б.

2. Встановлено, що найбільш важливим показником, що впливає на вилучення елементів трилонатний розчин, є pH розчину. Переведення кольорових металів і миш'яку в розчин слід вести при pH 1,5, потім pH розчину коригують і при pH > 8 спостерігається різке зниження розчинності миш'яку.

В якості реагентів, що забезпечують селективне та найбільш повне осадження міді та нікелю з розчинів після вилуговування у схемі запропоновано використовувати карбонат кальцію та сульфід натрію.

3. За дотримання оптимальних режимів вилуговування, виявлених у лабораторних дослідженнях, досягнуто наступних показників: основна кількість миш'яку (59%) була сконцентрована у вигляді арсенату заліза, що відноситься до 3 класу небезпеки. Він сконцентрований в миш'яковистому кеку 2, маса якого в 14 разів нижче за масу завантаженого на переробку шламу; маса відвального гіпсового кеку, що містить арсенат кальцію (близько 1% As), становила 37,87% від маси вихідного шламу; загальна маса відвальних миш'яковистого та гіпсового кеків у 3 рази менша від вихідної маси шламу; отримані при осадженні мідний та нікелевий концентрат містять 22,55 % міді та 37,87 % нікелю відповідно.

4. Ця технологія, відповідаючи вимогам екологічної безпеки, підвищує рівень комплексності використання сировини. Загальна еколого-економічна оцінка проекту показала, що обрана технологія переробки комерційно доцільна і дозволяє істотно знизити обсяги утворюваних твердих відходів.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Александров І. О. Удосконалення законодавчої складової регіональної системи управління відходами. НАН України, Ін-т економіки промисловості. Донецьк, 2009. С. 3–21.
2. Білецький В. С., Олійник Т. А., Смирнов В. О., Скляр Л. В. Техніка та технологія збагачення корисних копалин. Частина ІІІ. Заключні процеси. Кривий Ріг. «КНУ». 2019. 220 с.
3. Білявський Г. О. Фурдуй Р. С., Костіков. І. Ю Основи екології: підручник 2-ге вид. К.: Либідь, 2005. 408 с.
4. Білецький В. С., Смирнов В. О. Технологія збагачення корисних копалин Донецьк: Східний видавничий дім, 2014. 272 с.
5. Верхвлюк А.М., Довбенко В.В., Червоний І.Ф. «Переробка алюмінієвого шлаку» [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://www.sworld.com.ua/simpge2/80.pdf
6. Вєтошкін А.Г., Таранцева К.Р. Технологія захисту довкілля. Навчальний посібник. Харків. 2014 року.
7. Виробничо-технічний комплекс з обробки, утилізації та знешкодження відходів I та II класів небезпеки «Схід». Електронний ресурс:https://rusatomgreenway.ua/wp-content/uploads/2020/11/Ob_doc.pdf
8. Вплив газів на структуру та властивості металів і сплавів : навч. посіб. / Ю. М. Помарін, О. М. Бялік, Г. М. Григоренко; Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т". Київ, 2007. 128 с. 5. Металознавство: Підруч. для студ. вузів / О. М. Бялік, В. С. Черненко, В. М. Писаренко, Ю. Н. Москаленко. Київ: «Політехніка», 2001. 374 с.
9. Вплив гірничого виробництва на довкілля. Електронний ресурс: http://www.ref.ua/refs/97/22423/1.html

10. Геталов А.А. Спосіб ультразвукової кавітаційної обробки рідких середовищ та розташованих у середовищі об'єктів. Електронний ресурс: https://edrid.ua/rid/216.013.3e94.html
11. Державні санітарні правила «ВСТАНОВЛЕННЯ КЛАСУ НЕБЕЗПЕКИ ВІДХОДІВ» від 2017 року. Київ. 168 с.
12. Дивосвіт металів / С. Є. Кондратюк, О. Л. Геллер ; НАН України, Фіз.-технол. ін-т металів та сплавів. Київ: Академперіодика, 2015. 204 с.
13. Добік О.О., Міщенко В.І. Вибір центрифуг очищення бурового розчину. Буріння та нафта: спеціалізований журнал. №5. 2015. С. 38–40.
14. Долгоруков Ю.А. Економічне забезпечення структурної перебудови металургії України/Ю.А. Долгоруков: Економіка України. 2005. 57с.
15. ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень: Постанова Міністерства охорони здоров'я України від 01.12.99 р. № 42.
16. ДСП 173-96. Державні санітарні правила планування та забудови населених пунктів.
17. ДСТУ 2263-93. Операції кування та штампування металу. Терміни та визначення. [Чинний від 1995-01-01]. Вид. офіц. Київ, 1995, 42 с.
18. Екологія природних ресурсів. Електронний ресурс: https://oblasti-ekologii.ua/
19. Еколого-економічна оцінка природних ресурсів. URL: http://ebooktime. net/book_ 337_ glava _99_7.html (дата звернення: 26.11.2023).
20. Екстракція, як метод вилучення, розділення та концентрування Електронний ресурс: https://inlnk.ua/PmmM4E
21. Єрмесев А.М. Зневоднення нафтошламу шляхом впливу низьких температур. Вісник Казанського технологічного університету. № 10. 2013. С. 266-268.
22. Єсипенко А. С. До питання про небезпечні та шкідливі виробничі чинники. *Інформаційний бюлетень з охорони праці*. № 3 (57). 2010. С. 43–46.

23. Звіт з оцінки впливу на довкілля планової діяльності з видобування корисних копалин НГВУ "Бориславнафтогаз" ПАТ "Укрнафта". Електроний ресурс: http://www.eia.menr.gov.ua/uploads/documents/613/reports/a84dc3c387bc97a203cf9ebc6b5ee115.pdf
24. Іванов Є.А., Біланюк В.І. Ефективність використання мінеральної сировини і гірничопромислових відходів в Україні. Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування: тези доповідей II Міжнародної науковопрактичної конференції, м. Трускавець, 5–8 жовтня 2015 р. Трускавець, 2015. С. 344–351.
25. Лашевська Г.А., Лашевська А.А. Хімія: підручник. Київ : Генеза, 2015. 192с.
26. Левківський С.С., та ін. Загальна гідрологія: Підручник для студ. геогр., геол. і гідромереор. ф-тів вищ. закл. освіти. К: Фітосоціоцентр, 2000. 264 с.
27. Металознавство та термічна обробка чорних та кольорових металів : підручник / Б. П. Середа; Запоріз. держ. інж. акад. Запоріжжя, 2008. 302 с.
28. Мовчан В. П., Бережний М. М. Основи металургії. Дніпропетровськ: Пороги, 2001. 336 с.
29. Мовчан В. П., Бережний М. М. Основи металургії. Дніпропетровськ: Пороги. 2001. 336 с.
30. Носков В.А. Підготовка та переробка залізовмісних відходів у металургійному виробництві України // Металургійна та гірничорудна промисловість. – 2000. – №2. – С.109 – 113.
31. Основи металургійного виробництва металів і сплавів / Чернега Д. Ф., Богушевський В. С., Готвянський Ю. Я. та ін.; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ: Вища школа, 2006. 503 с.
32. Основні шкідливі та небезпечні виробничі фактори. Електронний ресурс: https://cutt.ly/jyEEI4i
33. Павленко А.Ф., Войчак А.В. *«Журнал «Маркетинг»*. № 15. К., 2003. С.19–36.

34. Павленко І. Поводження з відходами підприємств гірничозбагачувальної галузі та їх вплив на навколишнє середовище. Науковий вісник Полтавського університету економіки і торгівлі. 2012. №3 (54). С. 15–18.
35. Пат. 76956. МПК: B08B 3/04, B01D 11/04, B09C 1/00, B09B 3/00. Спосіб переробки нафтошламів / Вознюк В. І., Шаповалова Л.П.: опубл. 16.10.06
36. Перепелиця О., Малишев В., Лукашенко Т., Марковська М.Загальна та неорганічна хімія. Метали.: Університет «Україна». 2011. 112 с.
37. Підлісна О.А, Філозоф В.М., УДК Економічна ефективність використання вторинних відходів промисловості.
38. Приготування та очищення бурових розчинів. Електронний ресурс: https://studopedia.info/3-39923.html
39. Про відходи та скасування деяких Директив: Директива Європейського Парламенту та Ради 2008/98/ЄС від 19 листопада 2008 року.
40. Про затвердження Державних санітарних норм та правил «Гігієнічна класифікація праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу»: Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 08.04.2014 р. №248. Відомості Верховної Ради України, 2014, № 472.
41. Про затвердження Методичних рекомендацій з визначення морфологічного складу твердих побутових відходів: Наказ Міністерства з питань житлово-комунального господарства від 16.02.2010 р. № 39. Відомості Верховної Ради України, 2010.
42. Про затвердження Правил пожежної безпеки в Україні: Наказ Міністерства внутрішніх справ України від 30.12.2014 р. № 1417. Відомості Верховної Ради України, 2015, № 252.
43. Ткачук К. Н., Зацарний В. В., Каштанов С.Ф. та ін. Охорона праці та промислова безпека: навч. посіб. К.: Лібра, 2018. С. 166−167.

44. Ультразвукова коагуляція твердих частинок у бурових розчинах Електронний ресурс: https://usonic.ua/upload/Ultrasonic_coagulation_in_drilling_fluids.pdf
45. Франчук Г. М. Николяк М. М Аналіз даних про токсичність паливно-мастильних матеріалів для людини *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Харьков: НАУ «ХПИ», 2007. №3–4(33). С. 54–58.
46. Хасанова А. Ф., Штур Ст Б., Шайбаков Р. А. Аварійність і травматизм. Нафтогазова справа №6. 2016. С. 161-176.
47. Чотириступінчаста система очищення бурового розчину. Електронний ресурс: https://vuzlit.ua/336789/chetyrehstupenchataya_sistema_ochistki_burovogo_rastvora
48. Шестопалов О. В., Бахарєва Г. Ю. Охорона навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами: навч. посіб. 2015. С. 50–55.
49. Янбухтина М., Музафарова А. И., Мухаметзянова Э. Г., Федосов А. В. Пристрій контролю параметрів умов. №3. 2016. С. 279–292.
50. Lushnikov S. V. Oil Decontamination of Bottom Sediments Experimental Work Results. *Earth Sciences Research Journal.* Vol. 10. № 1. 2006. P. 35–40.
51. Про металобрухт: Закон України від 05.05.1999 № 619-XIV. Відомості Верховної Ради України, 1999, № 25, С. 212.
52. Про схвалення Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року: Розпорядження Кабінету Міністрів України від 08.11.2017 р. № 820-р. Відомості Верховної Ради України. 2017. С. 5–10.
53. Рязанов Я. А. Енциклопедія з бурових розчинів. О, 2015. 663 с.
54. Середенко М.А. Чорна металургія України М.А.Середенко. Київ: Знання, 2007. 368 с.
55. Смородова О. В., Китаев С. В., Аминов Д. М. Підвищення безпеки підприємств за допомогою роботизованих систем. №1. 2017. С. 202–216.

56. Соколов, І.В. Комплекс характеристик екологічної безпеки при видобутку корисних копалин. Електронний ресурс: http://www.sworld.com.ua/konfer27/676.p
57. Солодовнік Т. В., Толстопалова Н. М., Фоміна Н. М., Якименко І. К. Дослідження процесів очищення забарвлених розчинів при використанні неорганічних коагулянтів та природного флокулянта. *Вісник ЧДТУ «Черкаський державний технологічний університет».* Черкаси: 2019. С. 108–111.
58. Стандарт професійної (професійно-технічної) освіти з робочої професії стлевар конвнрторного виробництва: Наказ Міністерства освіти і науки України від 21.11.2018 р. № 1283.
59. Статистичний щорічник України за 2018 рік. [Електронний ресурс] Державна служба статистики України. URL: http://www.ukrstat.gov.ua/druk/ publicat/kat_u/2019/zb/ 11/zb_yearbook_2018.pdf (дата звернення: 26.10.2020).
60. Структура промислового ринку. [Електронний ресурс]. URL: https://stud.com.ua/ 84371/marketing/struktura_promislovogo_rinku#79. (дата звернення: 21.11.2020).
61. т Смородова О. В., Китаев С. В., Сергеева К. В. Підвищення вибухопожежної безпеки за допомогою вогнеперегороджувачів насадочного типу. Нафтогазова справа. №5. 2016. С. 193–206.
62. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Практикум: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. за напрямом «Інж. механіка» / В. В. Попович, А. І. Кондир, Е. І. Плешаков та ін. Львів: Світ, 2009. 551 с.
63. Утворення та утилізація відходів за категоріями матеріалів /Державна служба статистики України. URL: http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/ operativ2016/ns/ ns_u / utvut_u2016.html. (дата звернення: 05.11.2020)
64. Шапран В.К. Металургійний сектор України: тенденції розвитку / В.К. Шапран: Ринок цінних паперів. 2006. 321 с.

65. Abdel-sabour M.F. Recycling and Environment consultant, Water hyacinth: available and renewable resource. *Journal Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry.* Vol. 9 (11). 2010. P. 1746–1759.
66. Azeez N. M., Sabbar A.A. Efficiency of duckweed in phytotreatment of wastewater pollutions from basrah oil refinery. *Journal of Applied Phtotechno.* Vol. 4. 2012. P. 163–172.
67. Dipu S., Anju A., Kumar V and Thanga Salom Gnana., Phytoremediation of Dairy Effluent by Constructed Wetland Technology Using Wetland Macrophytes. *The Environmentalist*. Vol. 31(3). 2011. C. 263–278.
68. Do D.D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics / Do D.D. London: Imperial College Press, 1998. 347 p.
69. Song H.G. Bioremediation potential of terrestrial fuel spills. *Appl. Environ. Microbiol.* 1996, P. 652–656.
70. J.M. Torralba, C.E. da Costa, F. Velasco P/M aluminum matrix composites: an overview // Journal of Materials Processing Technology 133 – 2003. – P. 203–206
71. Jerzy J. Sobczak, Ludmil Drenchev Metallic Functionally Graded Materials: A Specific Class of Advanced Composites // J. Mater. Sci. Technol., 2013, -(-), 1e20
72. Bala G. Narasimha, Vamsi M. Krishna ,and Dr. Anthony M. Xavior ,A Review on Processing of Particulate Metal Matrix Composites and its properties // International Journal of Applied Engineering Research, SSN 0973-4562. – Volume 8, № 6. –2013. – P. 647–651.