

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Національний університет "Львівська політехніка"

На правах рукопису

РІПАК НАЗАРІЙ СТЕПАНОВИЧ



УДК 66.047.45

**КОМПЛЕКСНА СТРАТЕГІЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ
БЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ СУЛЬФІДНИМИ
СТОКАМИ**

21.06.01. – *екологічна безпека*

**Дисертація
на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

**Науковий керівник –
доктор технічних наук, професор
Мальований М.С.**

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:



16.02.12р.

**Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради**

к.геол.н., доц. Хомин В.І.

Львів – 2012

d 448



d448

ЗМІСТ

	Стор.
Умовні позначення	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ІСНУЮЧОГО СТАНУ ПРОБЛЕМИ	11
1.1. Методи виробництва сульфідів та полісульфідів натрію (критичний огляд)	12
1.2. Хімічні та фізичні властивості сірки	14
1.3. Загальна характеристика тіосульфату натрію	16
1.3.1. Органолептичні, фізико-хімічні, санітарно-гігієнічні показники	17
1.3.2. Методи одержання тіосульфату натрію	18
1.4. Використання тіосульфату натрію	18
1.5. Застосування розчинів полісульфіду натрію	19
1.5.1. Виробництво полісульфідних каучуків	20
1.5.2. Гідрометалургійні процеси	20
1.5.3. Виробництво картону і паперу	21
1.5.4. Шкіряно-переробна промисловість	21
1.5.5. Застосування полісульфідних розчинів у сільському господарстві, як інсектофунгіциду	22
1.5.6. Одержання з полісульфідів дрібнодисперсної полімерної сірки	23
1.6. Існуючі методи очищення стоків від сполук сірки та їх порівняльна характеристика	23
1.7. Огляд інформації щодо особливостей хімічного осадження	27
1.8. Вплив технологічних чинників на процес осадження та якість осадів	30
1.9. Цілі та завдання досліджень	31
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	33
2.1. Загальна характеристика об'єкту досліджень	33
2.1.1. Характеристика лужних стоків	35
2.2. Методи дослідження утилізації сірколужних стоків	37
2.2.1. Методика дослідження кінетики утилізації сірколужного розчину шляхом утворення полісульфідів	37

2.2.2. Методика дослідження процесу екстрагування сірки із сірковмісних відходів	38
2.2.3. Методика дослідження окиснення сірколужних розчинів киснем повітря	39
2.3. Методика визначення залежності маси осаду від кількості промивок	40
2.4. Дослідження кінетики осадження сульфідів натрію сульфатами заліза та міді	40
2.4.1. Методика досліджень на електронному мікроскопі	42
2.4.2. Методика рентгенофазового аналізу сухого залишку	42
2.5. Методики титриметричного визначення концентрації окремих компонентів у розчинах полісульфідів натрію	43
2.5.1. Визначення масової концентрації солей (сумарних) у перерахунку на їдкий натр	43
2.5.2. Визначення масової концентрації тіосульфату натрію	44
2.5.3. Визначення масової концентрації сульфідів натрію	45
2.5.4. Визначення масової концентрації полісульфідів натрію	46
2.5.5. Визначення масової концентрації загальної (активної) сірки	48
2.6. Висновки до 2 розділу	48
РОЗДІЛ 3. ОЦІНКА СТУПЕНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА СУЛЬФІДАМИ	50
3.1. Моніторинг забруднення довкілля сірчистими сполуками	51
3.2. Аналіз та класифікація відходів виробництва на ЗАТ «Лукор»	55
3.3. Ступінь екологічної небезпеки від забруднень навколишнього природного середовища сульфідами та сірководнем	57
3.3.1. Токсична дія	58
3.3.2. Дія на шкіру	58
3.4. Оцінка стратегії уникнення екологічної загрози від забруднення навколишнього середовища розчинами натрій сульфідів та продуктами їх розкладу	58

	4
3.5. Висновки до 3 розділу	60
РОЗДІЛ 4. УТИЛІЗАЦІЯ РОЗЧИНІВ СУЛЬФІДУ НАТРІЮ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ	62
4.1. Виробництво полісульфідів натрію шляхом розчинення сірки у розчині сульфідів натрію	62
4.1.1. Математична модель процесу	62
4.1.2. Перевірка адекватності моделі та дослідження кінетики процесу	63
4.2. Виробництво полісульфідів натрію шляхом екстрагування сірки із сірковмісних відходів розчином сульфідів натрію	67
4.2.1. Дослідження екстрагування сірки з бідної сірчаної руди	68
4.2.2. Дослідження екстрагування сірки із відходів транспортування та зберігання сірки	71
4.3. Принципові технологічні схеми виробництва натрій полісульфідів, у випадку застосування розчину натрій сульфідів, як сировини	74
4.3.1. Принципова технологічна схема виробництва полісульфідів натрію шляхом розчинення сірки у розчині сульфідів натрію	74
4.3.2. Принципова технологічна схема виробництва полісульфідів натрію шляхом екстрагування сірки із сірковмісних відходів розчином сульфідів натрію	76
4.4. Утилізація розчинів сульфідів натрію шляхом застосування їх як сировини у виробництві тіосульфату натрію та колоїдної сірки	77
4.4.1. Експериментальні дослідження процесу окиснення розчину полісульфідів натрію	78
4.4.2. Розроблення принципової технологічної схеми	83
4.5. Висновки до розділу 4	84
РОЗДІЛ 5. ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ, ЗАБРУДНЕНИХ СУЛЬФІДОМ НАТРІЮ, МЕТОДОМ ОСАДЖЕННЯ	86
5.1. Залежність кількості прореагованого сульфідів натрію від кількості сульфату заліза(III) за різних рН (реальний розчин)	86
5.2. Залежність маси осаду від кількості промивок	88

	5
5.3. Залежність швидкості осадження сульфїду натрію від природи осаджувача	89
5.3.1. Дослідження динаміки осадження сульфїду залїза в полі гравітаційних сил	90
5.3.2. Дослідження динаміки осадження сульфїду міді в полі гравітаційних сил	92
5.4. Аналіз продуктів осадження	95
5.5. Розроблення принципової технологїчної схеми процесу	101
5.6. Висновки до 5 розділу	102
ВИСНОВКИ	104
ЛІТЕРАТУРА	106

Умовні позначення

M - молярна маса речовини;

pH – водневий показник;

$S_{\text{тіо}}$ - масова частка тіосульфатної сірки, г/дм³;

$S_{\text{моно}}$ - масова частка моносольфідної сірки, г/дм³;

$S_{\text{п-1}}$ – масова частка полісульфідної сірки, г/дм³;

ρ - густина речовини, кг/м³;

R – радіус частинки, м;

C – концентрація екстрагенту, кг/м³;

τ - біжуче значення часу, с;

D - коефіцієнт дифузії, м²/с;

ГДК – гранично-допустима концентрація шкідливих речовин, мг/м³.

ВСТУП

Актуальність роботи. Виробництва, пов'язані з хімічною обробкою та нафтодобуванням існують більше як на 3000 підприємствах хімічної, нафтопереробної та вугільної галузей України. Стічні води цих виробництв, що характеризуються значним вмістом сполук сірки, є поширених видом промислових стоків як у нашій державі, так і за кордоном. На сьогоднішній день процеси переробки таких стічних вод не відпрацьовані, тому стоки накопичуються, забруднюючи підземні води та поверхневі водоймища та перетворюючи промислово-розвинені регіони України на зону екологічного лиха. Аварійні скиди стоків у гідросферу мають катастрофічні наслідки для навколишнього середовища. Особливо небезпечною є токсична дія сполук сірки на організм людини, де вони взаємодіють з гемоглобіном крові, ініціюючи непередбачувані патологічні процеси.

На екологічній карті України нанесені великі забруднені території, де сульфовмісні стоки мігрують через ґрунт у воду і продукти їх розкладу забруднюють атмосферу. Тому надзвичайно актуальною є комплексна стратегія розроблення та впровадження ефективних методів очищення стічних вод підприємств хімічної, нафтопереробної та вугільної промисловості від органічних та неорганічних сполук сірки для забезпечення екологічної безпеки України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконувалася згідно з планом науково-дослідницької роботи кафедри "Екологія та охорона навколишнього середовища" Національного університету "Львівська політехніка" з проблеми "Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології", відповідно до науково-технічної програми Міністерства освіти України, № державної реєстрації 0194 У 029586.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає в управлінні екологічною безпекою шляхом розроблення та впровадження комплексу заходів для утилізації розчинів сульфідів натрію, що міститься в стоках хімічних підприємств та використанням їх як сировини для виробництва хімічних продуктів. Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- оцінити ступінь екологічної небезпеки від забруднення навколишнього середовища сульфідами (моніторинг забруднення сірковмісними сполуками території України та оцінка негативного впливу їх на навколишнє середовище);
- розробити математичну модель розчинення сірки сірколужними стоками для використання стоків як сировини для виробництва полісульфідних розчинів, встановити лімітуючу стадію процесу та визначити значення кінетичних коефіцієнтів;
- провести експериментальні дослідження утилізації сірколужних стоків шляхом використання цих стоків та грудкової сірки або сірковмісних відходів як сировини для виробництва полісульфідів натрію. Встановити оптимальні умови таких процесів та розробити принципові технологічні схеми;
- провести експериментальні дослідження та розробити екологічно чисту технологію утилізації розчинів сульфиду натрію шляхом застосування їх як сировини у виробництві тіосульфату натрію та колоїдної сірки;
- вибрати осаджувач для ефективного осадження сульфиду натрію та визначити оптимальні умови проведення реакції осадження. Дослідити властивості отриманих осадів та розробити принципову технологічну схему процесу.

Об'єкт досліджень: стічні води хімічних виробництв, які містять сульфід натрію.

Предмет досліджень: процеси та технології утилізації сульфідних розчинів шляхом використання їх як сировини для виробництва розчинів полісульфідів натрію, колоїдної сірки, тіосульфату натрію та мідьвмісних і залізовмісних фунгіцидів.

Методи дослідження. Дисперсний аналіз осадів сульфідів заліза та міді методом седиментації, рентгенофазовий та електронно-мікроскопічний аналіз цих осадів, хімічні методи ідентифікації речовин та аналізу якості води, математичні методи обробки експериментальних даних (аналітичні дослідження з використанням сучасної контрольно-вимірювальної апаратури та методик у галузях аналітичної хімії та математичного моделювання хіміко-технологічних процесів).

Наукова новизна одержаних результатів. Розроблена стратегія заходів для уникнення екологічної загрози від забруднення навколишнього середовища розчинами сульфідів натрію та продуктами їх розкладу.

Розроблені адекватні математичні моделі процесів утилізації стоків, які містять сульфід натрію, шляхом виробництва полісульфідів натрію та встановлені значення кінетичних параметрів. Встановлено оптимальні умови реалізації процесів утилізації сірколужних стоків через використання цих стоків та грудкової сірки або сірковмісних відходів як сировини для виробництва полісульфідів натрію.

Експериментально встановлені оптимальні умови утилізації сірколужних розчинів окисненням киснем повітря в умовах використання флотомашини, як основного реакційного апарату.

Встановлені оптимальні умови осадження сульфиду натрію сульфатами заліза та міді та досліджені якісні характеристики отриманих осадів.

Отримало подальший розвиток управління екологічною безпекою шляхом утилізації стоків із використанням їх як сировини для виробництва хімічної продукції.

Практичне значення одержаних результатів. Аналіз даних теоретичних та експериментальних досліджень дозволив досягти таких практичних результатів:

- розроблена система заходів уникнення екологічної загрози забруднення навколишнього середовища розчинами сульфиду натрію шляхом використання їх як сировини для виробництва розчинів полісульфідів натрію, колоїдної сірки, тіосульфату натрію, фунгіцидів, що містять мідь та залізо;
- матеріали дисертаційної роботи передані в ВАТ «Інститут гірничохімічної промисловості» для використання в процесі проектування природоохоронних технологій.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному проведенні експериментальних досліджень, первинній обробці отриманих результатів та у формуванні в співавторстві з науковим керівником д.т.н., проф. Мальованим М.С. основних положень та висновків роботи.

Апробація результатів дисертацій. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися на: III Науково-технічній конференції «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2004), XII Міжнародній науково-технічній конференції «Экологическая и техногенная безопасность, охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» (Бердянск, 2004), XV Міжнародній науково-технічній конференції «Экологическая и техногенная безопасность, охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» (Бердянск, 2007), Українській науково-практичній конференції «Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку» (Вінниця, 2008), I Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (Львів, 2009).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 4 статті у фахових виданнях, видані тези 5 доповідей на Міжнародних науково-технічних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація викладена на 119 стор., містить 7 таблиць і 40 рисунків та складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, що включає 153 найменування і додатків. **В першому розділі** проаналізовано літературні джерела, у яких порушено проблеми екологічної безпеки від забруднення довкілля сірколужними стоками та перспективні шляхи їх утилізації. **Другий розділ** присвячений характеристиці матеріалів, методів та методик досліджень, використаних з метою утилізації сірколужних стоків. **У третьому розділі** представлені дані моніторингу забруднення навколишнього природного середовища сірчистими сполуками. **В четвертому розділі** розглядається утилізація розчинів сульфідів натрію та їх застосування. **П'ятий розділ** присвячений очищенням стоків, забруднених сульфідом натрію методом осадження.

РОЗДІЛ 1

КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ІСНУЮЧОГО СТАНУ ПРОБЛЕМИ

Як відомо [1-3], техногенні відходи є однією із найбільш значних екологічних загроз, яка створює небезпеку подальшому прогресу людства. До таких відходів належать рідкі відходи, зокрема сірковмісні стоки [4], високо- чи низько-концентровані відходи лужного способу очищення газів від сірковмісних сполук [5]. Об'єктивно існує два шляхи локалізації та усунення цієї екологічної небезпеки:

- Розроблення та впровадження технологій виробництва продуктів, на основі рідких відходів, які би знайшли використання у одній чи декількох галузях економіки;
- Очищення стоків шляхом концентрування забруднювача та відділення його від рідкої фази.

Найбільш перспективним є перший шлях, оскільки разом із усуненням екологічної загрози дозволяє отримати новий, ринковий продукт, а отже й певний прибуток. Таким продуктом є розчини полісульфіду натрію, які, як буде показано нижче, знаходять застосування у різних галузях економіки. Але на використання цього перспективного шляху є певні обмеження: для сировини. У виробництві розчинів полісульфідів натрію можна використовувати лише високо-концентровані стоки.

Для очищення низько-концентрованих стоків необхідно розробити перспективний метод, який дозволив би досягти необхідного ступеня очистки. Для вибору такого методу нижче приведений огляд інформації щодо очищення сірковмісних стоків, а в дисертаційній роботі виконано необхідний комплекс досліджень для розроблення та впровадження методу очищення стоків і усунення таким шляхом екологічної небезпеки від забруднення ними навколишнього природного середовища.

1.1. Методи виробництва сульфідів та полісульфідів натрію (критичний огляд)

В результаті проведеного аналізу патентної літератури, можна зробити висновок, що провідне місце у цьому напрямку займає Японія, фірмами якої розроблено та захищено патентами ряд оригінальних технічних рішень.

Фірма Сікоку Касей Коге К.К розробила спосіб виробництва сульфідів і бісульфіту натрію у вигляді гранульованого матеріалу з високою насипною масою, а Нітон Секію К.К. [6] для одержання полісульфіду натрію пропонує відпрацьований розчин лугу після промивки нафтових газів, нейтралізувати сірководнем для перетворення карбонату натрію в гідросульфід, додати гідроксид натрію і в подальшому забезпечити контакт отриманого розчину з порошкоподібною сіркою [7, 8]. Аналогічний напрямок розвиває і фірма Санче Кокусаке К.К., яка запатентувала спосіб одержання полісульфідів з відпрацьованого у виробництві крафтцелюлози водного розчину [9, 10].

Із розробок ФРН найбільший інтерес становлять технічні рішення фірми Дегусса А.Г., які розвивають технологію одержання натрій полісульфіду з елементарної сірки [11, 12]. Характерно, що на спосіб одержання полісульфіду натрію фірма отримала патент ЄПВ, який діє практично у всіх країнах Європи. Таке широке патентування підтверджує високу активність процесу і, очевидно, пошуки ринку збуту продукту або технології.

У ФРН заявлені способи регенерації щолоків сульфідів чи бісульфіту натрію, які утворилися у процесі лужної промивки сірководню, переважно в коксувальних установках [13] і видалення сірки із нафтових залишків обробкою останніх гідратом моноссульфіду лужного металу за 120-325°C до утворення полісульфідів лужних металів і відділення гідратів [14].

Із фірм США, можна відзначити Оіл Корп. Фірма досліджує процеси використання полісульфідів для одержання сірки, причому, багато своїх розробок вона патентувала у ФРН, Великобританії, Франції.

Фірма Керлі Інтерпрайзис інк. (США) виробляє продукти на основі сірки, яку одержують на нафтозаводах. Продукція використовується в сільському господарстві, гірничо-видобувній, фотографічній, целюлозно-паперовій галузях промисловості. Керлі – єдиний виробник амоній полісульфіду в США, яка випускає 160 тисяч тонн амоній тіосульфату в рік для сільського господарства, 12 тисяч тонн тіосульфату для фотографічної промисловості, гідросульфід натрію – для використання в гірничій справі, а також флотореагент для екстракції міді [15, 16].

У США видано патент фірми Оіл Томпелла АБ (Фінляндія) на спосіб приготування розчину полісульфіду взаємодією концентрованої суспензії сірки з натрій сульфідом [17].

Проводить дослідження в області технологій сульфідів лужних та лужноземельних металів фірма ФМК Корп. (США) та фірма Юнайтед Стейтс оф Америка [18], а фірма Луммус К досліджує способи переробки сульфидовмісних матеріалів [19, 20].

Аналіз патентної ситуації у Франції дозволив визначити, що інститут нафти займається проблемою переробки і регенерації водних розчинів сульфідів натрію, калію і амонію, що утворюються у процесі обробки газу, який містить сірководень, розчинами гідроксидів натрію, калію чи аміачним розчином. Інститут патентує свої розробки в США та ФРН [21- 23]. Одночасно фірми США патентують свої винаходи у Франції. Спосіб виділення полісульфіду натрію або елементарної сірки у процесі обробки лігноцелюлозних з'єднань у паперовій промисловості запатентований у Франції фірмою Мід. Корп. (США) [24, 25].

Для Великобританії характерна наявність патентів, виданих фірмами США, які захищають різні напрямки в досліджуваній області, в тому числі і спосіб варки полісульфідів [26-29] із відпрацьованого щолоку целюлозно-паперового виробництва.

У Болгарії видано авторське свідоцтво про винахід із одержання твердого гідросульфід та рідкого полісульфіду натрію [30, 31].

Розробкою технологічних процесів одержання сульфідів і полісульфідів лужних і лужноземельних металів у Румунії зайняті спеціалісти інститутів хімії і металургії [32- 34].

У країнах СНД на способи одержання полісульфідів лужних металів одержано ряд авторських свідоцтв [35], з яких видно, що у цьому процесі використовують реакцію взаємодії елементарної сірки із розплавленим натрієм або водним розчином гідроксиду чи сульфиду лужного металу за підвищеної температури. Виділяють такі методи одержання полісульфідів:

1. Автоклавний метод;
2. Метод вилуговування сірки гідроксидом натрію або сірколужними відходами із сірковмісної сировини;
3. Метод утворення полісульфідних розчинів шляхом розчинення сірки сірколужними відходами очищення газів від сірководню.

Оскільки у дисертаційних дослідженнях отримання розчину полісульфиду натрію не є самоціллю, а головною причиною організації такого виробництва є утилізація сірколужних відходів, то в дисертаційній роботі отримали розвиток у проведених теоретичних та експериментальних дослідженнях лише 2 та 3 метод виробництва полісульфідних розчинів.

1.2. Хімічні та фізичні властивості сірки

Сірка у вільному вигляді утворює три алотропічні модифікації: ромбічну (α), моноклінну (β) і пластичну. Найбільш стабільною з них є ромбічна (α) сірка. Вище за $96,5^{\circ}\text{C}$ стабільною кристалічною формою сірки є моноклінна [36].

Сірка нерозчинна воді, вона мало розчиняється в бензолі, спирті, етері та інших органічних розчинниках, легко розчиняється у сірковуглеці [37].

За нормальних умов у вузлах кристалічної решітки сірки знаходяться атомні кільцеві молекули (рис.1.1).

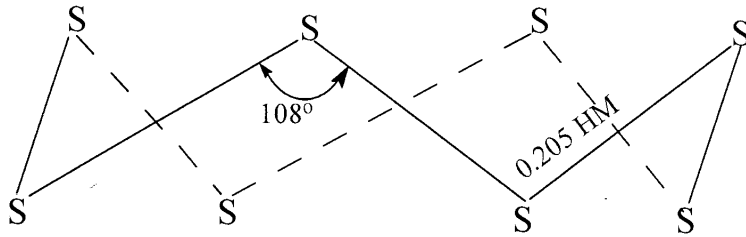


Рис. 1.1. Кристалічна решітка молекули сірки

За умови нагрівання вище за 160°C починається розрив цих кілець із утворенням відкритих ланцюгів з більшим числом атомів (1.2):

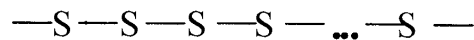


Рис.1.2. Схема відкритих ланцюгів

Такі ланцюги можуть з'єднуватися один з одним, що приводить до збільшення в'язкості сірки. За умови нагрівання вище за 190°C довгі ланцюги розриваються на коротші і в'язкість сірки зменшується. Пластична сірка складається із декількох тисяч атомів, що утворюють зигзагоподібні ланцюги (рис.1.3.):

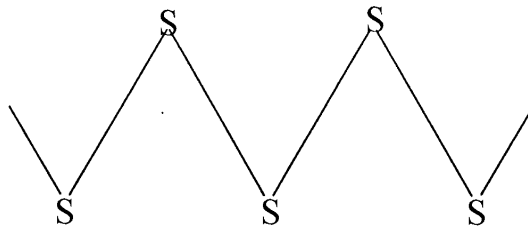


Рис.1.3. Схема зигзагоподібного ланцюга сірки

У природі сірка зустрічається як у вільному стані, так і у вигляді хімічних сполук – ZnS , PbS , HgS , FeS_2 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 тощо [38]. Вона входить у різні сполуки, що містяться у природному вугіллі, нафті та природному газі, а також знаходиться у рослинних і тваринних організмах. У самородковому стані сірка у значних кількостях зустрічається в Туркменістані (пустеля Каракум), Узбекистані, також у Карпатах. Значні запаси сірки знаходяться в США, Італії та Японії [39].

1.3. Загальна характеристика тіосульфату натрію

Тіосульфат натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) містить у своїй молекулі іон тіосірчаної кислоти складу $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. За будовою іон тіосульфату близький до іона SO_4^{2-} : тетраедр $[\text{SO}_3\text{S}]$, дещо викривлений через велику довжину зв'язку S-S (1,97 Е) у порівнянні зі зв'язком S-O (1,48 Е). Раніше вважали, що будова тіосульфату натрію буде такою як на рис. 1.4.

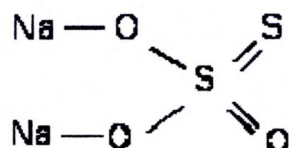


Рис. 1.4. Будова молекули тіосульфату натрію

Але у зв'язку з проведеними рентгено-структурними та іншими дослідженнями будови тіосульфатів, були отримані дані, що в іоні тіосульфатів всі хімічні зв'язки рівноцінні між собою [40, 41]. Тому будову іона можна зобразити так, як він показаний на рисунку 1.5:

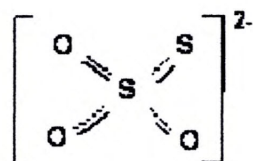


Рис. 1.5. Будова іона тіосульфату натрію

Просторову будову молекули тіосульфату натрію можна представити на рис.

1.6:

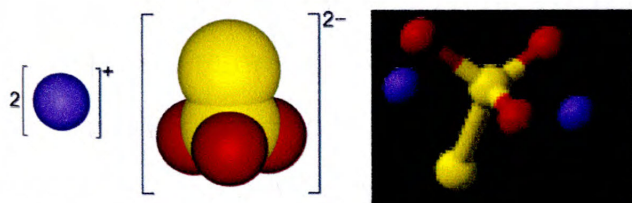


Рис. 1.6. Просторова будова молекули тіосульфату натрію

Проте в більшості випадків при розгляданні властивостей тіосульфату натрію продовжують використовувати його стару структуру, з деяким припущенням вважаючи, що атоми сірки в молекулі тіосульфату натрію мають різну ступінь окиснення. У зв'язку з наявністю атомів сірки зі ступенем окиснення рівним 0 та +4 іон $S_2O_3^{2-}$ проявляє відновлювальні властивості [42].

1.3.1. Органолептичні, фізико-хімічні, санітарно-гігієнічні показники. На зовнішній вигляд тіосульфат натрію $Na_2S_2O_3$ – це безбарвні кристали, які не злежуються, гранули або білий кристалічний порошок [43], можливий жовтуватий або слабо рожевий відтінок. Кристалічна форма – моноклінна ($a = 0,8513$ нм, $b = 0,8158$ нм, $c = 0,6425$ нм, $d = 97,08$ нм, $z = 4$). Тіосульфат натрію на повітрі стійкий до $80^\circ C$, при нагріванні у вакуумі за $300^\circ C$ розкладається на сульфат натрію та сірку. Добре розчинний у воді (г в 100 г): 50,1 ($0^\circ C$), 70,2 ($20^\circ C$), 231,8 ($80^\circ C$), проте нестійкий. При температурі $11-48^\circ C$ з води кристалізується у вигляді пентагідрату $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Окрім пентагідрату тіосульфату натрію, відомий декагідрат натрію, який має формулу $Na_2S_2O_3 \cdot 10H_2O$. Кристалогідрати іншої молекулярної формули не виявлені.

Молярна маса речовини : $M(Na_2S_2O_3) = 158,11$ г/моль.

Молярна маса пентагідрату: $M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 248,17$ г/моль.

Густина речовини $1,667$ г/см³.

ΔH обр. (а) -1136 кДж/моль.

Розчинність в 100 мл холодної води складає 66,7 г, а в гарячій воді 266 г. Тіосульфат натрію розчинний також в аміаку NH_3 , у водних розчинах SO_2 , слабо розчинний у спиртах (етанолі). При $48,5^\circ C$ гіпосульфат натрію топиться в своїй кристалізаційній воді, зневоднюється близько $100^\circ C$.

При введенні в організм тіосульфат натрію проявляє протизапальний, протитоксичний та десенсибілізуючий ефекти. Він знешкоджує препарати йоду та має проти паразитичну дію [44].

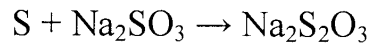
d 448

1.3.2 Методи одержання тіосульфату натрію. Тіосульфат натрію одержують:

а) окисненням полісульфідів натрію:



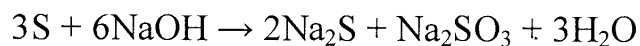
б) кип'ятіння надлишку сірки з Na_2SO_3 :



в) взаємодією H_2S та SO_2 з NaOH (побічний продукт при виробництві NaHSO_3 , сірчаних барвників, при очищенні промислових газів від S):

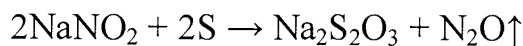


г) кип'ятіння надлишку сірки з гідроксидом натрію:

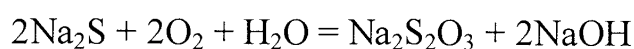


Потім за приведеною вище реакцією сульфит натрію приєднує сірку, утворюючи тіосульфат натрію. Одночасно в ході цієї реакції утворюються полісульфіди натрію (вони надають розчину жовтий колір). Для їх руйнування в розчин пропускають SO_2 [45].

д) чистий безводний тіосульфат натрію можна отримати реакцією сірки з нітритом натрію, розчиненому у формаліні (40%-ний розчин формальдегіду). Ця реакція кількісно протікає (при 80°C за 30 хвилин) за рівнянням:



е) розчиненням сульфиду натрію у воді у присутності кисню повітря [46]



1.4. Використання тіосульфату натрію

Тіосульфат натрію застосовується в багатьох галузях промисловості, зокрема, у медицині, як десенсибілізуючий, протизапальний та антитоксичний лікарський засіб. Антитоксична дія заснована на здатності тіосульфату натрію утворювати неотруйні з'єднання: сульфіти - з миш'яком, талієм, ртуттю, свинцем; роданід - з синильною кислотою. Тіосульфат натру вводиться переважно внутрішньовенно (у вигляді 10-30%-го розчину) при алергічних захворюваннях, артритих, дерматозах і отруєннях [47].

Завдяки своїм протизапальним властивостям тіосульфат натрію знайшов досить широке застосування в косметичних засобах. Так, наприклад, додавання тіосульфату натрію в засоби для лікувальних ванн, що містять йодиди натрію та калію, в кількостях $>0,5\%$ від вмісту йодидів, не тільки зберігає їх стійкість, але й підвищує протизапальні властивості препарату [48,49]. Наявність у засобі тіосульфату натрію в поєднанні з йодидами, бромідами та хлоридами лужних металів підсилює лікувальну дію композиції, дозволяє активувати процеси біосинтезу в організмі, підвищити обмін речовин та поповнити дефіцит йоду в організмі, надати десенсибілізуючий та седативний ефект.

У багатьох косметичних препаратах тіосульфат натрію застосовують через антиоксидні та стабілізуючі властивості та як м'який окисник – активатор косметичного препарату (засіб для м'якого та поступового розпрямлення волосся).

Як харчова добавка E 539 - натрій тіосульфат майже не використовується, оскільки є джерелом сірчистого ангідриду [50]. ГДД сірчистого ангідриду – 0,7 мг/кг маси тіла. Сірчистий ангідрид активно руйнує тіамін, тому його застосування повинно бути завжди обгрунтоване і виправдане необхідністю.

Зважаючи на це, тіосульфат натрію найширше застосовується у двох напрямках. Як стабілізатор повареної харчової йодованої солі, тіосульфат натрію вводить для подовження строків зберігання солі та збереження її харчової вартості [51]. Також тіосульфат натрію використовують як речовину для покращення якості борошна та хліба. Тіосульфат входить до складу хлібопекарського поліпшувача, який забезпечує підвищення якості хліба, що виробляється з пшеничного борошна з клейковиною, що коротко рветься та покращує аромат та смак хліба, а також збільшує питомий об'єм хліба та пористість м'якушки, на поверхні виробів згладжуються тріщини та підриви [52, 53].

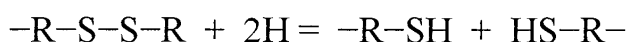
1.5. Застосування розчинів полісульфіду натрію

Розчини полісульфідів натрію знаходять застосування у виробництві полісульфідних каучуків [54-57], гідрометалургії [58]; целюлозно-паперовій [59] та

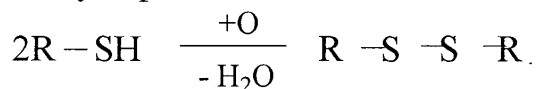
шкіряно-переробній промисловості [60, 61], а також у сільському господарстві та будівельній індустрії [62-64] та у процесах одержання тонкодисперсної сірки, як буде показано нижче.

1.5.1. Виробництво полісульфідних каучуків. Полісульфідні розчини використовують для одержання тіколів [65]. Високомолекулярні органічні полісульфіди (тіколи) почали використовувати у захисних покриттях тільки в останні роки [66]. На даний час, для цієї мети, в основному застосовують продукти взаємодії дихлоретилформалю $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ і полісульфіду натрію [67]. Такі полімери містять кінцеві сульфогідрильні групи. За умови введення у реакцію невеликих кількостей трьохгалоїдних сполук, наприклад, трихлорпропану, утворюються розгалужені або литі полімери.

Тікол Хемікл Корпорейшен випускає під загальною назвою “Тікол LP” серію рідких полісульфідів, які одержують відновлюючою деполяризацією твердих полімерів за схемою:



Затвердіння рідких полімерів проходить в результаті окиснення сульфогідратних груп за допомогою окиснювачів, наприклад, діоксиду свинцю, що приводить до утворення дисульфідних містків:

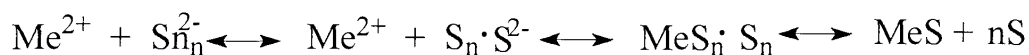


Продуктам, що затверділи, властиві каучукоподібні еластичні властивості і стійкість до дії озону, розчинників, масел, жирів, слабких кислот, лугів, а також атмосферних впливів [68].

1.5.2. Гідрометалургійні процеси якнайбільше відповідають вимогам нових прогресивних технологій [69]. Однак, їх широке впровадження в практику стримується рядом причин, однією із яких є відсутність дешевих та доступних реагентів. У зв'язку з цим, великий інтерес становить використання сірколужних розчинів, що містять полісульфіди та тіосульфати лужних і лужноземельних металів, які одержують у процесі розчинення сірки в гідроксидах різних лужних

металів. Вони є доступними і економічними реагентами і вже знайшли застосування на комбінаті «Североникель» та Норільському гірничо-металургійному комбінаті [70].

Полісульфідні розчини селективно осаджують кольорові метали, наприклад, мідь, нікель, кобальт із водних розчинів за схемою:



Процес здійснюється у середовищі, рН якого відповідає сульфїдоутворенню даного металу.

Спосіб забезпечує високу ступінь вилучення металів (99,6–100%), дає можливість знизити температуру процесу до 60–80°C і вести процес за атмосферного тиску [71, 72]. Регулюванням кислотності вихідного розчину досягається можливість селективного виділення металів із складних кислих розчинів. Наприклад, осадження міді полісульфідом натрію ведуть за рН=3–4,5.

1.5.3. Виробництво картону і паперу. У цьому виробництві основними напівфабрикатами є целюлоза та деревна маса. Для виділення целюлози із деревини, яка містить 40–55% целюлози, 5–10% інших гексозанів, 20–30% лігніну, 2–5% смол, застосовують сульфідну або сульфатну варку деревної тріски [73].

1.5.4. Шкіряно-переробна промисловість. При додаванні до складу зольника, в процесі зоління шкір великої рогатої худоби, дигідроксиду кальцію, сульфїду натрію та суміші моноссульфїду та полісульфїдів натрію у певних співвідношеннях компонентів, шкіри не мають підсїду (залишків волосяного покриву). Волосся переходить у водний розчин. Розраховують такі співвідношення розходу компонентів від маси речовини:

- моноссульфїд натрію – 1,0–1,25%;
- полісульфїдний розчин – 0,4–0,6%.

Для запобігання підсїдку шкіри необхідно знизити вміст моноссульфату натрію в зольнику до 0,7–0,8%, за одночасного підвищення вмісту полісульфідного розчину до 1,0–1,5%. У випадку використання зольника з експериментально визначеним

оптимальним складом [74], вдалося одержати після зоління і мездріння шкіру, яка відповідає вимогам стандарту.

1.5.5. Застосування полісульфідних розчинів у сільському господарстві, як інсектофунгіциду базується на явищі гідратації полісульфідів у процесі розведення кондиційних розчинів у 50-100 разів [75, 76]. У процесі гідратації виділяються молекули сірки і мікропорції сірководню. Дія сірки підсилюється молекулами сірководню розкладеного полісульфіду.

Препарат ефективний для боротьби з такими захворюваннями сільськогосподарських рослин як:

- бруньковий кліщ;
- мучниста роса і ерізофоз на томатах закритого ґрунту;
- мучниста роса на ячмені;
- мучниста роса і парша на яблуні;
- мучниста роса і церкоспороз на цукрових буряках.

Достатньо широко проводилися випробовування препарату на цукрових буряках. Досліджували ефективність розчину полісульфату натрію як добрива, з яким у ґрунт вноситься сірка, яка є одним із елементів живлення рослин і фунгіцидом проти мучнистості роси та церкоспорозу [77-78].

Ефективною виявилася заміна натрію у живильній суміші на еквівалентну кількість відповідних полісульфідів. На період збору урожаю маса зібраних коренеплодів збільшилася на 4-10%. З підвищенням кількості полісульфіду натрію збільшувався вміст цукру у сухій речовині та знижувався вміст нецукристих речовин [79-82].

У випадку використання полісульфіду натрію, як добрива для цукрового буряка, не порушуються основні фізіолого-біохімічні процеси у рослин, зміни продуктивності рослин, хімічного складу коренеплодів та їх технологічних якостей [83, 84]. Отже, є перспективним застосування полісульфіду натрію як фунгіциду та добрива, що вносить сірку у ґрунт на ділянках цукрового буряку.

1.5.6. Одержання з полісульфідів натрію дрібнодисперсної полімерної сірки. Перспективним заходом є одержання з полісульфідів дрібнодисперсної полімерної сірки, яка знаходить застосування в автомобільній промисловості для виробництва хлоропренових каучуків [85].

Полімерна сірка, окрім здатності не вицвітання, надає гумовій суміші такі властивості:

- скорочення часу вулканізації;
- можливість зменшення дозування сірки;
- зменшення схильності до підвулканізації у процесі змішування та збереження гумової суміші;
- усунення міграції і нерівномірності змішування в сумішах, які містять полібутадієн;
- можливість використання нерозчиненої сірки за температури переробки 393-403К, завдяки хімічним реакціям з гумовими сумішами [86].

Крім цього, полімерна сірка застосовується у виробництві фунгіцидів для сільського господарства, у шинній та гумовій галузях промисловості, у будівництві сіркобетонів та сіркоасфальтобетонів [87]. Перспективним напрямком є розробка сірчаних кополімерів, як заміників органічних полімерів та пластмас [88]. Доцільним є також її застосування для виробництва тепло-гідроізоляторів та пластичних мас із вмістом сірки до 80% [89].

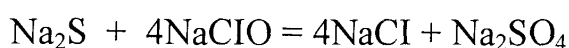
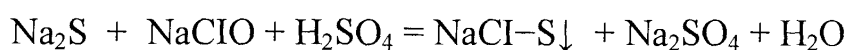
1.6. Існуючі методи очищення стоків від сполук сірки та їх порівняльна характеристика

Через токсичність, сірководень та сульфіди заборонено викидати в атмосферу або водойми [90-92], тому доцільною є його переробка в товарний продукт, або, якщо це економічно не вигідно, переробляти його в менш токсичні речовини (наприклад сульфати) [93-95].

Існує декілька способів для знешкодження сірководню та сульфідів:

- Очищення стічних вод за допомогою електрокогуляційної та каталітичної технології [96-99].
- Очищення стічних вод за допомогою високоградієнтних насадок [100, 101].
- Сорбційне очищення стічних вод [102, 103].
- Очищення стічних вод в аеротенках, біофільтрах та аерофільтрах [104-106].
- Окиснення сірководню та сульфідів [107-108].
- Переведення сірчистих сполук у нерозчинні сульфідні з подальшим осадженням їх у полі гравітаційних чи відцентрових сил і відділенням від рідкої фази [109, 110].

Знешкодження сульфідів проводять, наприклад, розчином гіпохлориду натрію або «хлорною» водою, за умови введення в реакційну суміш потрібної кількості сульфатної кислоти. Розраховують за формулами:



С.А. Щукарев та Е.М. Кіреєва, вивчаючи процес окиснення сірководню, гідросульфідів і сульфідів натрію у водних розчинах киснем повітря за звичайних умов, встановили, що з підвищенням рН води здатність сульфід- та гідросульфід-іонів до окиснення знижується [111].

Для окиснення сульфідних сполук використовується також перманганат калію KMnO_4 [111, 112].

- Каталітичне окиснення сульфідів. У загальних випадках процес рідкофазного каталітичного окиснення іону HS^- киснем у лужному середовищі передбачає декілька напрямків:

1. Активацію кисню
2. Активацію гідросульфідів
3. Взаємну активацію компонентів системи

За інших рівних умов, частки кожного напрямку в загальному механізмі, залежить від природи каталізатора [113, 114].

- Використання гетероіонних каталізаторів для окиснення сульфідів [115, 116].
- Біохімічне окиснення сірководню сірчаними бактеріями [117].

Процес утилізації сірководню в результаті життєдіяльності мікроорганізмів має ряд особливостей [118, 119].

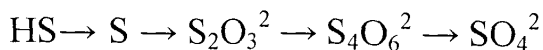
Сірководень і сульфіді є основним субстратом для окиснювальної діяльності сірчаних бактерій [120]. Крім того, необхідна наявність у воді також біогенних речовин - азоту, фосфору, калію. У деяких випадках мікроорганізми гірше розвиваються за відсутності таких мікроелементів: заліза, магнію, цинку, молібдену, бору, марганцю, кобальту [121].

Додавання зовсім незначної кількості (у межах сотих та навіть тисячних долей мг/л) деяких із цих мікроелементів інколи значно інтенсифікує розвиток тіонових бактерій [122] з таких причин:

1. Внаслідок окиснення сірководню всередині клітин (сірчаних бактерій) або поза клітинами (тіобактерій) відкладається сірка [123], яка відіграє роль запасника живильної речовини, що використовується бактеріями за недостачі основного субстрату. Кінцевим результатом біохімічного процесу окиснення сірчаних сполук є утворення сульфатів [124].
2. Для сірчаних бактерій карбонова кислота є єдиним джерелом вуглецю.
3. Всі види сірчаних бактерій зустрічаються у природних водах. За виключенням *Thiobacillus denitrificans*, що розвиваються тільки в аеробних умовах. *T. denitrificans* може окиснювати сполуки сірки тільки у присутності нітратів. Наявність у цьому випадку кисню, необов'язкове.
4. Деякі види мікроорганізмів - це дрібні рухливі палички з одним полярним джгутиком (тіобактерії). Нитки інших бактерій прикріплюються до твердих підводних об'єктів за допомогою спеціальних слизових подушок (*Thiothrix*). Деякі види бактерій проходять у своєму розвитку як рухому так і нерухому стадії.

Безколірні сірчані бактерії, які окиснюють сірчані сполуки, можна розділити на дві групи: ті що відкладають сірку поза клітинами (тіонові) і ті, що містять сірку всередині клітини (сіркобактерії).

Біохімічний процес окиснення сірчаних сполук тіоновими бактеріями схематично можна представити таким чином [125]:



Встановлено, що окиснення сірководню може проходити через утворення політіонатів без накопичення сірки. Було показано також, що окиснення сульфїду кальцію проходить швидше, ніж сульфїду натрію.

Проте біологічний метод очищення сірковмісних стоків вимагає високотехнологічного підходу, його недоцільно і надто дорого використовувати у випадку необхідності утилізації невеликих об'ємів сірколужних стоків [126].

На нашу думку, перспективним є метод переведення сірчистих сполук у нерозчинні сульфїди з подальшим осадженням їх у полі гравітаційних чи відцентрових сил і відділенням від рідкої фази. Відділені сульфїди доцільно використовувати як фунгіциди у сільському господарстві у вигляді пасти (без стадії сушіння) [127]. У цьому випадку немає необхідності введення енергоємної стадії сушіння, у процесі якої є безумовне виділення сірководню - продукту розкладу сульфїдів, а отже і вторинного забруднення атмосфери. До того ж у вигляді пасти сульфїди більш стійкі до окиснення і збільшується термін їх зберігання перед використанням у сільському господарстві [128].

Для реалізації технології доцільно використовувати, як реагенти, доступні та недорогі водорозчинні солі заліза та міді (сульфїди заліза та міді нерозчинні). Оскільки, у літературі відсутня інформація про технологію такого очищення та про оптимальні параметри реалізації такої технології, виникла потреба провести необхідні дослідження які би включали [129]:

1. Дослідження оптимальних умов хімічного осадження нерозчинних сульфїдів із розчинів.
2. Дослідження оптимальних умов відділення осадів від рідкої фази.

Відповідно, проводиться огляд відомої інформації щодо вказаних процесів, яка могла б бути використана для власних дисертаційних досліджень.

1.7. Огляд інформації щодо особливостей хімічного осадження

Хімічне осадження з розчинів є різновидом кристалізації твердої фази, але, на відміну від неї, супроводжується хімічною реакцією. Процес зародження твердої фази в цьому випадку відбувається в результаті пересичення, що виникає внаслідок перебігу хімічної реакції. Ефективне здійснення цього процесу потребує вирішення двох взаємопов'язаних завдань: повного осадження одного або кількох компонентів, що містяться в мінералізованій стічній воді, і отримання осадів із заданими фізико-хімічними властивостями [130].

На повноту осадження впливають фізичні (розмір часточок осадів, сольовий ефект) та хімічні (рН середовища, наявність у розчині комплексоутворювачів та спільних іонів) чинники. Рівноважне існування двох дотичних фаз – осаду та розчину зумовлює рівність хімічних потенціалів кожного компоненту в обох фазах.

Наявність у маточному розчині електролітів, що не мають спільних іонів із сіллю, розчинність якої розглядається, має незначний вплив на розчинність останньої, зазвичай дещо підвищуючи її [131]. Це явище, назване сольовим ефектом, яке пов'язане із збільшенням іонної сили розчину. Значно більший вплив на розчинність солі в бік її зниження має наявність у розчині спільного іона з осаджуваною сіллю. Іноді, коли спільний іон вноситься з надлишком осаджувача, можливе ускладнення хімізму процесу через вторинну взаємодію з осадом, підвищення його розчинності, зміни складу та фізико-хімічних властивостей. У цьому разі на розчинність осаду впливають два протилежно спрямованих процеси – висолювання та комплексоутворення. Перший із них знижує розчинність осаду в маточному розчині, а другий підвищує її.

І.М. Вассерман [132] розподілив усі методи хімічного осадження з розчинів, залежно від фазового стану реагуючих речовин, на гетерогенні та гомогенні. У методах першої групи осаджувач та осаджена речовина до хімічної взаємодії знаходяться в різних фазах. Процес хімічного осадження відбувається лише в разі їх змішування. У методах другої групи осаджувач і осаджувана речовина знаходяться в одній фазі (розчині), не маючи, проте, здатності вступати в хімічну взаємодію.

Процес осадження може початися і поступово відбуватися внаслідок проміжного поступового утворення осаджувача в усьому об'ємі розчину за рахунок додаткової хімічної реакції (гідролітичне розкладання алюмінатного розчину, коагуляція, розкладання комплексних сполук).

За способом здійснення, методи осадження згруповані І.М. Вассерманом у три групи: періодичну, напівперіодичну та безперервну [133, 134].

До першої групи належать: приливання одного з розчинів (осаджувача) в певний об'єм другого розчину, що містить осаджувані іони. Взаємодія твердої речовини з розчином у рідкій фазі або на межі поверхні поділ фаз; гомогенні методи хімічного осадження [135]. Відбувається безперервна зміна переважної більшості фізико-хімічних параметрів і технологічних умов від початку і до кінця періодичного процесу. Надлишок одного з реагентів проти стехіометричного співвідношення може спричинити перебіг вторинних міжфазових взаємодій, а наявність локальних пересичень – зумовити погіршення фізичних властивостей осаду. Для запобігання цьому явищу Спіро [136] запропонував “метод нарощування”. Осадження здійснюють у декілька повторюваних циклів “нарощування” часточок, в кожному з яких осад, отриманий у попередньому циклі, залишають у реакторі як “затравку” для осадження нових порцій осаду.

Метод одночасного зливання двох розчинів у деякий об'єм суспензії (осад + маточний розчин) або води і взаємодія розчину з газом можуть здійснюватися як у напівперіодичному, так і у періодичному процесі [137]. Застосування безперервного процесу дає змогу стабілізувати технологічні параметри його проведення, що сприяє здійсненню автоматизації процесу та отримання осаду із заданими складом та фізико-хімічними властивостями.

Для контролю процесів хімічного осадження застосовують різні методи фізико-хімічного аналізу – кондуктометрію, потенціометричне титрування, фотоколориметрію, вимір уявного об'єму осадів. Для визначення повноти осадження та складу осаду, И.В.Тананаєв [138] запропонував метод визначення залишкового вмісту іонів у розчині залежно від співвідношення кількостей осаджувача та осадженого компонента. За даними аналізу маточних розчинів

будують діаграму “початковий склад системи – склад маточних розчинів”. Потім визначають склад осадів, що утворились.

Процес осадження складається з таких основних періодів [139]:

1. індукційний;
2. утворення і початкове старіння системи;
3. старіння системи;
4. видалення осаду від маточного розчину.

В індукційний період зменшується стабільність розчину, виникають активні центри у вигляді активованих комплексів, агрегатів молекул, що мають максимальну потенціальну енергію. Час переходу активних центрів у зародки твердої фази пов'язаний з наявністю енергетичного бар'єру, який необхідно подолати для створення нової фазової поверхні, відповідно до закону Гіббса. Утворені критичні центри ще не є новою фазою. Лише наприкінці індукційного періоду активні центри критичних розмірів здатні до самовільного росту й агрегування, дають початок зародкам нової твердої фази [140].

У процесі фізичного старіння осади поліпшують свої властивості за рахунок росту часточок осаду, вдосконалення їх структури та зниження забруднення домішками. Процес хімічної взаємодії під час осадження описується в координатах рН – кількість осаджувача. Старіння таких систем призводить їх до термодинамічно більш стійкого стану. Воно є сумарним результатом двох довільних процесів – дегідратації осаду та його структуроутворення. Цей процес фізичного старіння з необоротними структурними змінами часточок осаду сприяє поліпшенню його фізичних властивостей. У системах другого типу поряд із процесами, що характеризують системи першого типу, відбуваються вторинні реакції взаємодії між фазами систем [141].

Вторинні реакції, на відміну від первинних, є гетерогенними і відбуваються з відносно невеликими швидкостями, які залежать від структури осадів і технологічних параметрів осадження (поверхня, температура, концентрація, інтенсивність перемішування тощо). Процес хімічної взаємодії під час осадження описується в часі пучком кривих потенціометричного титрування. Для систем

другого типу велике значення має метод хімічного осадження. У зв'язку з можливістю перебігу вторинних реакцій для забезпечення сталості властивостей отриманих осадів у цих системах без введення додаткових реагентів осадження слід проводити безперервним або напівперіодичним методом [142].

1.8. Вплив технологічних чинників на процес осадження та якість осадів

Від якості отримуваних осадів залежить у кінцевому рахунку ступінь очищення стічних вод і можливість їх подальшого використання. Структура, морфологія та чистота осадів залежать від умов осадження і головним чином від швидкості цього процесу. Структура та властивості осадів залежать також від концентрації осаджуваної речовини в стічних водах, природи та концентрації осаджувача, температури, інтенсивності перемішування, тривалості процесу осадження, рН середовища, розчинності утворених осадів та інших чинників [143].

У міру добавляння осаджувача, коли добуток концентрацій іонів осаджуваної речовини перевищить значення добутку його розчинності, починають зароджуватися кристалізаційні центри у вигляді комплексів або агрегатів молекул малорозчинної сполуки. У процесі росту часточок відбувається орієнтація їх у чітко визначеному порядку з утворенням кристалізаційних структур [144].

Осади, що виділяються у процесі осадження, повинні мати мінімальну розчинність, задані склад та структуру, які дають змогу здійснити їх якісне промивання і сушіння за мінімальних витрат промивної води та енергетичних затрат. Виходячи з установлених залежностей складу осаду від методу хімічного осадження, І.М.Вассерман [145] сформулював правило отримання осадів із заданим хімічним складом. Осади змінного складу, чутливі до застосування методу осадження, слід отримувати безперервним або напівперіодичним методом з регульованим стехіометричним співвідношенням реагентів.

Забруднення осадів може відбуватися внаслідок спряженого осадження. Останнє зумовлене схильністю деяких добре розчинних у воді домішок співосаджуватися разом з осадом [146].

Згідно з правилом Руффа у рівноважній системі тверда фаза збагачується домішкою, якщо відношення розчинностей основної речовини та домішки більше за одиницю; за відношення розчинностей меншому за одиницю, йде збіднення твердої фази на домішку. Співосадження домішок може відбуватися внаслідок утворення хімічних сполук під час їх взаємодії з осаджуваною речовиною змішаних кристалів, які складаються з осаджуваного компоненту та домішок, що кристалізуються в одній і тій же кристалічній модифікації [147].

Забруднення осаду домішками може бути спричинене оклюзією, тобто захопленням утвореним осадом розчинних домішок. Це відбувається за швидкого росту кристалів. На відміну від поверхневої адсорбції, забруднення осадів відбувається не тільки на поверхні, а й у всьому об'ємі осаду. Домішки можуть також адсорбуватися на поверхні дрібнодисперсного осаду у разі його тривалого контактування з маточним розчином [148,149].

З метою отримання чистих кристалічних осадів, осадження потрібно здійснювати з розбавлених розчинів за умови повільного подавання осаджувача й одночасного перемішування. Бажано здійснювати осадження з гарячого розчину, а в деяких випадках, на окремих стадіях процесу осадження, добавляти речовини, які підвищують розчинність утворюваного осаду. Осадження аморфних дрібнодисперсних осадів слід проводити з гарячого концентрованого розчину за наявності коагулюючого електроліту або флокулянтів. Після утворення осаду його треба репульпувати великим об'ємом чистої води за одночасного перемішування. Осад не варто залишати у контакті з розчином на тривалий час [150-152].

1.9. Цілі та завдання досліджень

Метою досліджень було підвищення рівня екологічної безпеки шляхом розроблення та впровадження способів утилізації сульфідів натрію, що містяться в стоках хімічних підприємств, та створення ефективних технологій для досягнення цієї мети.

Для реалізації цієї цілі необхідно виконати такий комплекс завдань:

- оцінити ступінь екологічної небезпеки від забруднення навколишнього середовища сульфідами (моніторинг забруднення сірковмісними сполуками території України та оцінка негативного впливу їх на навколишнє середовище).
- розробити стратегію заходів для уникнення екологічної загрози від забруднення навколишнього середовища розчинами натрій сульфідів та продуктами їх розкладу.
- провести експериментальні дослідження утилізації сірколужних стоків шляхом використання цих стоків, грудкової сірки або сірковмісних відходів, як сировини для виробництва натрій полісульфідів. Встановити оптимальні умови та розробити принципові технологічні схеми.
- провести експериментальні дослідження та розробити екологічно чисту технологію утилізації розчинів натрій сульфідів шляхом застосування їх як сировини у виробництві натрія тіосульфату та колоїдної сірки.
- вибрати осаджувач для ефективного осадження натрій сульфідів та визначити оптимальні умови проведення реакції осадження. Дослідити властивості отриманих осадів та розробити принципову технологічну схему процесу.
- розглянути аспекти практичного застосування отриманих у результаті утилізації сульфідних розчинів сполук у промисловості та в сільському господарстві.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна характеристика об'єкту досліджень

Об'єктом досліджень служили лужні стоки, утворені за технологією очищення газу від сірководню. Для їх утилізації, як буде показано далі, застосовували сульфід міді та заліза для осадження забруднювача у вигляді нерозчинних сульфідів, сірку та сірковмісні відходи, як сировину для виробництва полісульфідів натрію.

Предметом досліджень була система заходів із усунення екологічної небезпеки від забруднення навколишнього середовища сульфідами натрію та продуктами їх розкладу. Вивчалися процеси осадження сульфідів із наступним відділенням нерозчинного осаду та утилізації сульфідних розчинів шляхом використання їх, як сировини для виробництва, полісульфідів натрію та дрібнодисперсної сірки. Вибір конкретного заходу залежить від концентрації сульфиду натрію у стоках та потреби регіону у продуктах, які можуть бути отримані в результаті реалізації певної технології - сульфідах міді та заліза, розчинах полісульфиду натрію, тонкодисперсній сірці, розчинах тіосульфату натрію.

Для усунення екологічної небезпеки та розроблення стратегії ліквідації екологічної небезпеки необхідно провести моніторинг сірколужних стоків та їх концентрацій. У стратегію входить система заходів технологічного плану, застосування яких дозволить уникнути екологічної загрози від забруднення навколишнього середовища розчинами натрій сульфідів та продуктами їх розкладу. Такими заходами, які детально досліджені в подальших розділах дисертаційної роботи, є синтез на основі сірколужних стоків полісульфідних розчинів, окиснення сульфідних розчинів киснем повітря та осадження сульфідів натрію водорозчинними солями заліза та міді.

Логічна послідовність проведення теоретичних та експериментальних досліджень приведена на рис.2.1.

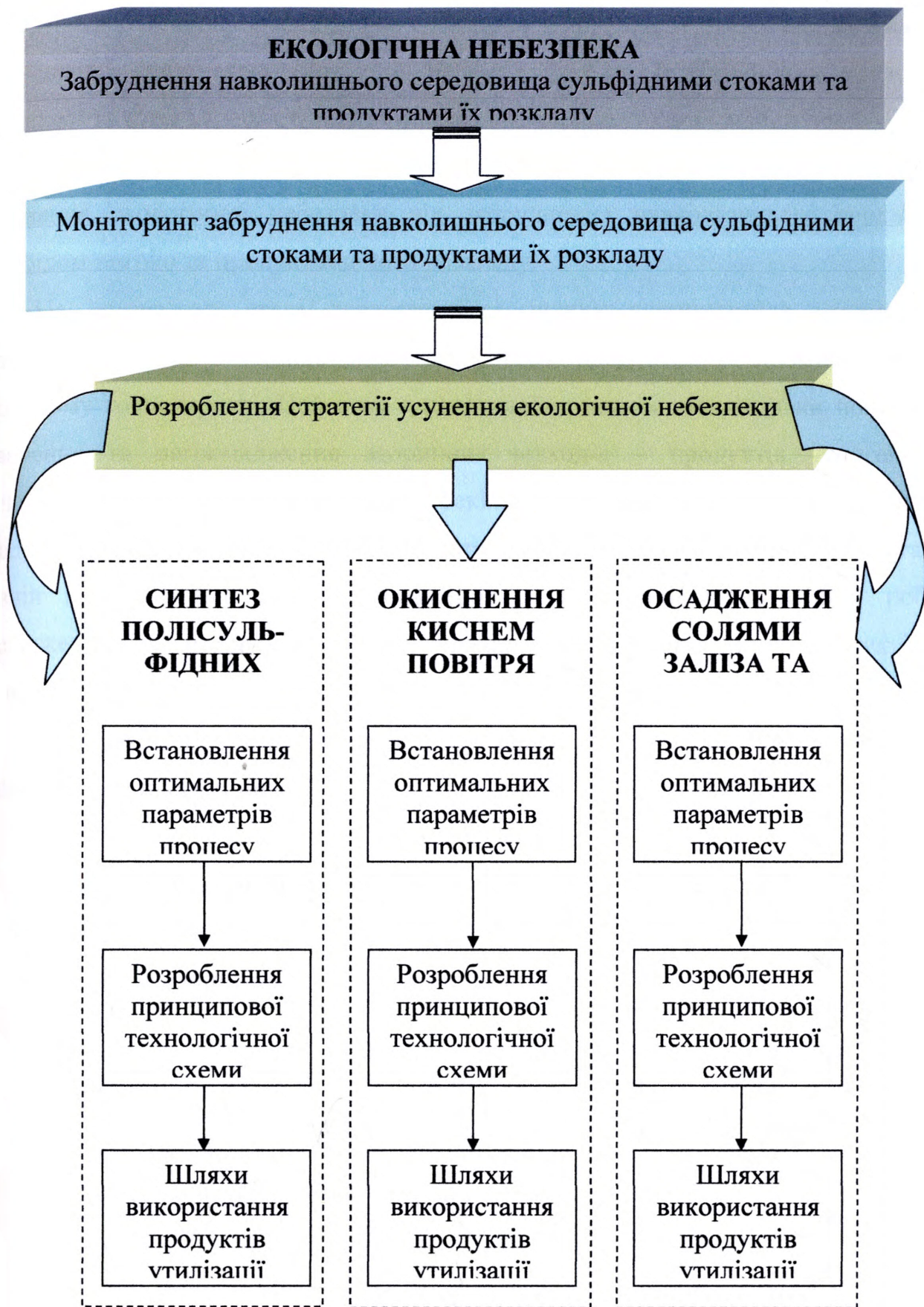


Рис.2.1. Логічно - послідовна схема теоретичних та експериментальних досліджень з метою усунення екологічної загрози від сірколужних стоків

Другим етапом досліджень є встановлення експериментальним шляхом оптимальних параметрів реалізації окремих заходів із уникнення екологічної небезпеки та встановлення фізико-хімічних характеристик отриманих продуктів.

На третьому етапі розробляються технологічні схеми окремих заходів уникнення екологічної небезпеки від забруднення навколишнього середовища сульфідом натрію та продуктами його розкладу.

На четвертому етапі досліджуються шляхи використання отриманих в результаті реалізації розроблених технологій продуктів у промисловості та сільському господарстві. Цей етап є надзвичайно важливим, оскільки попереджує утворення та нагромадження вторинних відходів – продуктів утилізації чи знешкодження забруднювача. Але, оскільки шляхи застосування отриманих продуктів внаслідок утилізації сульфідних розчинів досить відомі і в достатньо повній мірі знайшли своє відображення у 1 розділі дисертаційної роботи, дослідження із перспектив нових шляхів застосування цих продуктів не проводилися.

Фізико-хімічні характеристики речовин, які використовувалися для досліджень, приведені нижче.

2.1.1. Характеристика лужних стоків. Для досліджень використовувалися лужні стоки, які утворилися у процесі очищення газів від сірководню на Калуському ЗАТ «Лукор», хімічний склад яких наведено в табл.2.1.

Таблиця 2.1.

Хімічний склад лужних стоків ЗАТ «Лукор»

№	Сполука	Кількість кг/м ³
1	Тіосульфат натрію	7,8
2	Сульфід натрію	142
3	Полісульфідна сірка	0,3
4	Активна сірка	150,1

Оскільки основними хімічними сполуками, що містяться у стоках є сульфід натрію, то надалі очищення стоків розглядали, як очищення їх від сульфиду натрію. Тому для приготування модельних розчинів використовували реактив - сульфід натрію.

Таблиця 2.2.

Фізичні характеристики сульфідів

Формула	Назва	Колір, кристалічна форма	Густина	Температура °С		Розчинність		
				плавлення	кипіння	у воді		в ін. розчинниках
						при 20°С	при 100°С	
FeS	Сульфід заліза (II)	Чорн.-кор., гекс.	4,84	1193	Розп.	5,36 x 10 ⁻⁹ ¹⁸		
Fe ₂ S ₃	Сульфід заліза (III)	Жовт.-зел. крист	4,3	Розп.		Сл.р.	Реаг.	
FeS ₂	Дисульфід заліза (марказит)	Золот.-жовт. ромб..	4,87	Перех. в пірит 450		0,00049		
FeS ₂	Дисульфід заліза (пірит)	Золот.-жовт.. кубічна.	5,08	1171	Розп.	0,00049		
CuS	Сульфід міді(II)	Чорн., гекс. або мн.	4,6 ²⁰	Розп.220		1·1 ⁻²¹		
Cu ₂ S	Сульфід міді(I) халькозит)	Чорн.ромб. або гекс..	5,6	1100		~1·1 ⁻¹⁴		
Na ₂ S	Сульфід натрію	Рож.біл, ам. або кб.	1.856	950		18.6	57.2 ⁹⁰	Сл.р.сп.
Na ₂ S·6H ₂ O	Сульфід натрію, гексагідрат	Безк.крист.	Р.	36.5 ⁵⁰ бв.	
Na ₂ S·9H ₂ O	Сульфід натрію, нонагідрат	Безк.розплив. крист тетраг.	2.471	-3.5H ₂ O 48,9	Розпад..	47.5 ¹⁰	96.7 ⁵⁰	Сл.р. сп., етил-ацетат
Na ₂ S ₂	Дисульфід натрію	Жовт.крист..		445		Р.		Сл.р.сп.
Na ₂ S ₃ ·3H ₂ O	Трисульфід натрію, три гідрат	Жовт.		2H ₂ O, 100		Р.		...
Na ₂ S ₄	Тетра-сульфід натрію	Жовт, кб		275		Р.		Р.сп
Na ₂ S ₅	Пентасульфід натрію	Жовт.		255		Р.		Р.сп

Сульфіди – сполуки сірки з металами, які можуть розглядатися як солі сульфідної кислоти H_2S [37]. Основні властивості деяких сульфідів у приведеній вище табл. 2.2.

У процесі утворення сульфідів лужних металів, їх валентні електрони переходять до атома сірки з утворенням електронної конфігурації s^2p^6 . З пониженням іонізаційного потенціалу лужних металів збільшується можливість утворення атомами сірки великої кількості полісульфідних фаз. Можна інтерпретувати це як наслідок зростаючої можливості участі електронів металу в утворенні зв'язків між атомами сірки. Перехід s -електрону в p -стан з частковим утворенням $s-p$ – конфігурації найбільш суттєво виражений для літію через низьке головне квантове число його валентного електрону. Натрій, у якого $s-p$ – перехід практично відсутній і немає переходів на більш глибокі рівні, оскільки вони вже заповнені, утворює значно більше число сульфідних фаз: Na_2S , Na_4S_2 , Na_2S_2 , Na_4S_5 , Na_4S_4 , Na_2S_5 , Na_4S_7 .

Сульфіди лужних металів утворюються з виділенням великої кількості тепла, що викликано локалізацією валентних електронів металів біля структурних атомів сірки [38].

2.2. Методи дослідження утилізації сірколужних стоків

2.2.1. Методика дослідження кінетики утилізації сірколужного розчину шляхом утворення полісульфідів. Дослідження проводили в апараті з мішалкою на установці, схема якої представлена на рис.2.2.

Як реагент застосовували грудкову сірку фракції $+2 \div -3$ мм, у кількості 0,16 кг, а також відпрацьований сірколужний розчин, який утворився у процесі очищення стоків від сполук сірки в кількості $0,001m^3$. Шляхом хімічного аналізу встановлено, що це є розчин сульфїду натрію 23%-ної концентрації.

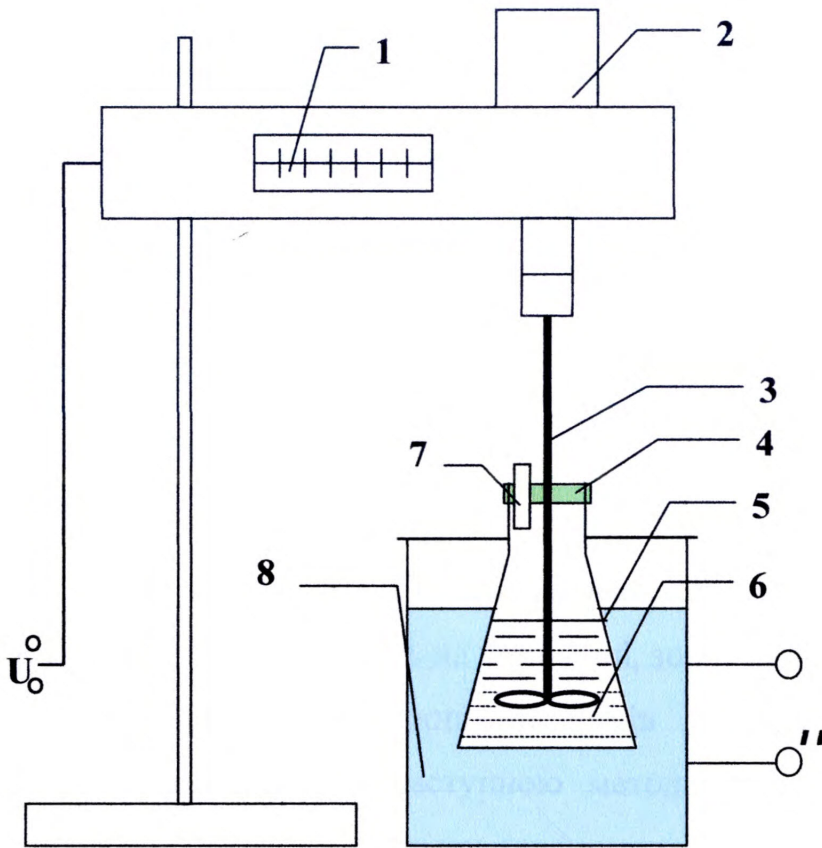


Рис.2.2. Схема експериментальної установки для досліджень синтезу розчинів полісульфідів натрію: 1 - регулятор обертів мішалки; 2 - електродвигун; 3 - вал мішалки; 4 - ущільнювач; 5 - реактор; 6 - досліджуване середовище; 7 - отвір для відбору проб; 8 - термостат

Процес здійснювався за умови постійної швидкості обертання мішалки (20 об/с) та постійних, у межах одного досліджу, температур: 25, 45 та 65°C. Через певні проміжки часу, з реактора відбирали проби, які аналізували на вміст сульфідної, полісульфідної, тіосульфатної та загальної сірки йодометричним методом.

2.2.2. Методика дослідження процесу екстрагування сірки із сірковмісних відходів. Експериментальні дослідження кінетики екстрагування сірки з сірчанних руд розчином сульфиду натрію з отриманням полісульфідів, проводили у термостатованому реакторі за фіксованого числа обертів мішалки (300 об/хв). Реагентом служили відходи очищення газів від сірководню у кількості 1,5 л.

Як сировину використовували низькосортну сірчану руду тонкорозсіяної текстури Подорожнянського родовища фракції +3 ÷ -5 мм з початковою масовою

концентрацією твердої фази - 600 г/л та відходи зберігання сірки Костянтинівського хімічного заводу фракції $+2 \div -3$ мм з початковою масовою концентрацією твердої фази - 300 г/л. У процесі досліджень у міру проходження реакцій із реактора відбирали проби, які аналізували на вміст загальної сірки йодометричним методом. Результати досліджень відображені в розділі 4.

Проби розчину полісульфіду натрію відбирали з термостатованого реактору 5 (рис. 2.5.), піпеткою через отвір 7; об'єм проби складав 10 см^3 .

2.2.3. Методика дослідження окиснення сірколужних розчинів киснем повітря. Дослідження проводились на установці, зображеній на рис.2.3.

Кінетику окиснення сірколужних розчинів досліджували з використанням лабораторної флотомашини за наступною методикою. У камеру флотомашини заливали сірколужний розчин, витрату якого контролювали і вимірювали, вмикали імперну мішалку та відкривали подачу повітря для окиснення. Повітря у флотомашину подавалося від компресора. Через певні проміжки часу з камери флотомашини відбирали проби, які аналізували на вміст моно-, полі- та тіосірки.

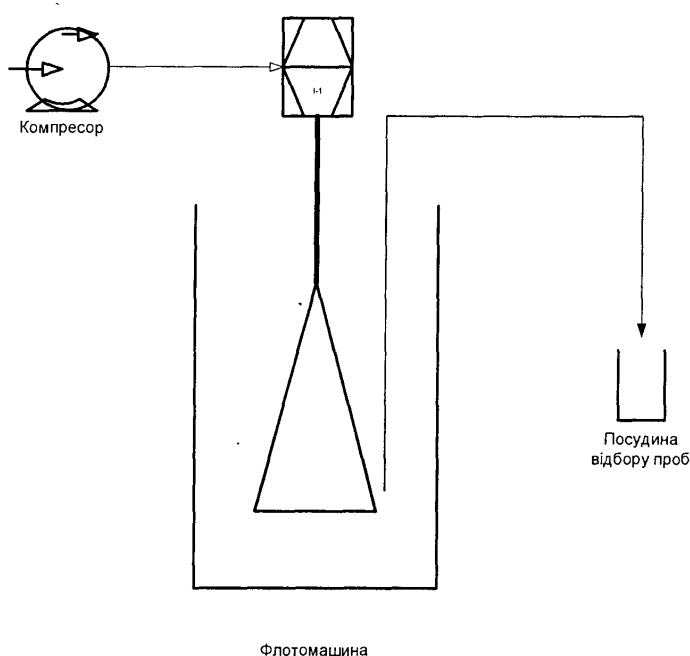
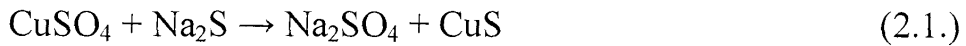


Рис.2.3. Експериментальна установка для дослідження окиснення сірколужних розчинів киснем повітря

2.3. Методика визначення залежності маси осаду від кількості промивок

Дослідження проводили наступним чином: у попередньо зважену гільзу центрифуги з магнітною мішалкою вносили 10 мл сірколужного стоку. Розраховували приблизно, подвійну кількість сульфату заліза або міді, яку треба додати, щоб осадити всі сульфід-іони за реакціями (2.1.) та (2.2).



Додавали осаджувач у вигляді розчину і після нетривалого перемішування відділяли утворений осад від рідини за допомогою лабораторної центрифуги ОПН-8. З гільзи зливали рідку фазу. Осад зважували на електронній лабораторній вазі, після чого додавали 10 мл, при температурі 23⁰С, дистильованої води і знову після перемішування відділяли тверду фазу за допомогою центрифуги і зважували. Подальші дослідження другого та третього промивань проводили у тій же послідовності

2.4. Дослідження кінетики осадження сульфідів натрію сульфатами заліза та міді

Для виконання досліджень брали два однакових циліндри, в одному з яких знаходилася досліджувана суспензія з водним дисперсійним середовищем, а у другому вода, та торсійну вагу, на яку підвішували маленьку тарілочку. Седиментаційний аналіз проводили для малоконцентрованих дисперсних систем.

Схема експериментальної установки зображена на рис.2.4.

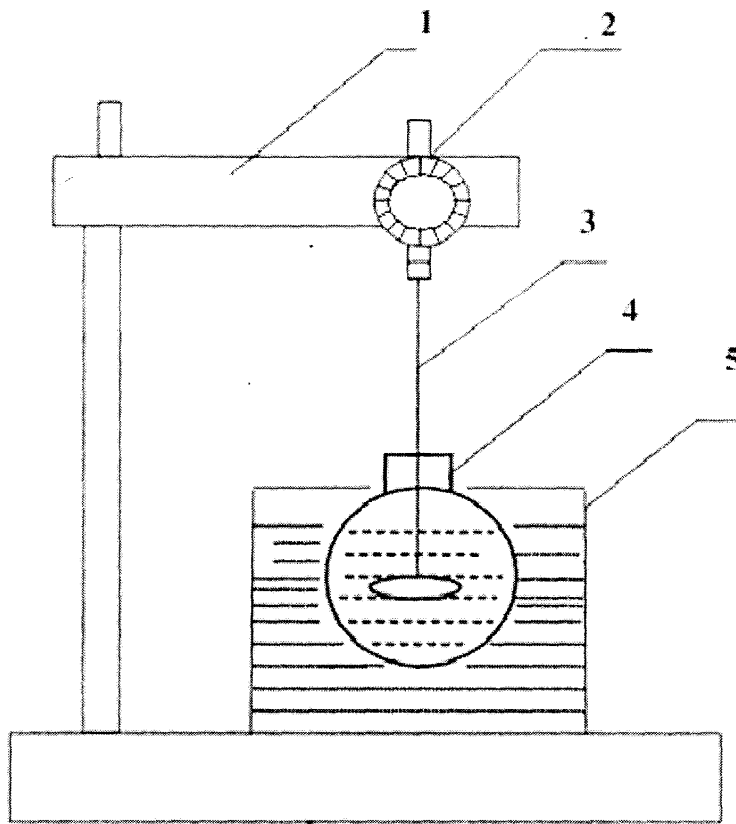


Рис.2.4. Схема експериментальної установки для дослідження процесу осадження в ізотермічних умовах. 1 - штатив; 2 – торсійна вага; 3 – підважена тарілочка; 4 - колба із реагентним середовищем; 5 – термостат.

Тарілочку 3, підважену на вазі 1, занурювали у колбу з водою для визначення її маси у воді P_0 та максимально можливого шляху, який можуть проходити частинки у процесі осідання h (відстань від поверхні води до тарілочки).

Потім ретельно перемішували суспензію і в неї занурювали закріплену на вазі тарілочку. Момент занурення тарілочки вважали початком експерименту. Зважували тарілочку через 2, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 хв від початку експерименту. Дослід припинили, коли протягом 10 хв маса тарілочки разом з осадом, що осів на неї P_x , не змінювалася. Дані експерименту заносили в таблицю.

Послідовність проведення розрахунків:

1. Розраховували масу осаду P , що осів за певний проміжок часу:

$$P = P_x - P_0 \quad (2.3.)$$

2. Приймали останнє значення P_x за P_∞ , після цього розраховували відносну масу осаду Q :

$$Q = P/P_\infty \cdot 100\% \quad (2.4.)$$

3. Розраховували значення ΔQ_i як різницю між значенням Q_i у момент часу τ_i та попереднім значенням Q_{i-1} .

2.4.1. Методика досліджень на електронному мікроскопі. Дослідження виконували на растровому електронному мікроскопі РЕМ–106и (виробництва ВАТ SELMI, м. Суми), який дозволяє отримувати зображення шляхом сканування поверхні зразка електронним зондом за умови різних збільшень. Зразки фіксували на столиках за допомогою двобічної липкої вуглецевої стрічки і для надання електропровідності проводили їх напилювання вуглецем у вакуумному універсальному пості ВУП-5; вакуум складав 10^{-5} мм рт. ст. Підготовлені зразки досліджували за умови прискорюючої напруги 20 кV у діапазоні електронно-оптичного збільшення від 100 до 6000 крат. Перегляд та документування поверхні здійснювали в режимі вторинних електронів, що підкреслювало рельєфність зразків, та у відображених електронах, які формували контрастність об'єктів за рахунок різномірності хімічного складу - вмісту елементів з різним атомним номером. Масову частку елементів у локальних ділянках зразків визначали методом рентгенівського мікроаналізу за величинами енергій характеристичних рентгенівських піків кожного елемента.

2.4.2. Методика рентгенофазового аналізу сухого залишку осаду тіосульфату натрію, що утворився при осадженні аніону S^{2-} сульфатом заліза (III). Дослідження проводили методом порошків на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3,0 при CuK_α —випромінюванні рентгенівської трубки БСФ-11. Пробу готували методом порошків. Зразки для аналізу подрібнювали до повного проходження через сито № 008, отриманий порошок за допомогою спеціального клею розміщували у стандартну кювету, яку встановлювали на гоніометричний пристрій ГУР-5 з приставкою для знімання полікристалічних речовин з обертанням

у власній площині. Як детектор рентгенівського випромінювання використовується сцинтиляційний лічильник зі швидкістю 500 імп/хв. Визначення значень міжплощинних відстаней проводили за табличними даними [153].

2.5. Методики титриметричного визначення концентрації окремих компонентів у розчинах полісульфіду натрію

2.5.1. Визначення масової концентрації солей (сумарних) у перерахунку на їдкий натр.

Метод базується на титриметричному визначенні сумарного вмісту солей натрію з подальшим перерахунком на їдкий натр.

Розчин для аналізу фільтрували від механічних домішок через паперовий фільтр на лійці Бюхнера. У мірну колбу об'ємом 1 дм³ відбирали 5 см³ відфільтрованого осаду, доводили водою до позначки і ретельно перемішували. Одержаний розчин (А) використовували для визначення вмісту окремих солей.

Піпеткою відбирали 10 см³ розчину (А) і вносили в конічну колбу об'ємом 250 см³, додавали 50 см³ води і титрували розчином хлоридної кислоти у присутності індикатора – метилоранжу до появи рожевого забарвлення.

Масову концентрацію солей (сумарних) у перерахунку на їдкий натр (X_I) в г/дм³ визначали за формулою (2.5.):

$$X_I = \frac{V \cdot K \cdot 0,004 \cdot 1000}{5 \cdot 10} \quad (2.5.)$$

де V – об'єм розчину хлоридної кислоти, що пішла на титрування розчину, см³;

K – похибковий коефіцієнт для приведення концентрації хлоридної кислоти, точно до 0,1 моль/ дм³;

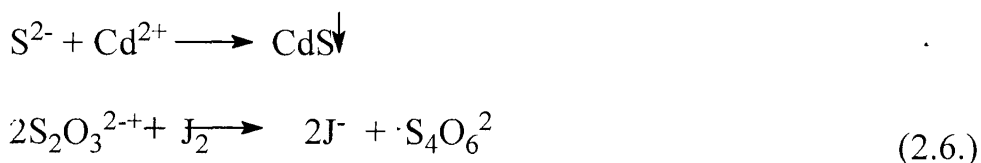
0,004 – маса їдкого натру, що відповідає 1 см³ розчину хлоридної кислоти концентрації точно 0,1 моль/дм³ ;

1000, 10, 5, - об'єми розчинів, мл.

За результат аналізу приймалося середнє арифметичне, не менше за двох паралельних визначень, розходження між якими становить не більше 0,5%.

2.5.2. Визначення масової концентрації тіосульфату натрію. Метод базується на йодометричному визначенні тіосульфату натрію.

В аналізованому розчині присутні іони S^{2-} та $S_2O_3^{2-}$. Для визначення $S_2O_3^{2-}$, аніон S^{2-} осаджували ацетатом кадмію, після чого проводили йодометричне титрування (формула 2.6.):



У мірну колбу, об'ємом 250 дм³, відбирали 10 см³ розчину (А), приливали 20 см³ розчину ацетату кадмію, доводили водою об'єм розчину до мітки. Вміст колби перемішували та давали рідині відстоятися. Після цього фільтрували через сухий паперовий фільтр у суху колбу, відкидаючи перші порції фільтрату. В конічну колбу відбирали 50 см³ фільтрату, додавали 20 см³ оцтової кислоти і титрували розчином йоду у присутності 2 см³ крохмалю до появи синього забарвлення.

Масову концентрацію (X_2) тіосульфату натрію в г/дм³ знаходили за формулою (2.7):

$$X_2 = \frac{V_1 \cdot K \cdot 0.00127 \cdot 250 \cdot 1000 \cdot 1.244}{5 \cdot 10 \cdot 50} \quad (2.7)$$

де V_1 – об'єм 0,01 моль/дм³ розчину йоду, використаного на титрування проби, см³;

K – коефіцієнт похибки для приведення концентрації йоду, точно до 0,01 моль/дм³;

0.00127 – маса йоду, яка відповідає 1 см³ розчину йоду концентрацією, точно 0,01 моль /дм³;

1.244 – коефіцієнт перерахунку маси йоду на масу тіосульфату натрію.

За результат аналізу приймали середнє арифметичне двох паралельних визначень, допустиме розходження між якими за достовірної ймовірності $p = 0,95$ не повинно перевищувати 0,5 %.

Позначимо величину $\frac{V_1 \cdot K \cdot 0.00127 \cdot 250 \cdot 1000}{5 \cdot 10 \cdot 50}$ буквою В.

Виконавши арифметичні дії, одержимо: $V = V_1 \cdot K \cdot 0.1020$

де В – маса йоду, необхідна для титрування тіосульфату натрію, що міститься у 1 дм³ аналізованого розчину тіосульфату натрію, г.

У кінцевому підсумку:

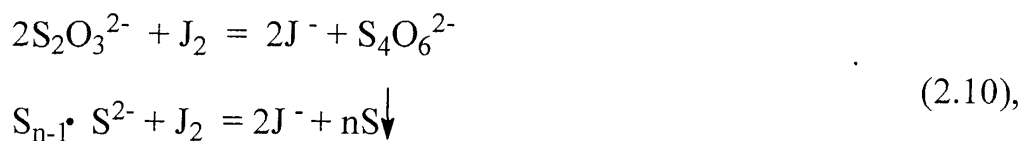
$$X_2 = V_1 \cdot K \cdot 0.1020 \cdot 1.244 = V_1 \cdot K \cdot 0,1268 \quad (2.8)$$

Для того, щоб визначити масову частку тіосульфатної сірки ($S_{\text{тіо}}$) у г/дм³, потрібну величину X_2 множили на 0,4 (0,4 – коефіцієнт перерахунку маси тіосульфату натрію на масу сірки):

$$S_{\text{тіо}} = X_2 \cdot 0,4 \quad (2.9)$$

2.5.3. Визначення масової концентрації сульфїду натрію. Метод базується на йодометричному визначенні сумарної кількості сульфїду та тіосульфату натрію в кислому середовищі.

У процесі додавання надлишку титрованого розчину йоду проходять такі реакції (2.10):



Де S_{n-1} – масова частка умовно прийнятої приєднаної “нульової сірки”, г/дм³;

S^{2-} – масова частка моноссульфїдної сірки, г/дм³.

Надлишок йоду титрували тіосульфатом натрію. Таким чином, знаходили кількість йоду, що йшов на окиснення тіосульфату і сульфіді натрію. Із суми віднімали кількість йоду, що йшов на окиснення тіосульфату натрію (величина В, 2.11).

У конічну колбу об'ємом 250 дм³ відібрали 25 см³ розчину йоду, 20 см³ оцтової кислоти, 80 см³ води і повільно, в процесі перемішування, із піпетки додавали 10 см³ розчину (А). Надлишок йоду титрували розчином тіосульфату натрію до ясно-жовтого кольору розчину. Додавали 1 см³ розчину крохмалю і продовжували титрування до переходу блакитного кольору в безбарвний.

Масову концентрацію сульфіді натрію (X_3) в г/дм³ знаходили за формулою (2.11):

$$X_3 = \left(\frac{V_1 \cdot 0.127 \cdot 25 \cdot 1000}{10} - B \right) \cdot 0.307 =$$

$$= (V_2 \cdot 63.5 - B) \cdot 0.307 \quad (2.11),$$

де 0,0127- маса йоду, що відповідає 1 см³ розчину йоду, концентрація точно 0,1 моль/дм³, г;

0,307- коефіцієнт перерахунку маси йоду на масу сульфіді натрію;

V_2 – об'єм розчину йоду, що витратився на окиснення сульфіді і тіосульфату натрію, см³;

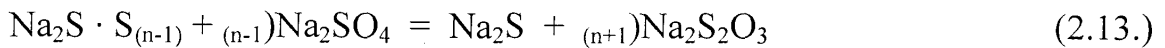
B – маса йоду, необхідна для титрування тіосульфату натрію, що міститься у 1 дм³ аналізованого розчину тіосульфату натрію, г.

За результат аналізу приймали середнє арифметичне двох визначень, допустимі розходження між якими не перевищували 0,5 %.

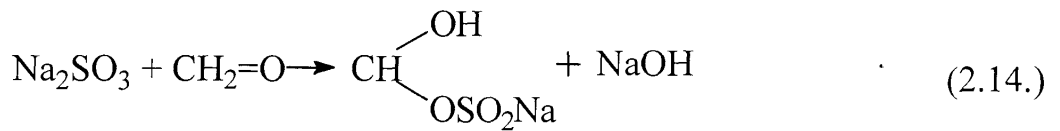
Для визначення масової частки моносульфіді сірки ($S_{\text{моно}}$) в г/дм³, величина X_3 множили на 0,41 (де 0,41- коефіцієнт перерахунку сульфіді натрію на масу сірки).

$$S_{\text{моно}} = X_3 \cdot 0.41 \quad (2.12).$$

2.5.4. Визначення масової концентрації полісульфіді натрію. Метод базується на взаємодії полісульфіді натрію з сульфатом натрію за реакцією (2.13.):



Після попереднього осадження сульфідів натрію ацетатом кадмію і зв'язування надлишку сульфідів натрію розчином формаліну (40%-ний водний розчин формальдегіду):



йодометричним титруванням визначали загальну кількість тіосульфату натрію. Тобто, спочатку визначали початкову присутність в аналізованому розчині тіосульфату натрію, а потім утвореного в результаті взаємодії полісульфіду натрію з сірчистоокислим натрієм. Віднімаючи із отриманого результату кількість тіосульфату, що спочатку був присутній у розчині, знаходили кількість тіосульфату натрію, що утворюється за рахунок полісульфідної сірки.

У мірну колбу об'ємом 1 дм³ відбирали 10 см³ розчину (А), додавали 10-15 см³ сірчаноокислого натрію і утримували на водяній бані за температури (50±5)°С до повного знебарвлення розчину. Потім вміст колби охолоджували, додавали 20 см³ ацетату кадмію, доводили об'єм розчину до мітки, змішували і після відстоювання фільтрували через сухий паперовий фільтр у колбу, відкидаючи перші порції фільтрату. Одержаний фільтрат (50 см³) вміщували в конічну колбу об'ємом 1 дм³, додавали 5 см³ розчину формаліну, 20 см³ розчину оцтової кислоти до появи синього забарвлення.

Концентрацію полісульфідної сірки (S_{n-1}) в г/дм³ розраховували за різницею загального вмісту натрію і первинно присутньому в розчині за формулою (2.15.):

$$S_{n-1} = (V_3 - V_1) \cdot 31.75 \cdot 1.244 \cdot 0.2 \cdot K, \quad (2.15.),$$

де V_3 – об'єм розчину йоду концентрації 0,01 моль/дм³, використаного на титрування аналізованої проби, см³;

V_1 – об'єм розчину йоду, використаного на титрування за п. 2.2.5., см³;

1,244 – коефіцієнт перерахунку маси йоду на масу тіосульфату натрію;

0,2 – коефіцієнт перерахунку маси йоду на масу полісульфідної сірки;

K – похибковий коефіцієнт для приведення концентрації йоду точно до $0,01 \text{ моль/дм}^3$.

Вміст полісульфідної сірки (S_{n-1}) визначали за рівнянням (2.16.):

$$S_{n-1} = (V_3 - V_1) \cdot K \cdot 7,899, \quad (2.16.)$$

Масову концентрацію натрій полісульфіду (X_4) в г/дм^3 знаходили, сумуючи вміст сульфїду натрію (X_3) та вміст полісульфідної сірки (2.17.):

$$X_4 = X_3 + S_{n-1} \quad (2.17.)$$

За результат аналізу приймали середнє арифметичне двох паралельних визначень, допустиме розходження між якими не перевищувало $0,5\%$.

2.5.5. Визначення масової концентрації загальної (активної) сірки. Масову концентрацію загальної (активної) сірки (X_5) в г/дм^3 знаходили сумуючи вміст моносулфїдної сірки (із п. 2.12.), тіосульфатної сірки (із п. 2.9.) та полісульфїдної сірки (із п. 2.16).

$$X_5 = S_{\text{моно}} \cdot S_{\text{тіо}} \cdot S_{n-1} \quad (2.18.)$$

2.6. Висновки до 2 розділу

У відповідності до мети дисертаційної роботи, приведено загальну характеристику об'єкту та предмету досліджень. Зокрема, виконано аналіз фізико-хімічних характеристик лужних стоків, які були об'єктом досліджень, оскільки саме вони створюють значне забруднення навколишнього середовища. Приведено фізико-хімічні характеристики сульфїдів заліза та міді, які використовувалися для осадження розчинного сульфїду натрію. У випадку, коли стоки доцільно використовувати як сировину для виробництва полісульфіду натрію, у якості реагенту використовували сірку, фізико-хімічні властивості якої також детально

проаналізовано у 2 розділі. Розроблені і приведені методики досліджень утилізації сірколужних розчинів шляхом синтезу полісульфідів натрію як розчиненням сірки, так і її екстрагуванням із сірковмісних відходів. Приведена методика дослідження кінетики осадження сульфідів, впливу маси осаду (його чистоти) від кількості промивок та методика дослідження кінетики осадження сульфідів натрію сульфатами заліза та міді; методика досліджень на електронному мікроскопі та рентгенофазового аналізу отриманого осаду. Адаптовані до умов досліджень методики титрометричного визначення концентрації окремих компонентів у розчинах полісульфідів натрію.

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА СТУПЕНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА СУЛЬФІДАМИ

Сучасний стан природних ресурсів та навколишнього середовища змушує змінювати точку зору щодо подальшого економічного розвитку та технічного прогресу й оцінювати їх з урахуванням екологічних пріоритетів, екологічних ризиків та стану екологічної безпеки. Забруднюються повітря, води та ґрунти, збіднюється ландшафтне та біологічне різноманіття, що негативно впливає на живі організми і людей. На прикладі Львівської області можна побачити катастрофічне становище поверхневих вод, забруднених відходами промисловості.

У своєму розвитку людство досягло того рівня, коли оволоділо величезним науково-технічним потенціалом, але ще не навчилося достатньою мірою ощадливо та раціонально ним користуватися. Індустріалізація та урбанізація, посилення інших видів антропогенного навантаження на природу порушили колообіг речовин, природні обмінні енергетичні процеси та регенераційні механізми у біосфері, внаслідок чого почалося її прогресуюче руйнування.

За даними Міністерства охорони навколишнього середовища України на протязі 2008 року загалом на 74 підприємствах було проведено 114 контрольних замірів на 139 випусках. Всього виконано 2253 визначень компонентів води, за якими встановлено 439 перевищень допустимих нормативів (19,4%). Найбільше перевищень встановлено для таких забруднюючих речовин:

- Азот амонійний – 44,8% замірів;
- Завислі речовини – у 44,6%;
- Залізо загальне – 38,1%;
- БСК5 та ХСК – відповідно 37,2 і 33,8%.

Лише у 20 пробах із 139 виконаних (14,4%) не зафіксовано перевищення вмісту того чи іншого хімічного елемента. Встановлені перевищення нормативів складали від 1 до 15.

Важливим етапом досліджень для розроблення стратегії уникнення екологічної небезпеки від забруднення навколишнього природного середовища є проведення моніторингу конкретних забруднень, оцінка місць та об'ємів їх локалізації та оцінка ступеня їх небезпеки для навколишнього природного середовища. На основі аналізу цієї інформації розробляється стратегія організаційних та технічних заходів, метою яких є уникнення або мінімізація екологічної небезпеки від цього забрудника шляхом впровадження методів його очищення чи утилізації. Саме за такою схемою і проводились дослідження щодо уникнення екологічної загрози від забруднення природного навколишнього середовища сульфідами натрію та продуктами їх розкладу – відходів, які утворюються у процесі очищення газових сумішей від сірководню шляхом адсорбції сірководню розчином гідроксиду натрію.

3.1. Моніторинг забруднення довкілля сірчистими сполуками

Використовуючи дані Всеукраїнської екологічної ліги проводився моніторинг забруднення навколишнього природного середовища сірчистими сполуками. Розглядалося сумарне забруднення повітря, гідросфери та літосфери. Дані моніторингу приведені на рис.3.1. у вигляді карти забруднення областей України.

За характеристику забруднення було прийнято величину „Х”, яка відповідає 2 одиницям кратності перевищення максимальної концентрації забруднювача до відповідної ГДК. За стандарт прийнято 3 клас шкідливості речовини.

Оскільки темою досліджень було уникнення екологічної загрози від забруднення навколишнього середовища власне сульфідами, проводився моніторинг цього забруднювача у межах України. Результати досліджень у вигляді схеми забруднення приведені на рис.3.2.

Як видно із рис.3.1. та рис.3.2., високий рівень забруднення атмосфери спостерігається у 13 містах України, які знаходяться, в основному, у Донецько–Придніпровському промисловому регіоні: Кривому Розі, Донецьку, Маріуполі, Єнакієвому, Горлівці, Макіївці, Алчевську, Кураховому, Енергодарі,

Дніпродзержинську, Дніпропетровську, Дебальцевому, Запоріжжі, а також у смт. Бурштині Івано-Франківської області [154].

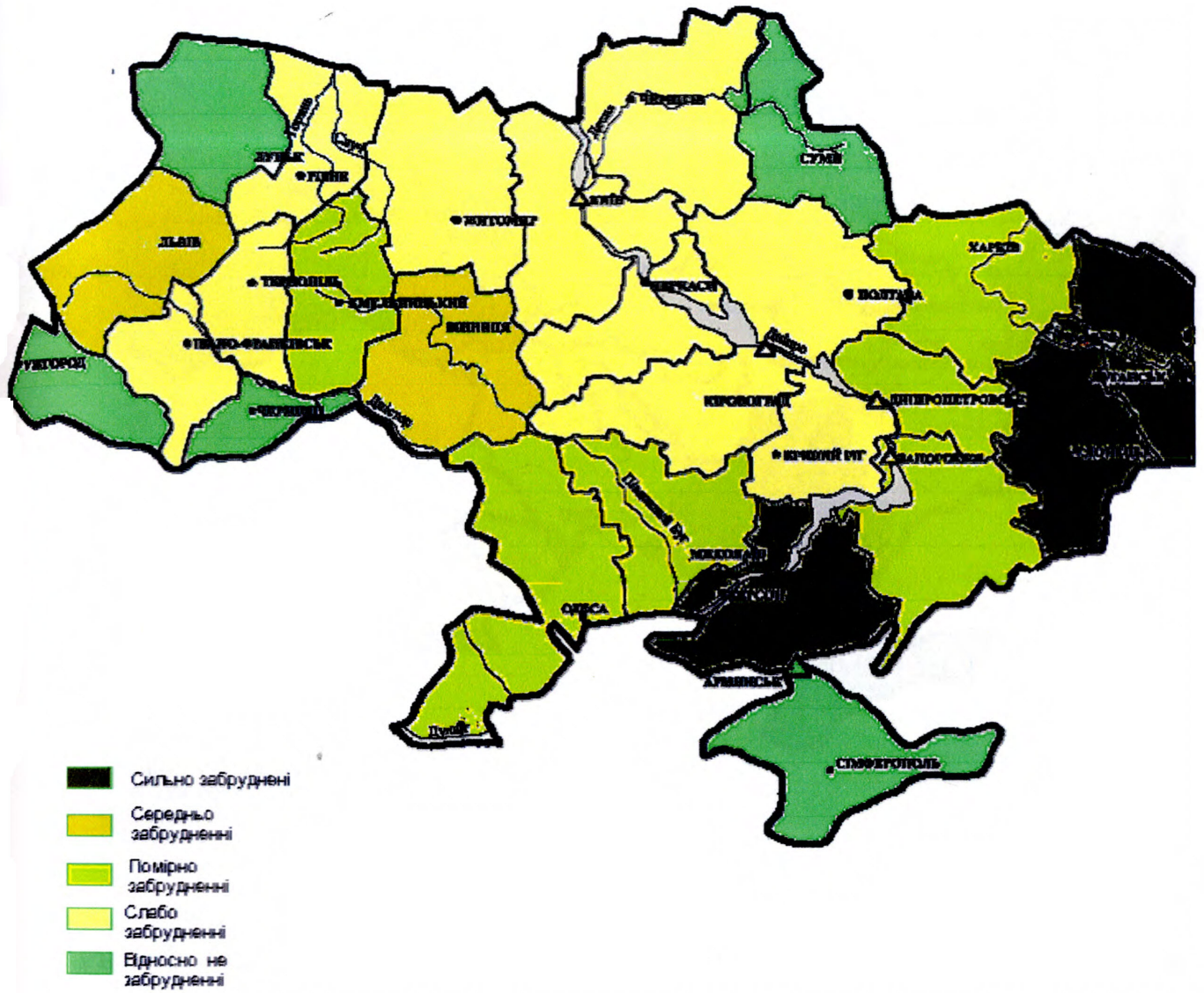


Рис. 3.1. Карта-схема інтенсивності забруднення сірчистими сполуками областей України

Переважно, це пов'язано із антропогенною діяльністю, а саме із розміщенням у цих регіонах виробництв, причетних до забруднення сірковмісними сполуками гідросфери та виділенням у повітря сірководню внаслідок спалювання сірковмісного палива чи внаслідок реалізації фізико-хімічних процесів, при переробці сірковмісної сировини.

Таблиця 3.1.

Перелік основних водокористувачів-забруднювачів водних об'єктів у Івано-Франківській області (за галузями економіки)

№	Назва підприємства	Скиди забруднених зворотних вод	Галузь економіки
1.	КП "Івано-Франківськ-водокотехпром"	14,45 млн. м ³ , (21,57% до загальних скидів по області)	Обслуговування населення
2.	ЗАТ «Лукор»	(без будь-якої очистки) у водні об'єкти - 0,076 млн. м ³ , (0,3% до загальних скидів по області)	Хімічна промисловість
3.	ВАТ "Нафтохімік Прикарпаття" м. Надвірна	4,414 млн. м ³ , (6,3% до загальних скидів по області)	Нафтохімічна
4.	ТЗОВ "Уніплит" селище Вигода Долинського району	0,944 млн. м ³ (1,22% до загальних скидів по області)	Лісова і дерево-обробна
5.	ВАТ "Шкіряник"	0,151 млн. м ³	Шкіргалантерея
6.	КП "Водоканал" м. Снятин	0,112млн. м ³	Обслуговування населення
7.	КП Брошнів-Осадської селищної ради	0,103 млн. м ³	Комунальне обслуговування населення
8.	КП "Галичводоканал» м. Галич	0,077 млн. м ³	Комунальне обслуговування населення
9.	КП "Тлумачводоканал" с. Гончарівка	0,066 млн. м ³	Комунальне обслуговування населення
10.	НГВУ "Долинанафтогаз" м. Долина	зворотних вод у водні об'єкти - 0,102 млн. м ³	Нафтогазовидобування
11.	ТОВ "Світ шкіри" м. Болехів	0,26 млн. м ³	Шкіргалантерея
12.	ВАТ "Дяцьківці" м. Коломия	0,027млн. м ³	Харчова
13.	Обласний дитячий санаторій "Ясень" с. Ясень Рожнятівського району	0,003 млн. м ³	Охорона здоров'я

З таблиці 3.1 видно, що викиди неочищених стоків ЗАТ «Лукор», який одним з найбільших підприємств України, за масою складають всього 0,3% від всіх викидів області. Це свідчить про високий рівень технології очищення стічних вод. Разом з тим проблема очищення власне сірчистих стоків, які створюють значну загрозу навколишньому середовищу, на ЗАТ «Лукор», як і в цілому на Україні на сьогоднішній день не вирішена.

Сірководень може виділятися як внаслідок недостатньо ефективної схеми очищення стоків чи газових викидів в атмосферу (первинне забруднення), так внаслідок розкладу під впливом зміни рН реагентів, які використовувались для очищення газів від сірководню (вторинне забруднення). Саме до такого забруднення відноситься розклад розчину сульфідів натрію, який є продуктом очищення газової сумішей від сірководню лужним методом.

3.2. Аналіз та класифікація відходів виробництва на ЗАТ «Лукор»

Нами проведено аналіз відходів ЗАТ «Лукор» з метою виявлення, дослідження та розробки шляхів раціонального перероблення та взаємного знешкодження відходів.

У процесі виробництва хлору та каустику в значній кількості виділяють газоподібні відходи процесу переробки продуктів електролізу – хлору та водню. Підприємством приділяється значна увага очищенню газоповітряних сумішей від хлору, як у технологічному процесі, так і під час аварійних зупинок. Установи очищення газів від хлору поглинанням його розчином лугу є ефективні, але призводять до появи іншого відходу – розчину гіпохлориту. У перспективі, в зв'язку з планами введення мембранного електролізу, кількість хлору що витрачається в газоочисних установках повинна значно зменшитися.

Основним відходом, який потребує утилізації, є відпрацьована сульфатна кислота, яка містить 75-85% H_2SO_4 та 0,003-0,3% активного хлору. Щорічно утворюється близько 600-700 т відпрацьованої кислоти. Основним напрямком

застосування цієї кислоти є використання її підприємствами – виробниками добрив за основною технологією.

Гіпохлоритні розчини поступають для знешкодження на очисні споруди з середньою витратою 115-150 м³/добу. Вміст гіпохлориту в них складає ≈ 40 г/дм³. Утилізація цих розчинів можлива за умови використання їх окиснювальних властивостей, наприклад, для знешкодження сульфідно-лужних стоків виробництва «Олефін». Це дасть змогу взаємно знешкоджувати два типи відходів: гіпохлоритні та сульфідні розчини.

Хлоридно-сульфатні розчини з низьким вмістом хлоридів та сульфатів у великих кількостях утворюються на виробництві хлору та каустику (8-10 тис. м³/добу) і поступають на очисні споруди кислотно-лужною каналізацією. Продуктом взаємного знешкодження гіпохлоритних та сульфідних розчинів також є хлоридно-сульфатний розчин, який долучається до загального об'єму стоків через неекономічність його перероблення.

До основних твердих відходів належить вологий шлам з масовою витратою ≈ 3000 т/рік, з вмістом піску (63% мас.), сульфату (12%) та хлориду натрію (20%). Його використовують для заповнення відпрацьованих ділянок Домбровського кар'єру. Переробляти цей вид відходу економічно не вигідно.

До газових відходів виробництва ЗАТ «Лукор» можна віднести кислі гази (до 0,16% мас. сірководню та 0,01% мас. діоксиду вуглецю), які одержують у процесі переробки сировини для утворення олефінів. Піролізний газ, отриманий при переробці сировини з високим вмістом сірки, містить велику кількість кислих компонентів. Сполуки сірки в піролізному газі є шкідливими, окрім того, за їх присутності зростає корозійна активність газу. В зв'язку зі зменшенням частки дизельного палива в сировині (зменшення вмісту сірки) підприємство відмовилось від моноетаноламінового очищення піролізного газу з наступним одержанням сірки методом Клауса і застосовує тільки лужне промивання. Це призводить до одержання сульфідно-лужних стоків, питання утилізації яких на підприємстві не вирішене.

Основним рідким неорганічним відходом на виробництві ЗАТ «Лукор» є відпрацьований луг зі стадії промивання піролізного газу від сірководню з вмістом 20-80 г/м³ Na₂S. Щорічно утворюється ≈ 5000 т сульфідно-лужних стоків.

Під час дослідження процесу знешкодження сульфідів у відпрацьованому лузі виробництва ЗАТ «Лукор» було виявлено, що в результаті багатьох технологічних процесів (переробленні природної вуглецевої сировини, одержанні сірки тощо) утворюються газові та рідкі відходи, забруднені сірководнем. Внаслідок високої токсичності, сірководень заборонено викидати в атмосферу чи у розчиненому стані у водойми. Якщо одержання товарних продуктів із сірководню є економічно не вигідне, то сірководень окиснюють до сірки чи сульфатів, які не є отруйними і викидають з рідкими стоками.

Для окиснення розчиненого сірководню використовують повітря, діоксид сірки, озон, хлор, сполуки хлору у додатних ступенях окиснення, хромати, перманганати тощо. Найдешевшим та найдоступнішим окисником сірководню є повітря.

Отже, в результаті аналізу встановлено, що одними із найнебезпечніших відходів ЗАТ «Лукор» є сульфідно-лужні стоки, які на сьогоднішній день не знайшли застосування. За відсутності методів утилізації вони створюють значне навантаження на навколишнє природне середовище. Питанням дослідження стратегії попередження негативного впливу цих стоків на довкілля і розробленню методів їх знешкодження та утилізації були присвячені подальші дослідження.

3.3. Ступінь екологічної небезпеки від забруднень навколишнього природного середовища сульфідами та сірководнем

Сульфід натрію та розчини сульфиду натрію створюють значну екологічну небезпеку, як внаслідок безпосередньої дії на шкіру під час контакту з цими субстанціями тварин, так і внаслідок виділення в процесі їх розкладу, під впливом окиснення сірководню, який є одним із найнебезпечніших токсикантів навколишнього середовища.

3.3.1. Токсична дія. Сульфід натрію може відщеплювати H_2S в шлунково-кишковому тракті. У процесі роботи з Na_2S завжди можливі отруєння газоподібним H_2S . Вже за вмісту 0,1% (об.) концентрації сірководень викликає важкі отруєння, причому небезпека зростає через те, що після легкого отруєння запах сірководню перестає відчуватися. Отруйна дія сірководню пояснюється його здатністю взаємодіяти з гемоглобіном крові. В склад гемоглобіну входить залізо, яке з сірководнем утворює сульфід заліза FeS і колір крові внаслідок цього змінюється до чорно-зеленого. Вдихання сірководню, що виділився з води в повітря, може привести до погіршення пам'яті, катару верхніх дихальних шляхів, бронхіту, фурункульозу та кон'юнктивіту. Присутність у повітрі 0,8 мг/л сірководню може стати причиною отруєння з фатальним наслідком

Допустима концентрація сірководню згідно з вимогами європейського стандарту показників якості води складає 0,05мг/л.

3.3.2. Дія на шкіру. У працюючих з розчинами Na_2S та вапняним молоком спостерігається утворення тріщин на шкірі рук, її почервоніння, утворення дрібних язв зі сторони суглобів і в міжпальцевих складках. Суглоби набрякають і запалюються. Часто спостерігаються й важчі "опіки" різних частин тіла. Особливо небезпечне попадання краплин розчину Na_2S в очі. У працівників, які мають справу з зольною рідиною, сульфідними розчинами, які використовуються у технології обробки шкіри, може бути ймовірність руйнування нігтів на руках. Для попередження пошкоджень шкіри рук необхідно періодично мити їх слабким розчином оцтової кислоти і змащувати нейтральною маззю.

3.4. Оцінка стратегії уникнення екологічної загрози від забруднення навколишнього середовища розчинами сульфідів натрію та продуктами їх розкладу

Як було показано вище, лужний хемосорбційний спосіб очищення газів від сірководню є ефективним методом, який дозволяє, за відповідної організації

процесу, досягти практично 100% ступеня очищення. Окрім того, за присутності в газовій фазі меркаптанів, що характерно для сірководневого синтез-газу, вони також успішно уловлюються розчином гідроксиду натрію. Значним недоліком цього методу залишається відсутність стратегії утилізації відпрацьованих сірколужних (сульфідних) стоків. Розробленню та апробації цієї стратегії присвячена ця дисертаційна робота.

Сульфідні стоки в залежності від їх сконцентрованості раціонально утилізувати такими методами:

1. Реалізацією обмінної реакції, в результаті якої утворюються нерозчинні сульфіди, які пізніше осаджуються в полі гравітаційних або відцентрових сил.

Метод доцільно застосовувати для низькоконцентрованих стоків. Як осаджувач раціонально використовувати сульфати міді чи заліза. В результаті, в розчині залишається сульфат натрію, вміст якого допускається в стоках у значних концентраціях. Утворені осади сульфідів заліза чи міді виводяться із процесу і можуть бути використані, як ефективні фунгіциди в сільському господарстві;

2. Застосуванням розчину сульфідів натрію для виробництва розчинів полісульфідів натрію, який використовують у різних галузях промисловості та сільського господарства.

Суттю методу є донасичення сульфідів натрію сіркою до утворення сполуки Na_2S_n , де ступінь полісульфідності n коливається в границях $n = (4 \div 5)$. Як сірковмісні реагенти можуть виступати сірка або сірковмісні відходи (сірка, що забруднена в процесі виробництва, транспортування і складування чи відходи, які містять, окрім сірки, інертну складову). Для цього методу утилізації раціонально використовувати висококонцентровані за сульфідом натрію відходи, оскільки в іншому випадку для отримання кондиційного продукту необхідно добавляти в систему додаткову кількість гідроксиду натрію.

3. Кислотним розкладом розчину сульфідів натрію із отриманням тонкодисперсної сірки, яка є цінним продуктом для хімічної промисловості та сільського господарства (як фунгіцид).

Сірководень, який також виділяється у процесі кислотного розчину, уловлюється розчином гідроксиду натрію до утворення розчину сульфідів натрію, який, у свою чергу, також потрапляє на стадію кислотного розчину. Необхідною умовою для реалізації процесу є відсутність в розчині сульфідів натрію, який поступає на стадію кислотного розкладу, інших домішок, які б погіршували якість тонкодисперсної сірки.

Усі з перелічених методів можуть з успіхом використовуватися для утилізації рідких відходів лужного хемосорбційного методу очищення газів від сірководню. Вибір конкретного методу для утилізації сірколужних стоків залежить від потреби регіону, де розташована установка з утилізації цих стоків, у продуктах, які отримують в результаті реалізації процесу.

3.5. Висновки до 3 розділу

В результаті проведеного моніторингу встановлено, що забруднення навколишнього природного середовища України сульфідами спостерігається у містах України, які знаходяться, переважно, в Донецько–Придніпровському промисловому регіоні. Це пов'язано з антропогенною діяльністю - розміщенням у цих регіонах виробництв, які внаслідок спалювання сірковмісного палива, чи реалізації фізико-хімічних процесів, у зв'язку із переробкою сірковмісної сировини та виділенням у повітря сірководню, забруднюють сірковмісними сполуками гідросферу.

На основі аналізу літературних даних встановлено, що вплив на навколишнє природне середовище і людину сульфідів та продукту їх розкладу – сірководню значний і небезпечний, що потребує прийняття обов'язкових заходів для уникнення екологічної небезпеки від цього забруднювача.

На основі аналізу описаних вище досліджень розроблена стратегія уникнення екологічної небезпеки від забруднення навколишнього середовища сульфідами, яка в залежності від концентрації сульфідів у розчині та потреби в продуктах утилізації може реалізуватись такими методами:

- шляхом обробки сульфідних розчинів сульфатами міді та заліза з отриманням нерозчинних сульфідів, які виводяться із розчину та можуть використовуватись як ефективні фунгіциди;
- шляхом використання їх як сировини для виробництва полісульфідів – продукту, який знаходить широке використання у різних областях промисловості та сільського господарства;
- шляхом кислотного розкладу розчину сульфиду натрію із отриманням тонкодисперсної сірки, яка є цінним продуктом для хімічної промисловості та сільського господарства як фунгіцид.

РОЗДІЛ 4

УТИЛІЗАЦІЯ РОЗЧИНІВ СУЛЬФІДУ НАТРІЮ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

Одним із ефективних методів утилізації сірколужних відходів, які утворюються в процесі очищення газів від сірководню, є використання їх для виробництва полісульфідів – продукту, який широко застосовується у різних галузях промисловості. Іншою сировиною може бути грудкова сірка або сірчані відходи, що особливо актуально у зв'язку зі значною вартістю сірки. У першому випадку процес утворення полісульфідів проходить шляхом розчинення сірки сірколужними відходами (розчином сульфїду натрію), у другому – шляхом екстрагування сірки сульфїдом натрію із сірчанних відходів. Розглянуті детально процесні та технологічні аспекти обох вказаних вище способів утилізації відходів, що утворюються в процесі очищення газів від сірководню.

4.1. Виробництво полісульфідів натрію шляхом розчинення сірки у розчині сульфїду натрію

4.1.1. Математична модель процесу. Процес розчинення сірки сульфїдом натрію описується рівнянням (4.1):



Для розробки математичної моделі процесу умовно приймемо, що частинки мають кулеподібну форму. Таке допущення згідно класифікації Ликова справедливе для випадку, коли частинки у трьох взаємно перпендикулярних площинах близькі за розмірами.

Оскільки один з реагентів, а саме сірка, знаходиться в надлишку, припускаємо, що реакція описується кінетичним рівнянням 1-го порядку. В цьому випадку зміна кількості прореагованої речовини в одиниці об'єму (1 м^3) визначається рівнянням (4.2):

$$-\frac{dM}{d\tau} = kSFC \quad (4.2)$$

де M – маса сірки, що розчиняється на момент часу τ , кг,

k – константа швидкості хімічної реакції, м/с.

F – сумарна поверхня розчинення, м²,

S – стехіометричний коефіцієнт,

C – концентрація ненасиченого сульфїду натрію на момент часу τ , кг/м³.

Максимальна ступінь насичення сульфїду натрію за вмістом іонів сірки складає 4-5 (в залежності від фізико-хімічних умов стану речовини) [40].

Кількість прореагованої речовини можна визначити, також, із рівняння матеріального балансу (4.3):

$$(M_n - M) = SV(C_n - C) \quad (4.3),$$

де M_n та C_n – відповідно, початкова маса завантаженої сірки (кг) та початкове значення концентрації ненасиченого сульфїду (кг/м³),

V – об'єм розчину, м³.

Вводимо безрозмірний параметр φ та позначимо:

$$\varphi = \frac{r}{r_n}; \quad \frac{M_n}{SV} = A; \quad \frac{C_n}{A} - 1 = B^3 \quad (4.4),$$

де r_n та r – значення початкового радіусу частинки сірки, яка розчиняється, та радіусу цієї частинки на момент часу τ , м.

З урахуванням рівностей (4.3) та (4.4), рівняння (4.2) приводиться до вигляду:

$$\Phi(1/B) - \Phi(x) = \frac{kFAB^2S\tau}{3M_n} \quad (4.5),$$

де

$$x = \frac{\varphi}{B}; \quad \Phi(x) = -\frac{1}{6} \ln \frac{(1+x)^2}{(1-x+x^2)} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2x-1}{\sqrt{3}} \quad (4.6).$$

4.1.2. Перевірка адекватності моделі та дослідження кінетики процесу. У відповідності з рівнянням (4.5), між величинами $\Phi(x)$ та τ повинна існувати лінійна

залежність. Для перевірки цього припущення, досліджували кінетичні закономірності процесу утворення полісульфідів згідно методики, описаної в п.п. 2.2.1 та 2.2.2 дисертаційної роботи.

Результати аналізу залежності концентрації розчиненої в розчині сірки від часу представлені на рис.4.1.

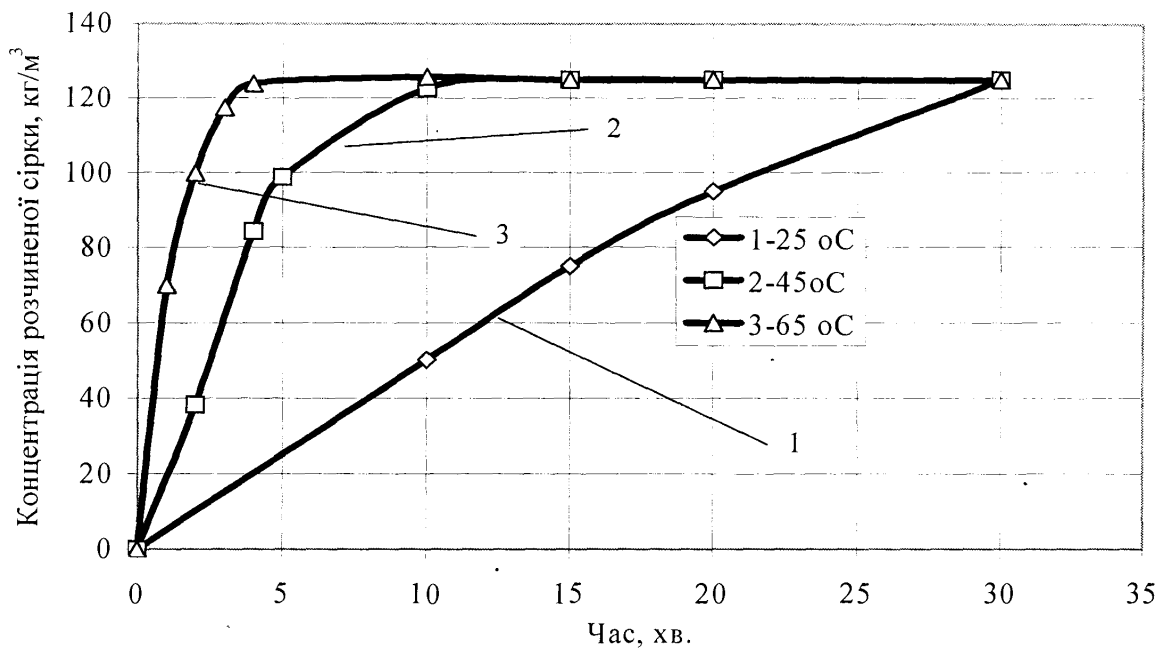


Рис.4.1. Кінетичні криві розчинення сірки відпрацьованим розчином сульфідного відходу, який утворюється в процесі очищення газів від сірководню

Для перевірки рівняння (4.5) на адекватність реальному процесу будували залежність $\Phi(x) = f(\tau)$. Вид залежності показаний на рис.4.2.

Як видно із рис.4.2, між $\Phi(x)$ та τ дійсно існує лінійна залежність, що дає можливість розрахувати значення констант швидкості хімічних реакцій k за різних температур:

- для температури 25°C $k = 1,497 \cdot 10^{-4}$ м/с;
- для температури 45°C $k = 3,306 \cdot 10^{-4}$ м/с;
- для температури 65°C $k = 10,071 \cdot 10^{-4}$ м/с.

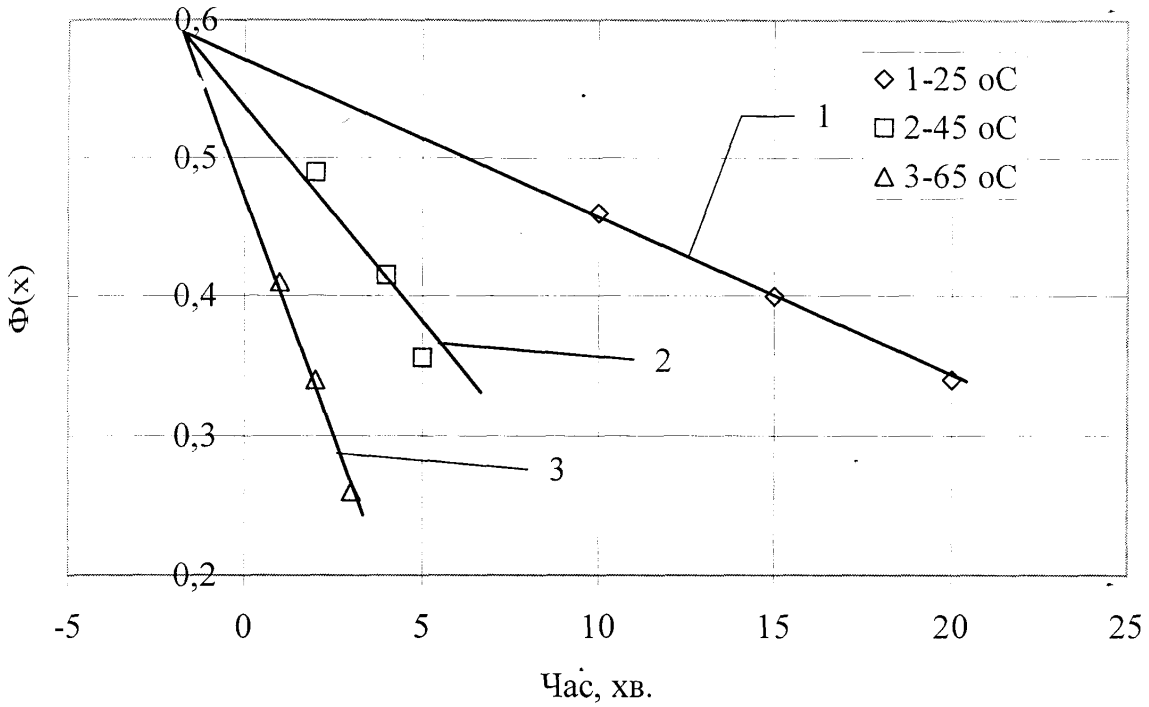


Рис.4.2. Залежність безрозмірного параметру $\Phi(x)$ від часу

Залежність розрахованих кінетичних коефіцієнтів від температури представлена на рис.4.3.

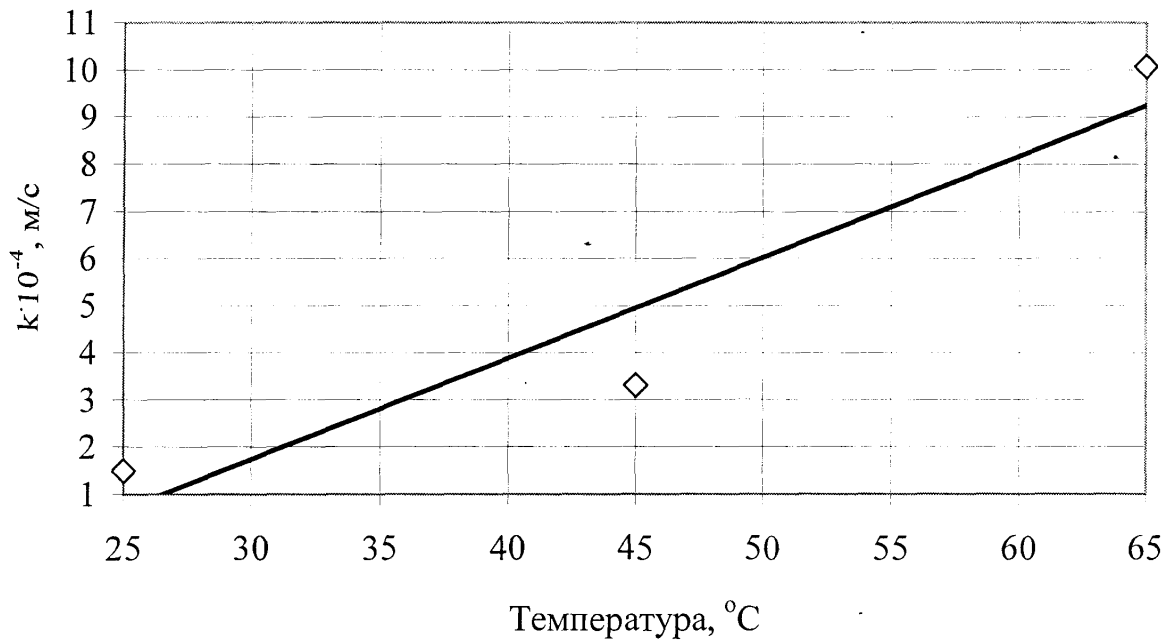


Рис.4.3. Залежність констант швидкості хімічних реакцій k від температури

Як видно із рис.4.3, залежність $k = f(t)$ в досліджуваному інтервалі температур можна описати лінійним трендом. З допомогою програми Excel така залежність побудована (рис.4.3.), коефіцієнт кореляції залежності складає $R^2 = 0,8998$.

Представляє інтерес залежність зміни концентрації сульфідної, полісульфідної та тіосульфатної сірки в розчині. Динаміка зміни концентрації цих форм сірки в розчині представлена на рис.4.4.

Викликає необхідність пояснення факту перетину прямих залежностей $\Phi(x) = f(\tau)$ в точці $\tau = -1,2$ хвилини, що, в принципі, суперечить фізичному змісту процесу. Очевидно, це може бути пояснено тим, що протікання процесу очищення сірколужних стоків розчином гідроксиду натрію супроводжується зв'язуванням невеликої частини сірки у вищі полісульфідні форми. Відповідно, залишається вільним деяка кількість гідроксиду натрію. Це підтверджується даними хімічних аналізів розчину, одержаного після процесу очищення сірколужних стоків, що фіксують наявність невеликої кількості полісульфідної сірки (до 2 кг/м^3 , рис.4.4.).

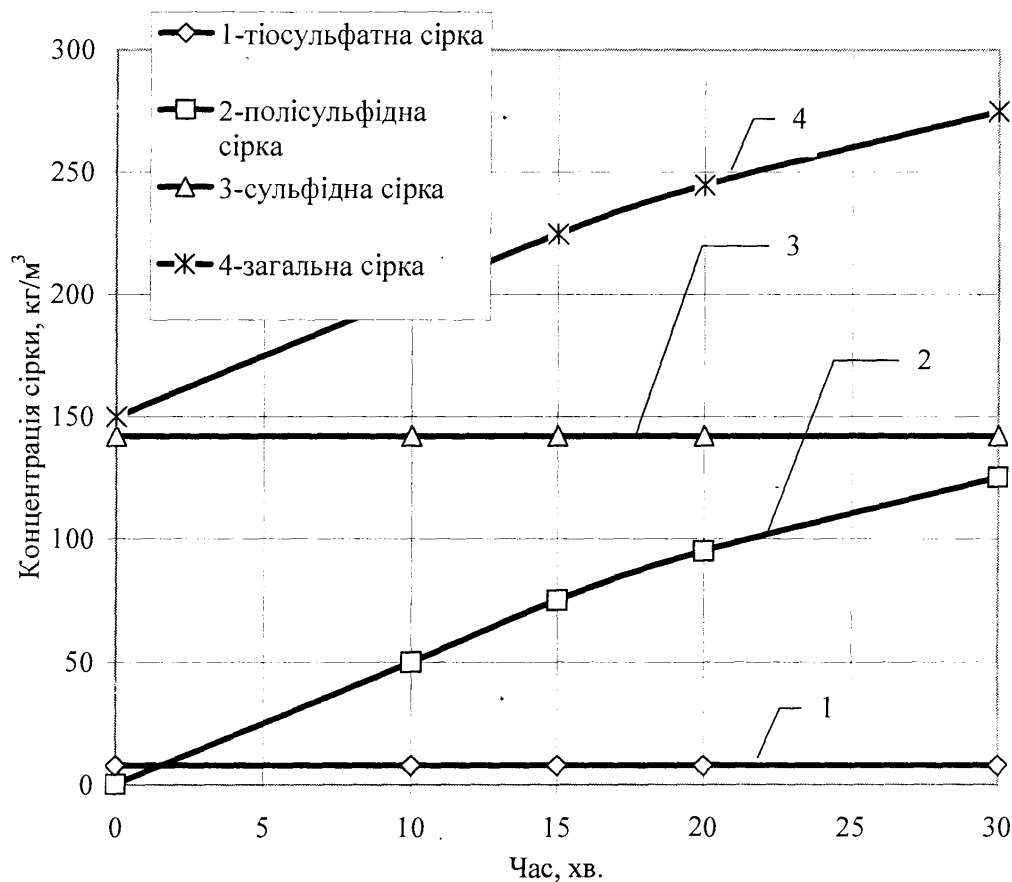


Рис.4.4. Динаміка зміни концентрації різних форм сірки в розчині ($t=25^\circ\text{C}$)

Як видно з рис.4.4, концентрація сульфідної та тіосульфатної сірки залишаються постійними протягом усього процесу, вміст деякої кількості полісульфідної сірки пояснено вище. Розчинення сірки проводили сульфідом натрію. За рахунок збільшення вмісту полісульфідної сірки збільшується вміст загальної сірки в розчині.

4.2. Виробництво полісульфідів натрію шляхом екстрагування сірки із сірковмісних відходів розчином сульфиду натрію

У зв'язку з тенденцією зростання вартості сірки, перспективним є використання замість сірки, для отримання полісульфідів, сірковмісної сировини (сірчаних руд, сірковмісних відходів транспортування та зберігання сірки). Сірчані руди у великих об'ємах залягають у межах Язівського та Подорожнянського родовищ сірчаних руд, сірковмісні відходи транспортування та зберігання сірки накопичуються у значних кількостях на складах та площадках перевантаження сірки.

У цьому випадку реалізується процес екстрагування, в результаті якого в розчин переходять продукти хімічної реакції сульфиду натрію та сірки, яка знаходиться в порах інертного скелету. Нами проводились дослідження, метою яких було встановлення можливості використання, як джерела сірки, бідної тонкорозсіяної руди Подорожнянського родовища та відходів зберігання сірки Костянтинівського хімічного заводу, згідно методики, детально описаної в розділі 2.

Результати аналізів у вигляді залежності концентрації розчиненої сірки від часу реалізації процесу представлені на рис.4.5 (екстрагування сірки із сірчаної руди) та рис.4.6 (екстрагування сірки із відходів зберігання сірки).

Нами було прийняте допущення, що процес вилуговування сірки із сірчаних руд, які характеризуються розвинутою мікропористістю та капілярністю, реалізується за внутрішньо-дифузійним механізмом, тоді як процес вилуговування сірки із відходів транспортування і зберігання, які представляють собою механічну суміш сірки із забруднювачем, імовірно відбувається за описаним вище механізмом

розчинення, ускладненим екрануванням поверхні розчинення нерозчинними домішками (розділ 4.1.).

4.2.1. Дослідження екстрагування сірки з бідної сірчаної руди. Процес екстрагування, швидкість якого, ймовірно, лімітується внутрішньою дифузією, може бути описаний рівнянням [148]:

$$\tau = \frac{\rho R^2 \Phi(\varphi)}{CD} \quad (4.7),$$

де

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{6} - \frac{\varphi^2}{2} - \frac{\varphi^3}{3} \quad (4.8),$$

φ - безрозмірний радіус області частинки, зайнятою сіркою (в процесі вилугування сірки із частинки руди, з часом частина порового скелету руди звільняється від сірки і область частинки, в якій присутня сірка, звужується до центру частинки.

$$\varphi = \frac{R_s}{R}, \quad (4.9)$$

де R_s - радіус області частинки, зайнятою сіркою, м;

на момент часу $t=0$ $R=R_s$, $\varphi=1$;

на момент закінчення процесу (вилугування із частинки всієї сірки) $R_s=0$, $\varphi=0$;

ρ - густина речовини, яка екстрагується (у нашому випадку сірка) в об'ємі частинки, з якої проходить екстрагування, кг/м^3 ;

R – радіус частинки, 1 мм;

C – концентрація екстрагенту, кг/м^3 ;

τ - біжуче значення часу, с,

D - коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$.

Як видно із рівняння 4.7, між τ та функцією безрозмірного радіусу $\Phi(\varphi)$ повинна існувати лінійна залежність. Для перевірки цього положення проводили експерименти за методикою, детально описаною у розділі 2.

Результати досліджень екстрагування сірки із бідної тонкорозсіяної руди Подорожнянського родовища представлені на рис.4.5.

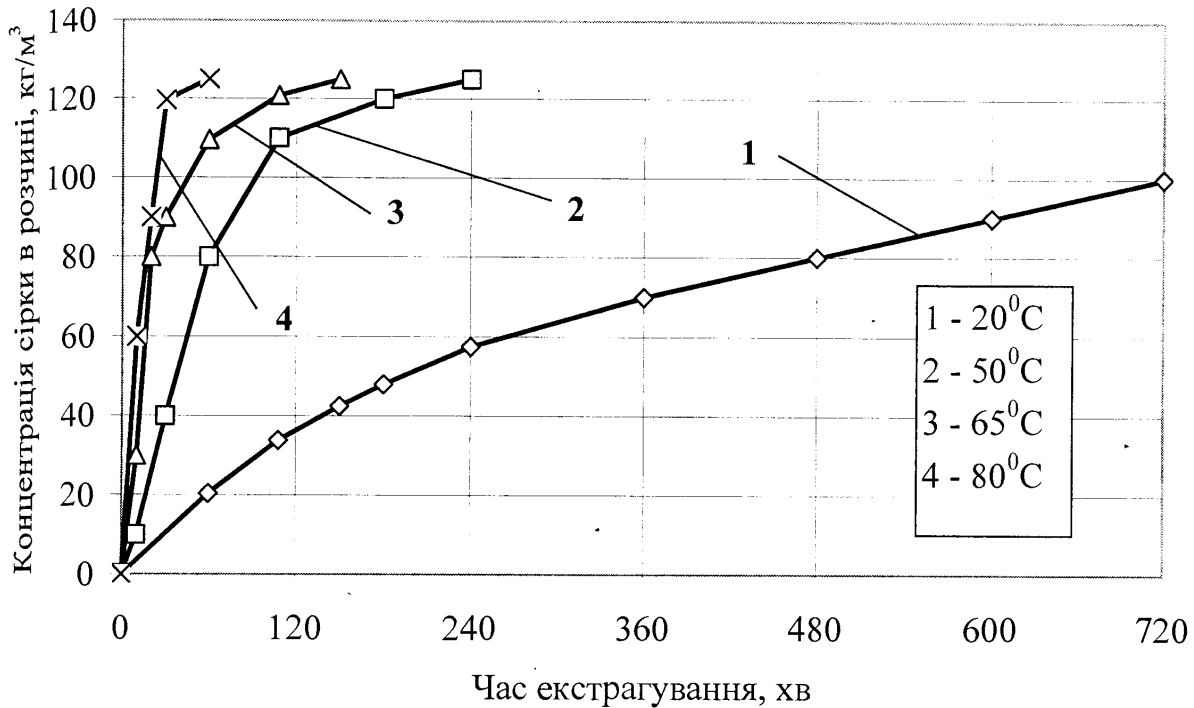


Рис.4.5. Кінетика екстрагування сірки із бідної сірчаної руди

Результати експериментальних досліджень кінетики екстрагування сірки із відходів зберігання сірки, які представлені на рис.4.5, використовували для перевірки допущення про внутрішньодифузійний механізм процесу екстрагування. Для цього будували залежність між τ та функцією безрозмірного радіусу $\Phi(\varphi)$. Вид цієї залежності представлений на рис.4.6.

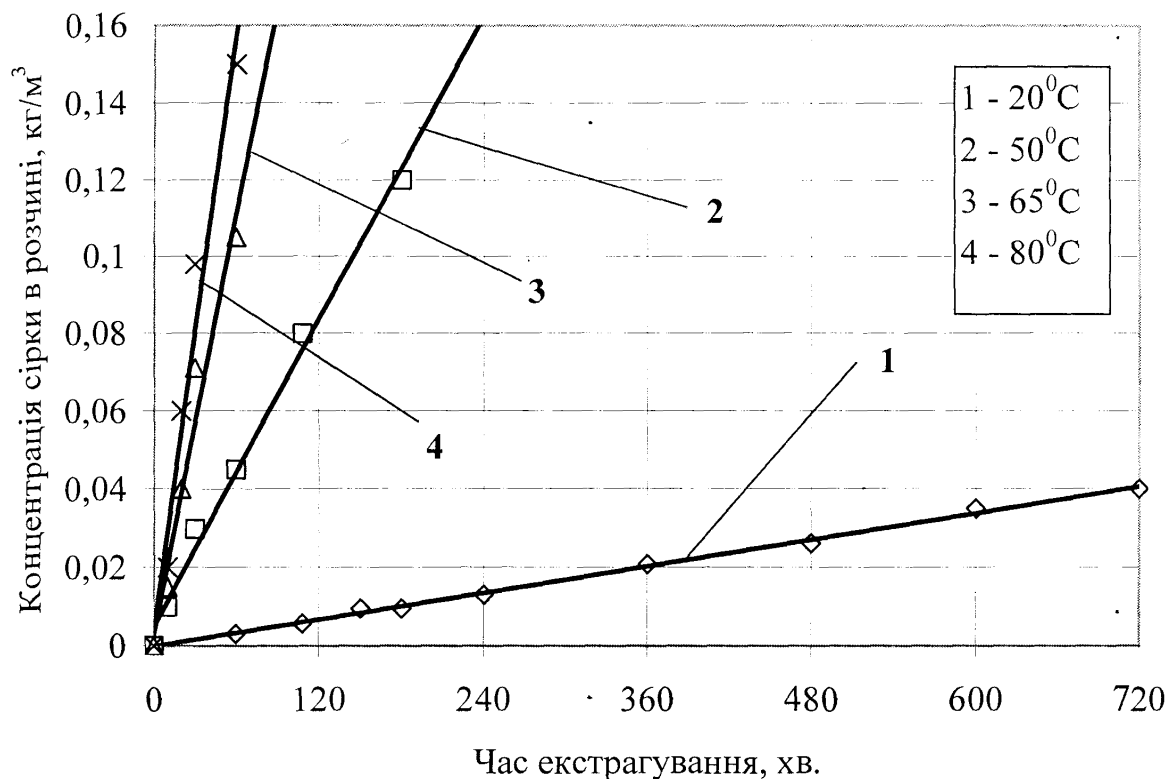


Рис.4.6. Зміна функції безрозмірного радіусу $\Phi(\varphi)$ в часі для екстрагування сірки із бідної сірчаної руди

З рис.4.6 видно, що як і впливає із формули 4.7., між τ та $\Phi(\varphi)$ існує лінійна залежність. Ступінь лінеаризації цієї залежності перевірялася із використанням програми Excel. Для всіх досліджуваних температур коефіцієнт кореляції лінеаризацій не перевищував значення $R^2 = 0,9612$, що підтверджує значимість лінеаризацій, а отже і прийняте апіорі допущення про внутрішньодифузійний характер процесу. Цей факт також дає можливість визначити, використовуючи побудовані кореляції, значення коефіцієнту дифузії процесу для різних температур, використовуючи дані рис. 4.7, а також рівняння (4.7).

Значення визначених таким чином коефіцієнтів дифузії склали:

- для температури 20°C, $D = 0,3268 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$;
- для температури 50°C, $D = 2,672 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$;
- для температури 65°C, $D = 6,889 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$;
- для температури 80°C, $D = 16,78 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Залежність коефіцієнта дифузії від температури представлена на рис.4.7.

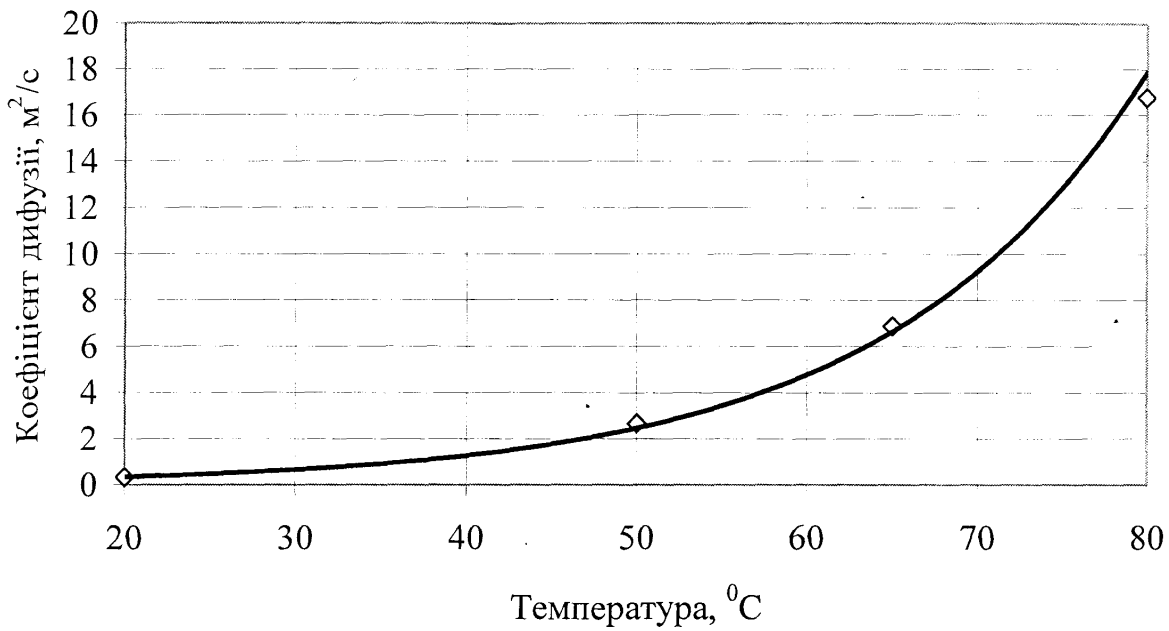


Рис.4.7. Залежність коефіцієнту дифузії від температури в процесі екстрагування сірки із бідної сірчаної руди

Згідно з теоретичними даними, залежність коефіцієнту дифузії від температури носить експоненціальний характер. Тому розраховані нами коефіцієнти дифузії з допомогою програми Excel апроксимовані експоненціальною залежністю (рівняння (4.10)).

$$D = 0,0916 \exp(0,0659t) \quad (4.10)$$

Встановлені значення коефіцієнтів дифузії можуть бути використані для технологічних розрахунків реальних процесів.

4.2.2. Дослідження екстрагування сірки із відходів транспортування та зберігання сірки. Нами висунуте допущення, що екстрагування сірки із відходів транспортування та зберігання повинно проходити за подібним механізмом. Це пов'язано з тим, що відходи транспортування та зберігання є механічною сумішшю сірки з інертним матеріалом, тому взаємодія таких частинок із розчином сульфиду натрію відповідає розчиненню, ускладненому екрануванням певної частини поверхні масообміну інертним матеріалом, причому у міру розчинення сірки і

“відвалювання” інертного матеріалу від частинки, загальна поверхня масообміну змінюється. Згідно методики, детально описаної у 2 розділі, проводились експерименти щодо екстрагування сірки із відходів транспортування та зберігання сірки сірко лужними стоками, результати яких відображені на рис. 4.8.

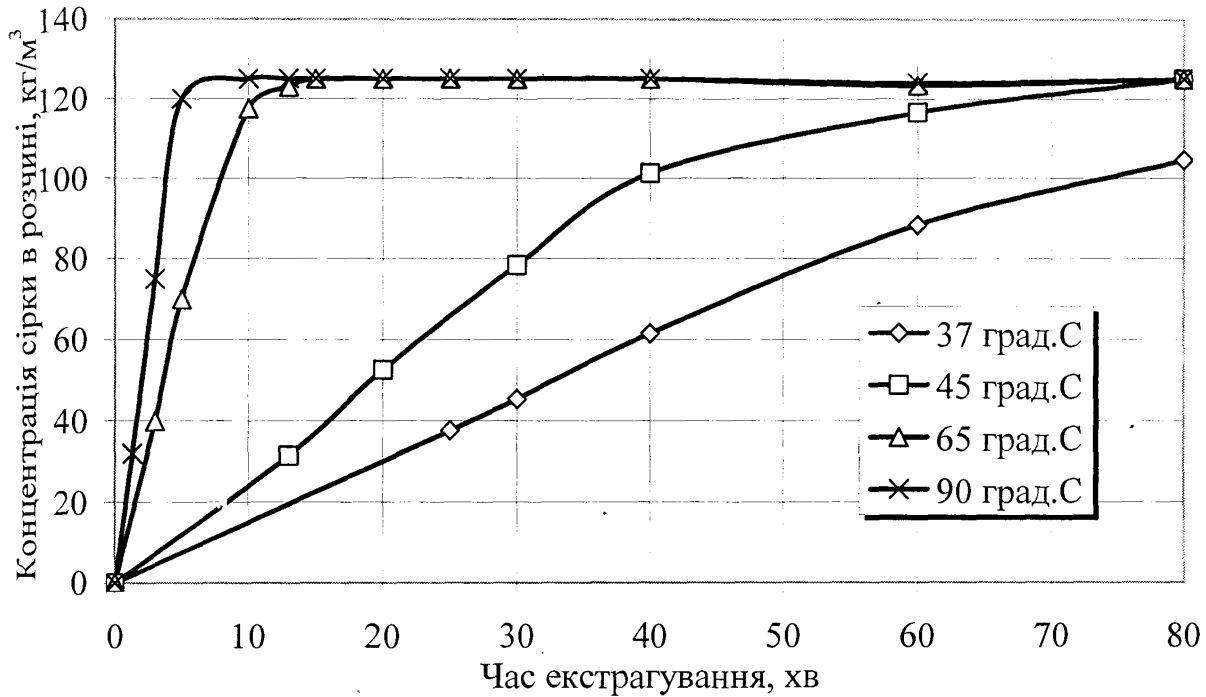


Рис.4.8. Кінетика екстрагування сірки із відходів зберігання сірки

Експериментальні дані (рис.4.8) перетворювались у відповідності з рівняннями (4.5)–(4.6). Результати цих перетворень у вигляді залежності $\Phi(x) = f(\tau)$ представлені на рис. 4.9. Як видно із даних, приведених на рис.4.9, між $\Phi(x)$ та $f(\tau)$ дійсно існує лінійна залежність. Мінімальне значення коефіцієнту кореляції для побудованих залежностей складає 0,9322, що підтверджує допущення про механізм процесу, аналогічний процесові розчинення сірки і дозволяє визначити константи реакції, значення яких приведені в таблиці 4.1.

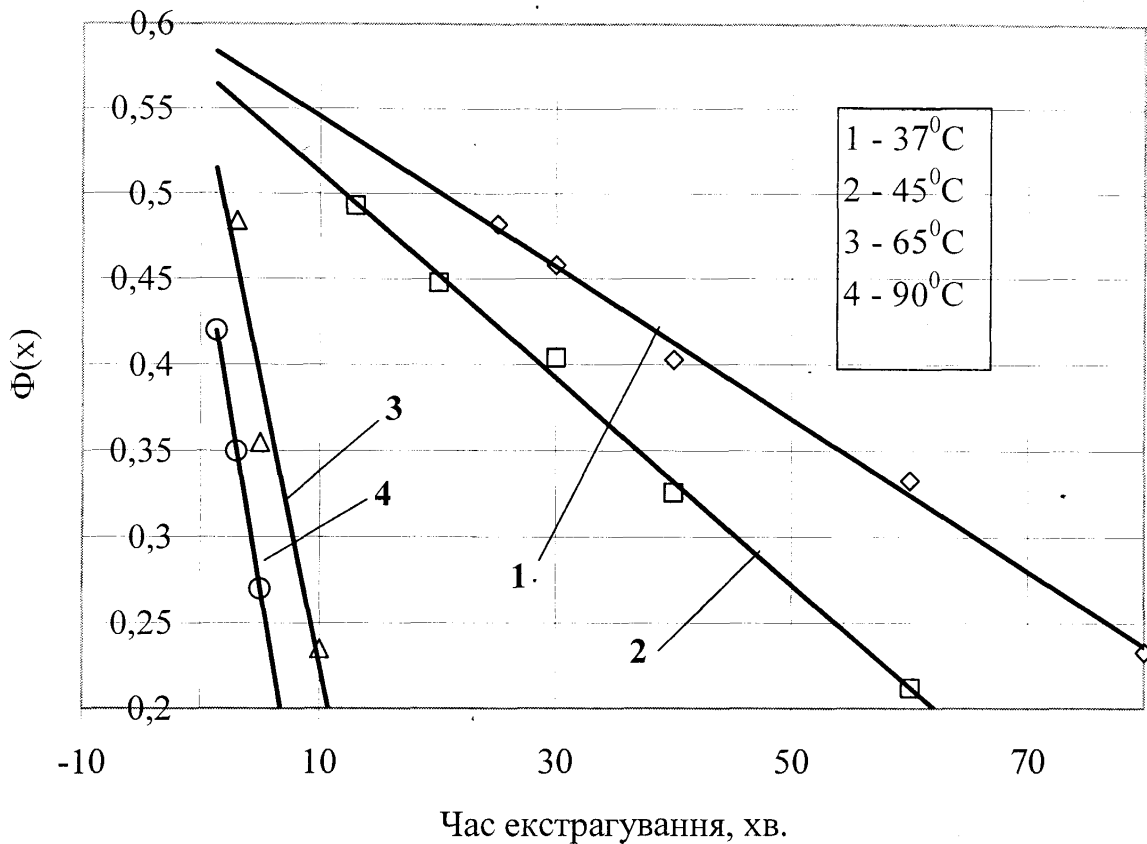


Рис.4.9. Залежність $\Phi(x) = f(\tau)$ для екстрагування сірки із відходів зберігання сірки

Таблиця 4.1.

Кінетичні та статистичні параметри апроксимації даних рис.4.9.

Температура, °С	Константа реакції, м ² /с	Коефіцієнт детермінації
37	$0,73 \cdot 10^{-4}$	0,9954
45	$1 \cdot 10^{-4}$	0,996
65	$5,55 \cdot 10^{-4}$	0,9322
90	$6,75 \cdot 10^{-4}$	0,9999

Дані, приведені в таблиці 4.1. показують, що значення констант реакції розчинення сірки відпрацьованим розчином сульфідного відходу, при очищенні газів від сірководню, дещо нижчі від встановлених раніше для випадку використання у якості сировини грудкової сірки, хоча і достатньо близькі. Це ще раз підтверджує коректність проведених досліджень. Менші ж значення констант

реакції, мабуть, можна пояснити впливом на експеримент та обчислення його результатів екрануючих частинок, які сповільнюють процес розчинення. Тому, у цьому випадку, визначені параметри не є константами реакції, а комплексними коефіцієнтами, які враховують сповільнення розчинення сірковмісних відходів, внаслідок екранування частини їх поверхні інертними частинками.

4.3. Принципові технологічні схеми виробництва полісульфідів натрію у випадку застосування розчину сульфідів натрію як сировини

У відповідності з даними дослідження, для утилізації відпрацьованих сірколужних стоків шляхом виробництва розчинів полісульфідів натрію, були запропоновані дві технологічні схеми, описані нижче:

1. Технологічна схема виробництва полісульфідів натрію методом розчинення сірки у розчині сульфідів натрію.
2. Технологічна схема виробництва полісульфідів натрію шляхом екстрагування сірки із сірковмісних відходів розчином сульфідів натрію.

4.3.1. Принципова технологічна схема виробництва полісульфідів натрію шляхом розчинення сірки у розчині сульфідів натрію. Принципова технологічна схема такого варіанту утилізації відпрацьованих стоків очищення сірковмісних газів від сірководню представлена на рис. 4.10.

У відповідності з технологічною схемою, відходи очищення газів, які зберігаються в ємності-сховищі 6, насосом 7 подаються в мірник 8. Із мірника 8 певна порція відходів насосом 9 подається в реактор з мішалкою 5.

У випадку необхідності отримати більш концентрований розчин полісульфідів натрію, в реактор додатково подається розчин гідроксиду натрію. Для цього із ємності-сховища 1 розчин гідроксиду натрію насосом 2 подається в мірник 3. Після створення в мірнику певної порції гідроксиду натрію, насосом 2 він подається в основний реакційний апарат – реактор з мішалкою 5.

В реактор з мішалкою 5 завантажуються також грудкова сірка, яка подається із бункера 13 шнековим дозатором 14.

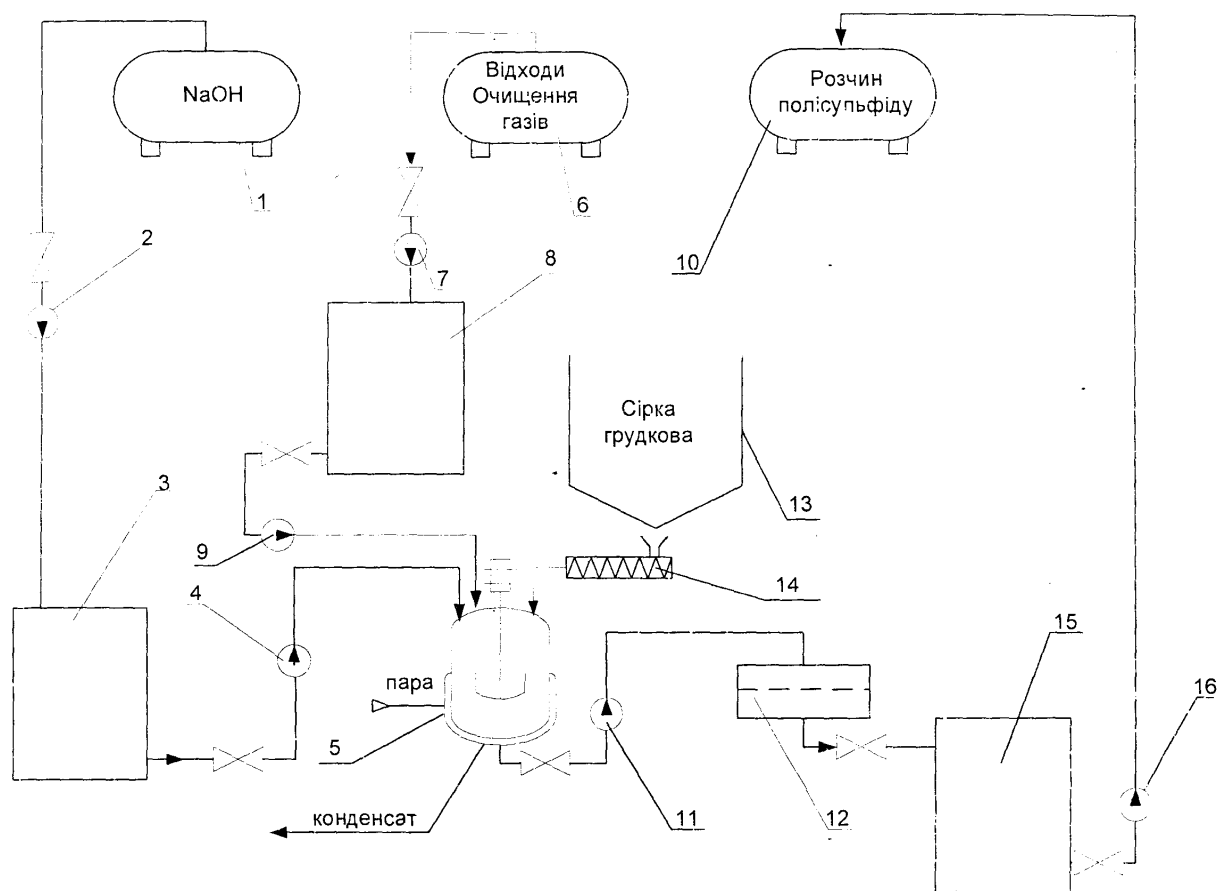


Рис.4.10. Принципова технологічна схема виробництва полісульфідів натрію шляхом розчинення сірки у розчині сульфідів натрію: 1 – ємність-збірник гідроксиду натрію; 2, 4, 7, 9, 11, 16 – насоси; 3, 8 – мірники; 5 – реактор; 6 – ємність – збірник сірколужних стоків; 10 – ємність-склад розчину полісульфідів; 12 – фільтр; 13 – бункер грудкової сірки; 14 – дозатор грудкової сірки; 15 – ємність-збірник розчину полісульфідів

У реакторі 5 проходить синтез полісульфідів натрію за описаним вище механізмом. Після закінчення реакції та отримання кондиційного розчину, готовий розчин полісульфідів натрію із реактора 5 насосом 11 закачується в ємність 15 через фільтр 12, де проходить відділення від розчину нерозчинних включень. Пізніше із ємності 15 готовий розчин полісульфідів натрію насосом 16 подається в ємність-сховище 10, звідки за потреби, відвантажується споживачам або направляється на переробку для отримання колоїдної сірки та тіосульфату натрію.

4.3.2. Принципова технологічна схема виробництва полісульфідів натрію шляхом екстрагування сірки із сірковмісних відходів розчином сульфїду натрію. На рис.4.11. представлена принципова технологічна схема утилізації сірколужних стоків, відходів очищення газів від сірководню, шляхом виробництва полісульфідних розчинів із використанням сірковмісних відходів як джерела сірки.

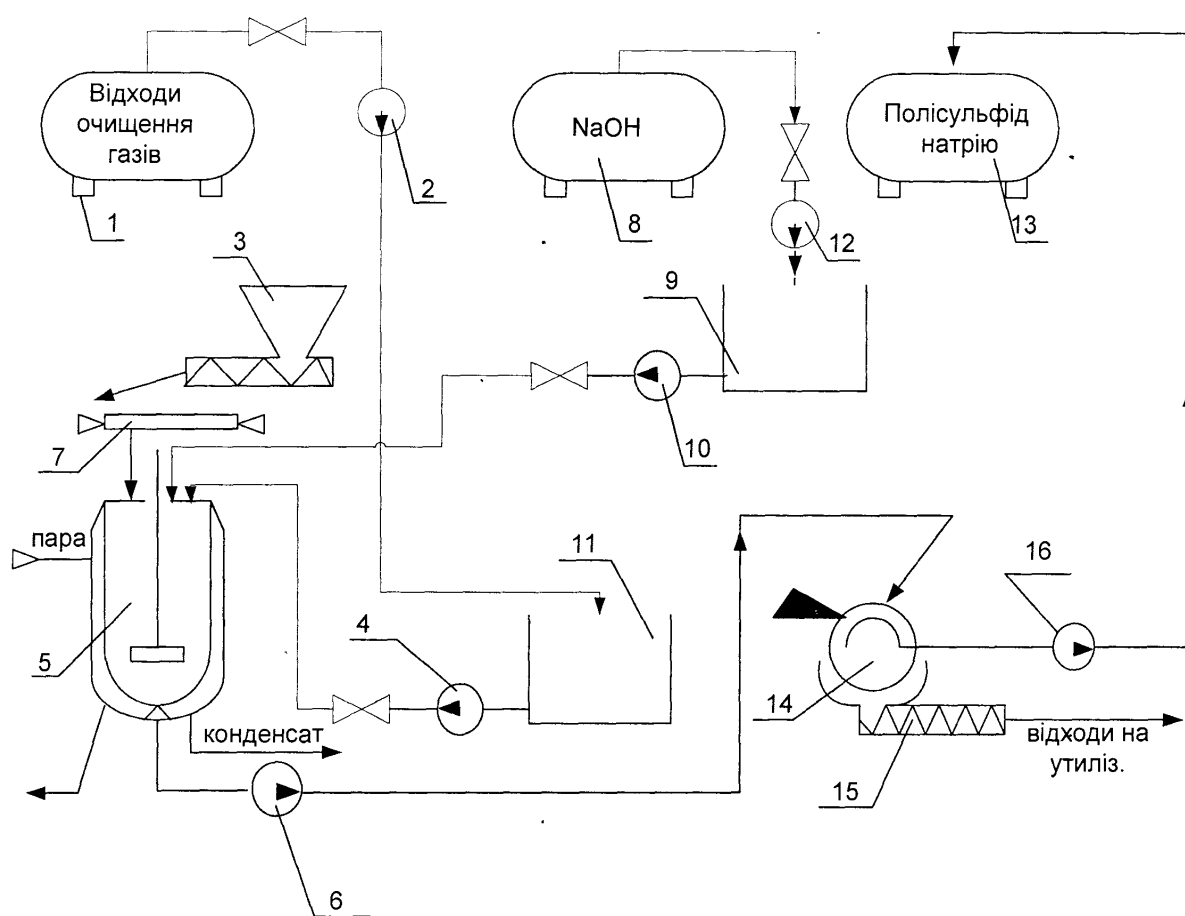


Рис.4.11. Принципова технологічна схема виробництва полісульфідів натрію шляхом екстрагування сірки розчином сульфїду натрію із сірковмісних відходів: 1 – ємність-збірник сірколужних стоків; 2, 4, 6, 10, 12, 16 – насос; 3 – шнековий живильник сірковмісних відходів; 5 – реактор; 7 – дозатор; 8 – збірник гідроксиду натрію; 9, 11 – мірники; 13 – збірник розчину полісульфїду натрію; 14 – барабанний фільтр; 15 – шнековий транспортер

У відповідності з технологічною схемою, як і в попередньому випадку, в реактор 5 подаються відходи очищення газів від сірководню (із ємності-сховища 1 насосом 2 у мірник 11, потім насосом 4 в апарат з мішалкою 5).

За необхідності отримання концентрованих розчинів полісульфіду натрію, в реактор з мішалкою 5 подається концентрований розчин гідроксиду натрію (із ємності-сховища 8 насосом 12 в мірник 9, пізніше насосом 10 в апарат з мішалкою 5).

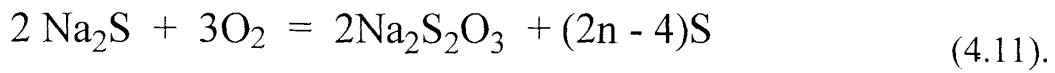
Сірковмісні відходи в реактор 5 подаються із бункеру 3 шнековим транспортером через ваговий дозатор 7. Після формування порції сірковмісних відходів необхідної маси, вони поступають безпосередньо в реактор з мішалкою 5.

Після проведення в реакторі з мішалкою вилуговування сірки і утворення полісульфіду натрію, отримана пульпа насосом 6 поступає на барабанний фільтр 14, де проходить фільтрування пульпи і відділення від неї нерозчинного осаду. Виділений осад поступає на утилізацію. Він може використовуватися, як наповнювач, для виробництва сіркобетонів або сіркоасфальтів. Готовий розчин полісульфіду натрію насосом 16 подається в ємність-цистерну 13, звідки, у міру потреби, проходить його відвантаження споживачам.

4.4. Утилізація розчинів сульфідів натрію шляхом застосування їх як сировини у виробництві тіосульфату натрію та колоїдної сірки

Тіосульфат натрію та колоїдна сірка є цінними продуктами, потреба в яких для економіки України задоволена далеко не повністю. Тому на даний час у стадії розробки знаходиться ряд технологій одержання цих продуктів. У випадку використання технології окиснення полісульфідних розчинів киснем повітря, можливе одержання обох вказаних вище продуктів. Разом з тим, використання технології окиснення полісульфідних розчинів киснем повітря дозволяє отримати ці продукти за мінімальних енергетичних затрат і без додаткових реагентів.

Процес окиснення полісульфіду киснем може бути описаний реакцією:



Окиснення полісульфідних розчинів киснем повітря має ряд переваг у порівнянні з «реагентним» окисненням. В останньому випадку, у процесі окиснення виділяється значна кількість сірководню, а великі витрати окиснювача погіршують економічні показники процесу.

Принципово можливо окиснювати повітрям як сірколужні відходи, склад яких наведено в табл. 2.1., так і полісульфідні розчини, які отримують в результаті розчинення сірки в цих відходах. Другий випадок є економічно перспективнішим, оскільки у процесі окиснення полісульфідних розчинів отримуємо значно більшу кількість колоїдної сірки. Тому, надалі, утилізацію розчинів сульфиду натрію шляхом застосування їх у якості сировини у виробництві тіосульфату натрію та колоїдної сірки розглядаємо як двохстадійний процес:

1 стадія – виробництво розчину полісульфіду натрію;

2 стадія – окиснення цього розчину із отриманням колоїдної сірки та розчину тіосульфату натрію.

4.4.1. Експериментальні дослідження процесу окиснення розчину полісульфіду натрію. Для гнучкого регулювання виходу цільових продуктів – натрію тіосульфату та колоїдної сірки, в залежності від вимог споживачів, вивчався вміст цих продуктів в окисненому полісульфідному розчині, в залежності від рН середовища.

Для дослідження використовували полісульфідний розчин з масовою часткою тетрасульфату натрію 25%, тіосульфату натрію 7,6%. Сірка в розчині зв'язана моносульфідною, полісульфідною та тіосульфатною формами; загальна масова частка всіх форм сірки в розчині складає 21,7%. Із них: моносірки – 4,34%, полісірки – 14,32%, тіосірки – 3,04%.

Хімічний аналіз натрієвого полісульфідного розчину на вміст різних форм сірки виконували згідно методики, детально описаної в розділі 2.

Окиснення полісульфідного розчину проводили на лабораторній установці, яка також детально описана у 2 розділі дисертаційної роботи.

Розчин завантажували в реактор і при безперервному перемішуванні краплинами додавали розраховану кількість 36%-ної хлорної кислоти. Сірководень, який виділявся у процесі реакції, поглинали водним розчином гідроксиду натрію. Сірку, що виділялася, відфільтровували і зважували на лабораторній вазі.

Досліди проводили при кімнатній температурі. Дані досліджень наведені в табл.4.2.

Таблиця 4.2.

Масова частка форм сірки в розчині полісульфіду натрію для різних значеннях рН середовища

рН середовища	Масова частка форм сірки в розчині, %			Масова частка осадженої сірки, %
	Моносірка	Тіосірка	Полісірка	
14	4,34	3,04	14,32	0
9,45	3,47	3,04	10,63	3,69
8,55	2,17	3,04	1,74	12,58
7,50	1,04	3,04	Відс.	14,32
3,50	0,30	2,30	Відс.	15,05
2,00	Відс.	0,78	Відс.	16,26
1,00	Відс.	0,11	Відс.	16,30
0,50	Відс.	Відс.	Відс.	16,30

Із табл.4.2 видно, що при рН = 9,5...1,0 чітко помітний розпад полісульфід- та сульфід-іонів. У нейтральному середовищі вся полісульфідна сірка осаджується в розчині у вигляді дрібнодисперсних частинок. Моносульфідна сірка зв'язується в сірководень, який поглинається розчином гідроксиду натрію. Частина сірководню залишається у розчині і виділяється з нього тільки за рН < 3. Тіосульфат-іон є найбільш стійкою формою сірки і помітно окиснюється в розчині до колоїдної сірки лише за умови рН < 3,5.

Різниця суми проаналізованої сірки (моно-, тіо- та поліформ) від вмісту загальної сірки вказує на присутність у розчині інших сполук сірки. Встановлено, що ~ 5% тіосульфатної сірки окиснюється до сульфатної.

Виділену дрібнодисперсну сірку аналізували на гранулометричний склад та вміст у ній нерозчинних алотропів (табл.4.3).

Таблиця 4.3.

Основні якісні показники тонкодисперсної сірки

Показник	Гранулометричний склад, виділеної сірки при різних рН розчину		Сірка, що випускається у відповідності з ТУ 6-23-8-81 %
	рН 7,5	рН 1,0	
Вміст сірки різного гранскладу в готовому продукті, мкм.			
Розмір частинок до 5	10	20	Не менше 5
Розмір частинок 5-10	8,5	18	Не менше 7
Розмір частинок 10-20	30	37	Не менше 15
Розмір частинок 20-30	31,5	17	Не більше 40
Розмір частинок 30-40	20	8	Не більше 32,5
Розмір частинок >40	Відс.	Відс.	0,2...0,3
Масова частка нерозчинних алотропів сірки, %.	Відс.	Відс.	Не більше 0,25...0,65
Час розчинення 0,8 г сірки в 100 г хлоропрену при 25°, хв.	3,0...3,3	2,5	5,0...6,0

Для порівняння приведені показники якості розчинної тонкодисперсної сірки, що випускається у відповідності з ТУ 6-23-8-81 для використання у виробництві хлоропренових каучуків.

Аналіз приведених даних показує, що одержана в результаті розкладу полісульфідів у розчині, дрібнодисперсна сірка за якістю перевершує тонкодисперсну і може бути рекомендована у виробництві хлоропренових каучуків.

Нами запропоновано використовувати як основний апарат для процесу окиснення полісульфідних розчинів блок-імпелер промислової флотомашини, де досягається близька до ідеальної ступінь аерації окиснювального розчину.

Кінетику окиснення полісульфідних розчинів досліджували з використанням лабораторної флотомашини за такою методикою. У камеру флотомашини заливали розбавлений розчин полісульфіду натрію, вмикали імпелерну мішалку та відкривали подачу повітря для окиснення, витрату якого контролювали і вимірювали. Окиснення проводили, змінюючи витрату повітря та концентрацію розчину. Через певні проміжки часу з камери флотомашини відбирали проби, які аналізували на вміст моно-, полі- та тіосірки. Дані аналізів приведені в табл.4.4 і на рис.4.12.

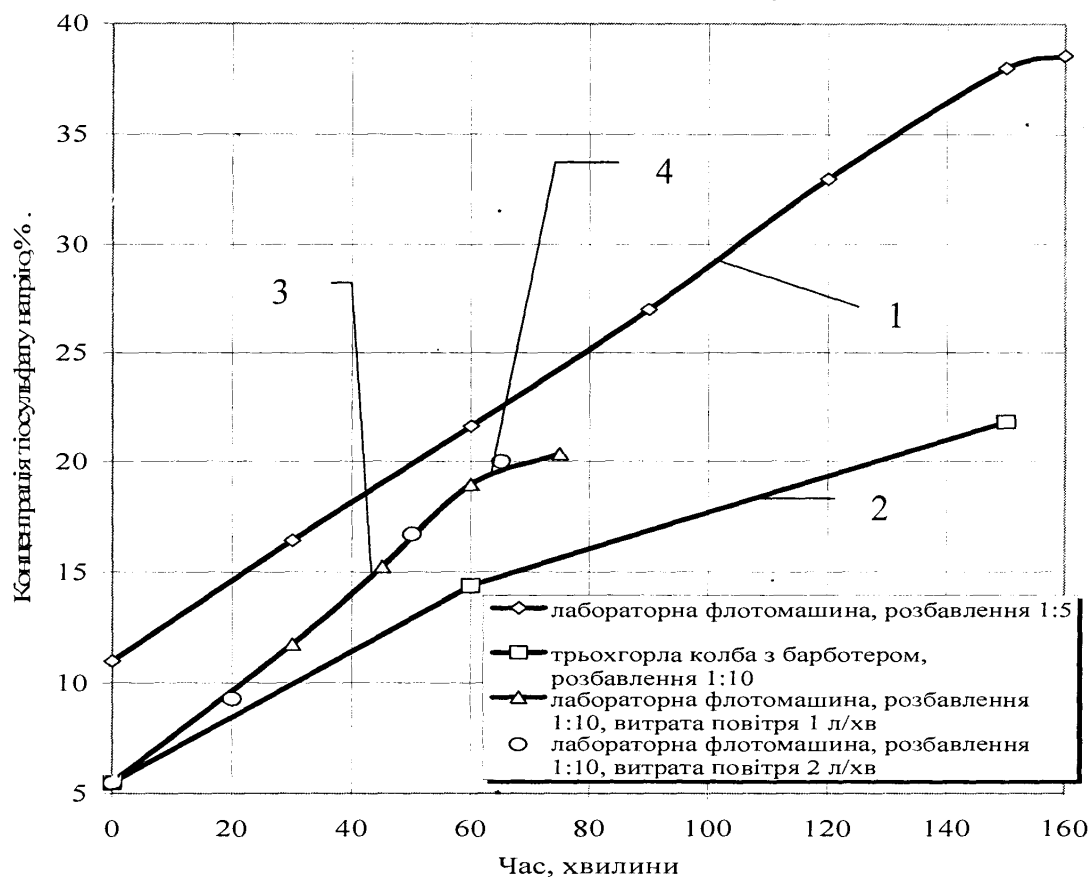


Рис. 4.12. Кінетика окиснення полісульфідних розчинів киснем повітря

Таблиця 4.4.

Результати окиснення полісульфідних розчинів киснем повітря

Обладнання	Розбавлення полісульфідів водою	рН	Час, хв	Масова частка форм сірки в розчині, %		
				моносірка	полісірка	тіосірка
Лабораторна флотомашина, розхід повітря 1 л/хв	1:5	14	0	13,8	48,8	11
		14	30	10,3	43,4	16,4
		14	60	8,8	41,0	21,6
		14	90	5,9	21,8	27
		14	120	3,0	12,4	32,8
		14	150	0,6	1,6	38
		7	160	0	0	38,6
Лабораторна флотомашина, витрата повітря 1 л/хв	1:10	14	0	6,8	22,0	5,5
		14	30	4,1	11,9	11,77
		14	45	2,8	8,4	15,25
		14	60	1,3	4,4	18,95
		6,5	75	0	0	20,35
Лабораторна флотомашина, витрата повітря 2 л/хв	1:10	14	0	6,8	22,0	5,5
		14	20	4,5	9,7	9,3
		14	50	1,9	5,7	16,7
		6,	65	0	0	20,0
3-горла колба з барботером, витрата повітря 1 л/хв	1:10	14	0	6,8	22,0	5,5
		14	60	6,0	19,6	14,4
		14	150	2,4	6,8	21,8

Із приведених в табл.4.4. даних видно, що моносольфідна та полісульфідна сірка в молекулі полісульфіду окиснюється з утворенням молекули тіосульфату та двох молекул елементарної сірки.

На процес окиснення полісульфідного розчину впливає концентрація полісульфіду в розчині та ступінь аерації розчину. Із табл.4.4 та рис.4.12 видно, що у випадку розбавлення розчину у 5 разів, окиснення полісульфіду проходить повністю за 2,5 год; розбавлений в 10 разів розчин окиснюється за 1 год 15 хв. Крива 3 на рис.4.12. показує, що у випадку використання флотомашини досягається близька до ідеальної ступінь аерації, тому зміна витрати повітря, що подається на окиснення, суттєво не впливає на ступінь окиснення, тоді як різниця швидкості окиснення (криві 2 та 3) свідчить про значний вплив ступеня аерації на процес окиснення полісульфідів.

4.4.2. Розроблення принципової технологічної схеми. Принципова технологічна схема сумісного одержання тіосульфату натрію та колоїдної сірки представлена на рис.4.13.

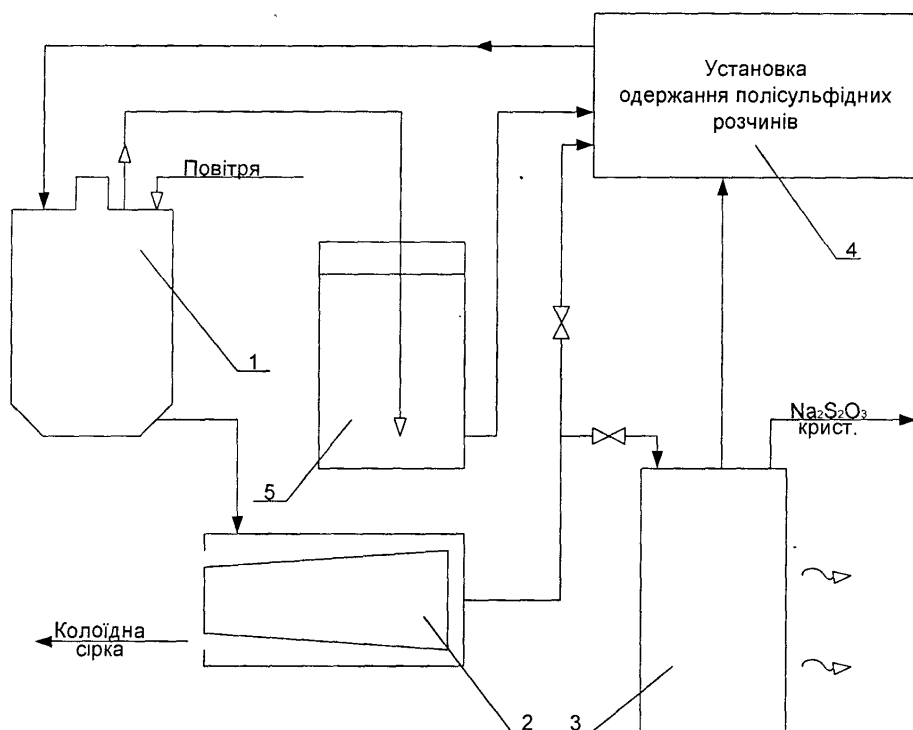


Рис. 4.13. Принципова технологічна схема окиснення розчину полісульфіду натрію киснем повітря у промисловій флотомашині: 1 – флотомашини, 2 –

центрифуга, 3 – установка кристалізації тіосульфату, 4 – установка отримання полісульфідних розчинів, 5 – апарат уловлювання H_2S абсорбцією на $NaOH$

У відповідності до технологічної схеми, окиснення полісульфідних розчинів проходить у блок-імпелері флотомащини 1. Після закінчення процесу окиснення, пульпа подається на розділення в центрифугу 2. Колоїдна сірка відбирається, а очищений розчин подається, в залежності від ступеня насичення тіосульфатом, на установки кристалізації тіосульфату 3 або на установку одержання полісульфіду натрію 4, де використовується для приготування вихідних розчинів. Таке зациклення потоків розчинів дозволяє підвищувати вміст тіосульфату в розчині до рівня концентрації, технологічно необхідної для кристалізації тіосульфату на установці 3.

Вихідні гази з імпелерної мішалки подаються на очищення від сірководню в нейтралізатор 5, де барботуються через шар гідроксиду натрію, який пізніше використовується для одержання полісульфідів на установці 4. Таким чином, розроблена технологічна схема дозволяє утилізувати сульфідні розчини отримуючи цінні продукти. Разом з тим забезпечується безвідходність та екологічна чистота виробництва, оскільки відхідні гази очищаються від сірководню шляхом адсорбції розчином гідроксиду натрію, який в подальшому використовується для отримання полісульфідних розчинів на першій стадії реалізації технології.

4.5. Висновки до розділу 4

Таким чином, в результаті проведених досліджень розроблені різні варіанти реалізації технології утилізації сірколужних стоків шляхом використання їх, як сировини для виробництва полісульфідів натрію. Як сірковмісний компонент використовувалася грудкова сірка, сірчана руда, сірковмісні відходи. Для кожного із цих варіантів розроблені математичні моделі, проведені експериментальні дослідження, визначені значення кінетичних коефіцієнтів і на основі аналізу знайдених результатів підтверджена адекватність розроблених моделей реальним

процесам. Розроблена технологія утилізації сульфїду натрію шляхом застосування як сировини у виробництві тіосульфату натрію та колоїдної сірки. Технологія полягає в окисненні полісульфідних розчинів киснем повітря в промисловій флотомашині.

РОЗДІЛ 5

ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ, ЗАБРУДНЕНИХ СУЛЬФІДОМ НАТРІЮ, МЕТОДОМ ОСАДЖЕННЯ

Перспективним методом знешкодження сірколужних стоків є зв'язування основного забруднювача - сульфідної сірки, яка знаходиться в них у водорозчинній формі іонами металів з переведенням її в водонерозчинну форму. Очищений від найбільш небезпечного забруднювача (сульфіду натрію, який викликає у процесі зміни рН, виділення сірководню) розчин може направлятися на загальні очисні споруди. Для утворення нерозчинних сульфідів найдоцільніше, як буде показано нижче, застосовувати солі заліза та міді. Сульфід заліза та міді, які знаходяться у тонкодисперсному колоїдному стані, після відділення від рідкої фази можуть використовуватися, як високоефективні інсектофунгіциди контактної дії. Відомі аналоги інсектофунгіцидів, які випускаються провідними виробниками і застосовуються у сільському господарстві, наприклад, препарат "Купрозан", виробник "Сібі-Гейгі".

5.1. Залежність кількості прореагованого сульфідів натрію від кількості сульфату заліза (III) за різних рН (реальний розчин)

В умовах виробництва з метою попередження проскоку сірководню не допускають повної витрати гідроксиду натрію в розчині, яким промивають газ. Тому сірколужні стоки містять значну кількість гідроксиду натрію. При додаванні до стоків солей заліза чи міді можливе висаджування не тільки сульфідів, а і гідроксидів цих металів. Тому постала необхідність дослідження стехіометричних залежностей кількості прореагованого сульфідів натрію від кількості доданого сульфату заліза (III) для різних рН. Дослідження проводили за методикою, детально описаною в розділі 2. За даними досліджень побудований графік залежності

кількості сульфїду натрію в розчинї від кількості доданого сульфату залїза (III) (рис 5.1).

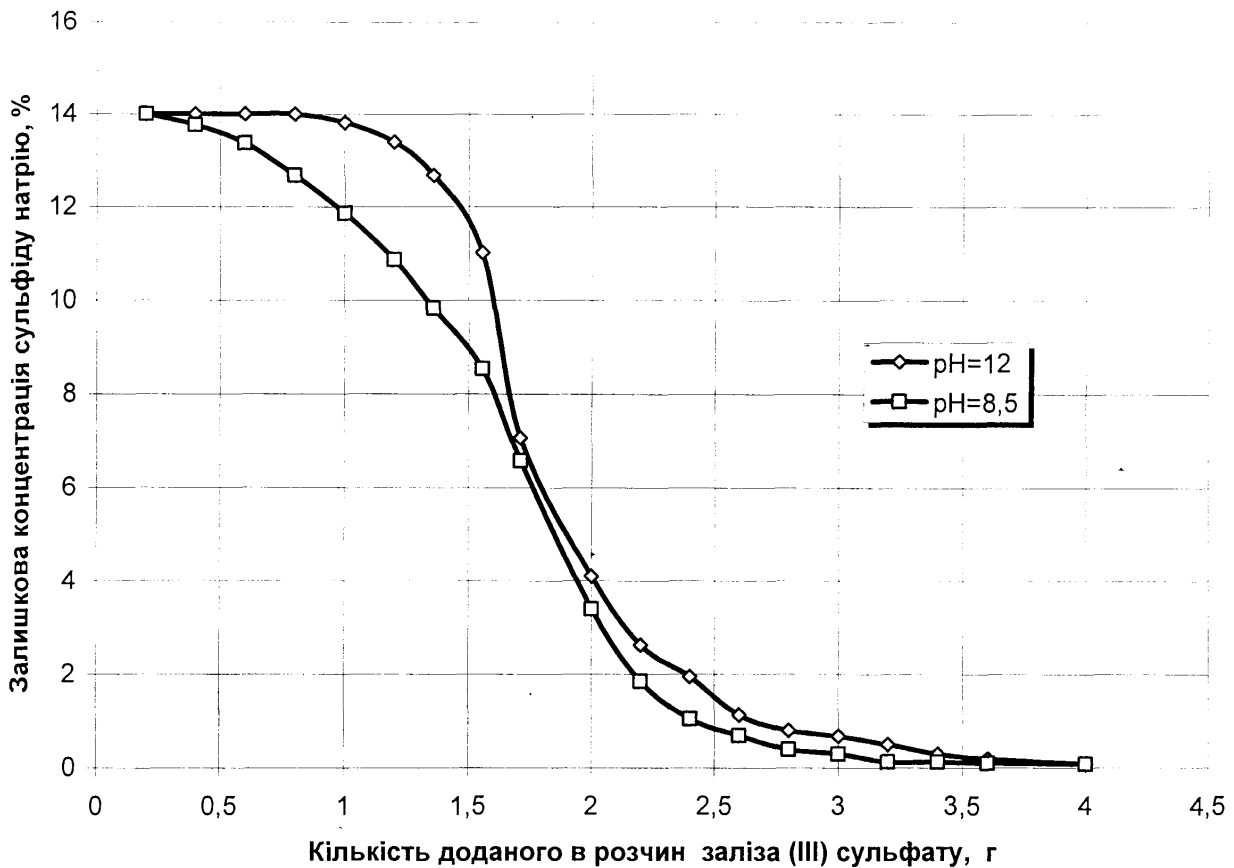
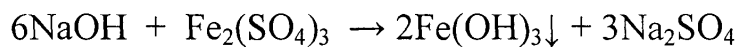


Рис.5.1. Вплив вмісту сульфату залїза (III) на процес осадження сульфїду натрію

Отримана залежність носить S-подібний характер, який можна пояснити тим, що при додаванні перших порцій сульфату залїза відбувається утворення нерозчинного гідроксиду залїза за реакцією:



і кількість сульфїдів в розчинї залишається незмінною.

Подальше введення іонів залїза спричиняє утворення сульфїду залїза і вміст сульфїдів у розчинї різко знижується аж до повного зникнення.

Збереження такого характеру залежності, навіть для слабо лужного розчину (pH=8,5) можна пояснити тим, що в розчинї, окрім вільного лугу та сульфїду натрію, містяться й інші неорганічні та органічні сполуки, які викликають відхилення залежності від прямолінійної.

5.2. Залежність маси осаду від кількості промивок

Під час проведення дослідів, метою яких було дослідження процесу осадження сульфідів, виявилось, що маса осаду є більшою від розрахованої. Точну масу осаду неможливо розрахувати, оскільки у стоках міститься велика кількість домішок, які можуть висаджуватися разом з сульфідами заліза або міді. Була проведена серія дослідів для очищення осаду від домішок. Найпростішим є промивання осаду водою.

Дослідження ефективності промивання проводили за такою методикою: до розчину сульфиду натрію додавали розраховану кількість сульфату заліза (III). Осад, що утворився, відділяли від реакційної маси за допомогою центрифугування і зважували на електронній лабораторній вазі. Після цього, до кожного зразку осаду додавали дистильовану воду (10 мл), ретельно перемішували і знову за допомогою центрифуги відділяли тверду фазу суспензії, після чого одержаний осад зважували.

На рис.5.2 приведена залежність маси осаду від числа промивань.

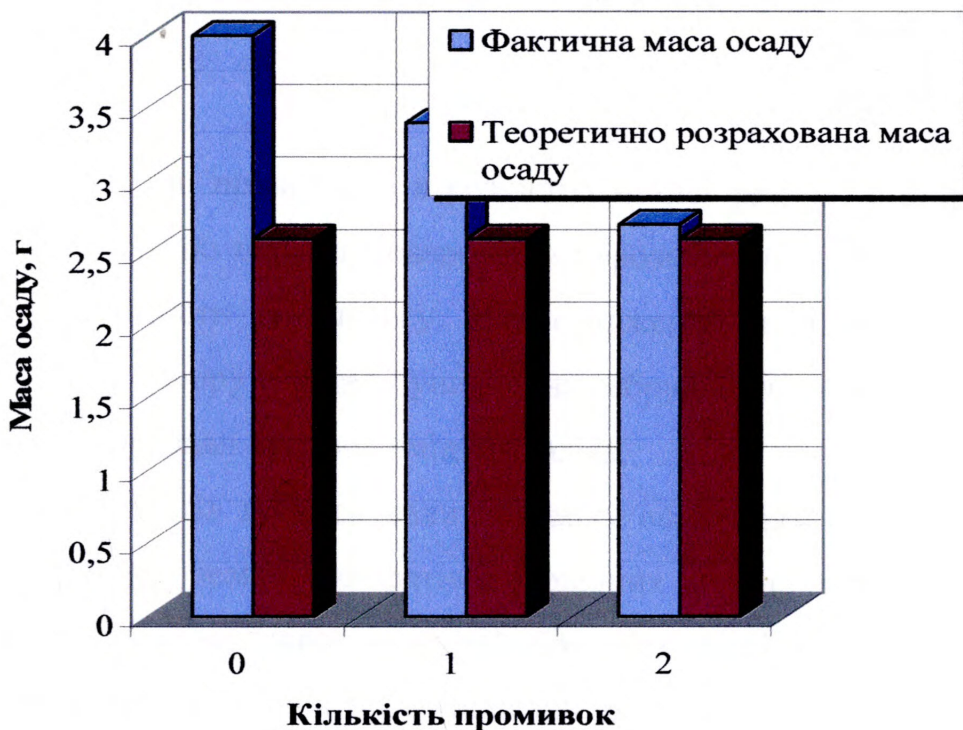


Рис.5.2. Залежність маси осаду від кількості промивань

З рис. 5.2 видно, що після двох промивань кількість осаду наблизилась до стехіометрично розрахованої. Імовірно такий характер діаграми можна пояснити тим, що під час осадження частинок в рідинному середовищі вони адсорбують на себе частину розчинних солей, які пізніше, під час промивань дистильованою водою, вимиваються, зменшуючи масу осаду.

З результату проведених досліджень можна зробити висновок, що в технологічному плані, застосовувати більше 2-х промивань осаду водою недоцільно.

Аналіз проведених досліджень показав, що відділення осаду від рідкої фази центрифугуванням дозволяє реалізувати процес протягом короткого часу – в лабораторних умовах за 8 хвилин за швидкості центрифуги 2000 об/хв осідали практично всі частинки осаду. Проте центрифугування вимагає додаткових витрат електроенергії. Тому, якщо кількість стоків невелика і є певний запас ємностей, доцільно розділяти суспензію шляхом відстоювання. Коли ж це неприйнятно, осад за короткий проміжок часу можна відділити від рідкої фази центрифугуванням.

5.3. Залежність швидкості осадження сульфідів натрію від природи осаджувача

Суттю процесу було проведення в розчині хімічної реакції, в результаті якої розчинний сульфат натрію перетворювався б у нерозчинний сульфід, який можна було б осадити і вивести із процесу. Для осадження, згідно із проведеними дослідженнями щодо вибору стратегії уникнення забруднення доквілля сірчистими сполуками, використовували сульфати міді чи заліза.

Під час експериментів досліджували динаміку осадження сульфідів заліза та міді, утворених у процесі реакції сульфатів відповідних металів із сульфідом натрію, який присутній в розчині за умови різних рН. Для обох досліджуваних осаджувачів осадження нерозчинних сульфідів проводили для рН, що складало 7 та 12. Певні початкові значення рН розчину отримували у результаті підкислення розчину сульфатною кислотою до одержання певного значення рН.

Результати седиментаційного аналізу для деяких осаджувачів за різних рН

представлені на рисунках 5.3–5.6 (Q - відносна маса осаду нерозчинних сульфідів заліза та міді).

5.3.1. Дослідження динаміки осадження сульфїду заліза в полі гравітаційних сил. Дослідження залежності динаміки процесу осадження від рН середовища, за умови використання як осаджувача сульфату заліза, проводили згідно методики, описаної у розділі 2. Результати досліджень для рН=12, представлені на рис.5.3. Для рис 5.3. початкові покази торсійної ваги, які відповідали масі порожньої тарілочки, склали 322 мг.

З рис. 5.3. видно, що за 5 хв осіло всього 1 мг осаду, за 30 хв ще 1 мг, тобто, швидкість осадження є надзвичайно малою. Отже, за умови рН=12, утворюються малі частинки, які важко виділити відстоюванням, але якщо час для відстоювання не є важливим (визначальним), то цей спосіб можна використовувати, наприклад, у малотонажних виробництвах із періодичним режимом роботи.

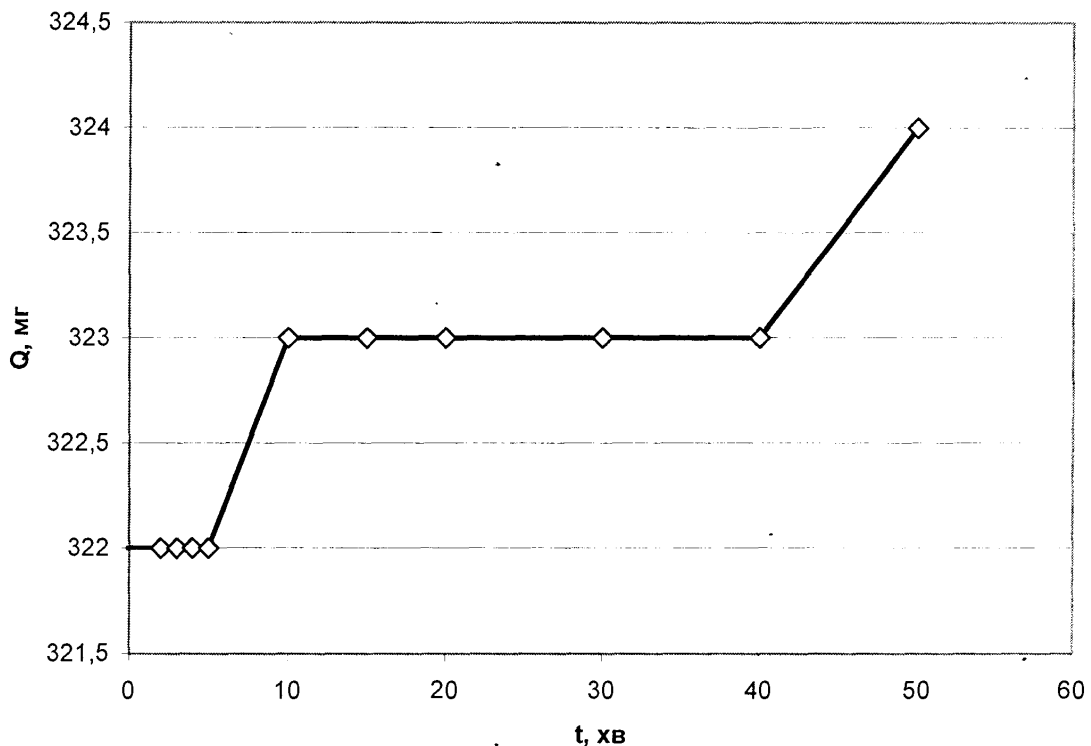


Рис.5.3. Динаміка осадження сульфїду заліза з рН = 12

Для визначення впливу рН на динаміку осадження частинок сульфїду залїза, проводились також дослідження із розчину, рН якого складало 7 (нейтральне середовище). Дані експериментів приведені на рис. 5.4. (352 мг - початкові покази торсійної ваги, які відповідали масі порожньої тарїлочки).

Як видно із рис. 5.4. у розчинї з рН 7 (нейтральне середовище), швидкїсть осадження значно збільшилася. За 40 хв із розчину осїло 2 мг сульфїду залїза, тобто у два рази більше, ніж у попередньому дослідї. З приведених даних можна зробити висновок, що для збільшення швидкостї осадження потрібно нейтралїзувати розчин, тобто довести рН середовища до 7. У такому випадку досягаються оптимальнї умови реалїзацї виробничого процесу, в технологїї якого передбачено осадження утвореного сульфїду залїза в полї гравїтацїйних сил.

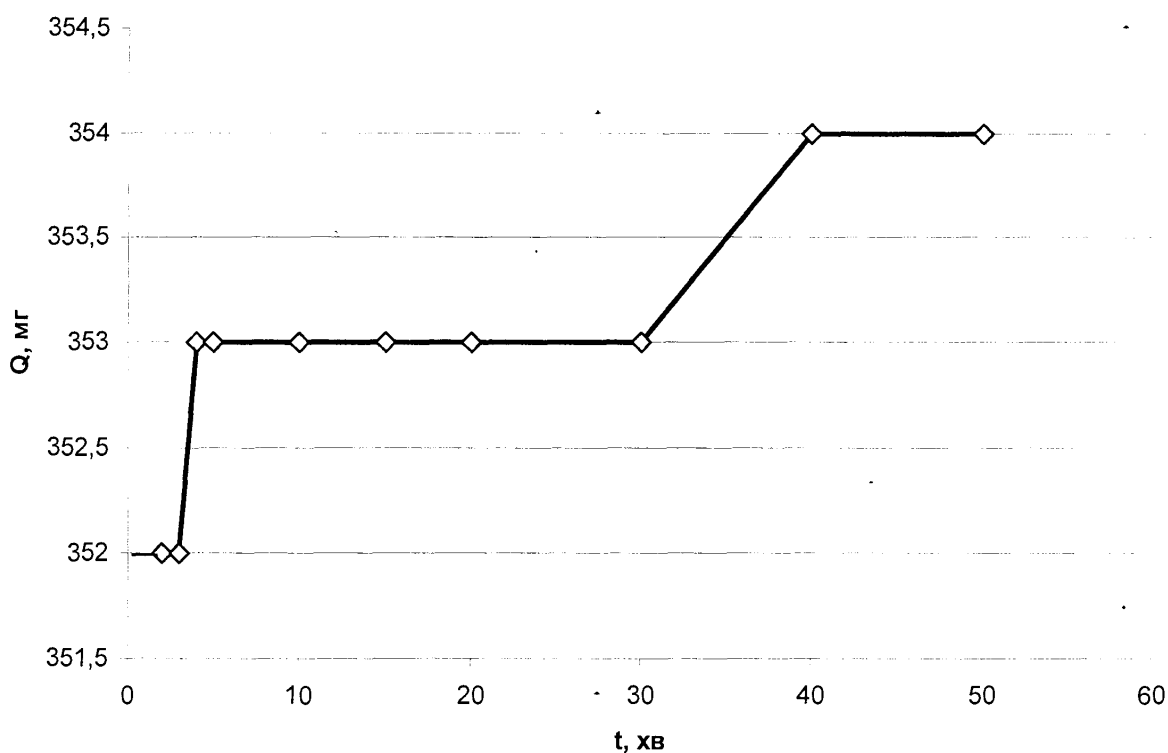


Рис.5.4. Динаміка осадження сульфїду залїза з рН=7

Зрозумїло, що збільшення швидкостї осадження пов'язане із укрупненням частинок сульфїду залїза у процесї проходження реакцїї між Na_2S та $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. А це, в свою чергу, залежить від фізико-хімічних умов проходження цїєї реакцїї. Зокрема,

у досліджуваному випадку розглядалася залежність крупності утворених частинок сульфїду залїза від рН середовища.

5.3.2. Дослідження динаміки осадження сульфїду міді в полі гравітаційних сил. Дослідження залежності динаміки процесу осадження від рН середовища у випадку використання, як осаджувача, сульфату міді проводили згідно аналогічної попереднім дослідженням методики, яка детально описана в розділі 2.4. Дані досліджень для рН=12 приведені на рис.5.5 (початкові покази торсійної ваги, які відповідали масі порожньої тарїлочки, складали 324 мг):

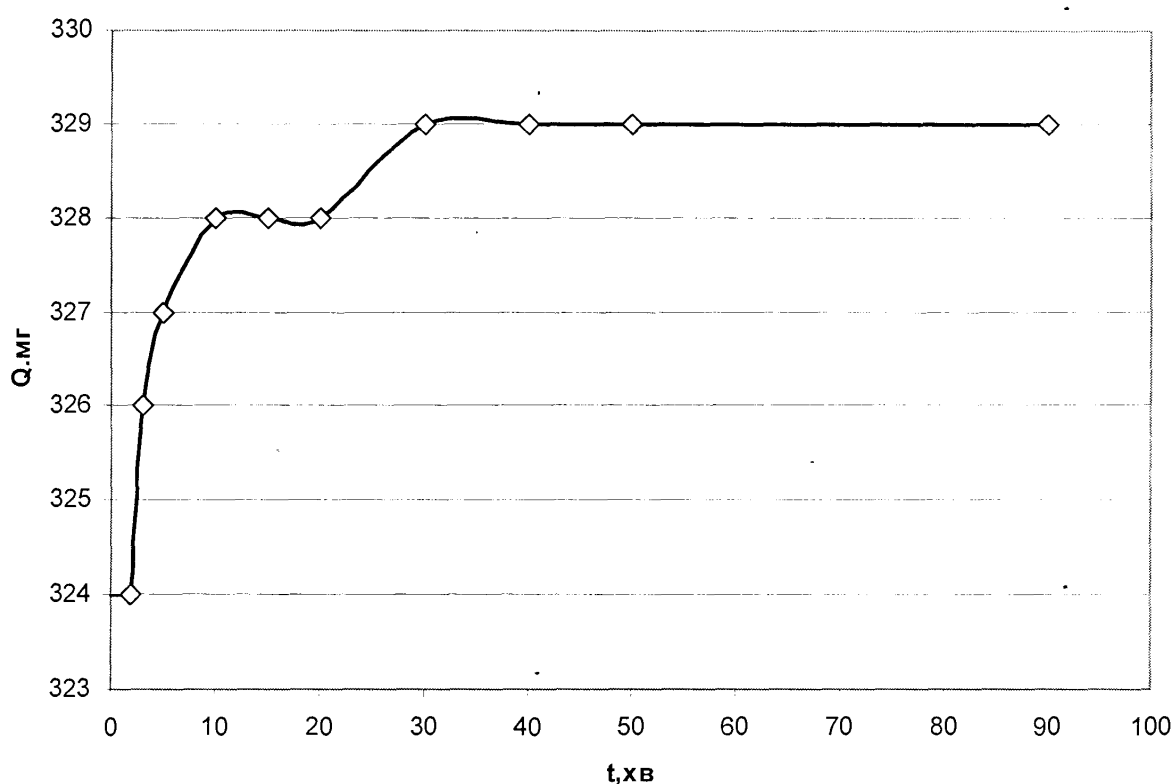


Рис. 5.5. Динаміка осадження сульфїду міді із розчину з рН=12

Як видно із рис.5.5., у процесі реакції сульфїду натрію з сульфатом міді і осадження утвореного сульфїду міді за рН=12, швидкість осадження набагато вища, ніж у випадку осадження сульфїдів залїза. Вже за 30 хв із розчину осїло 5 мг сульфїду міді, з чого випливає, що сульфат міді є ефективнішим осаджувачем, ніж сульфат залїза.

Для встановлення впливу рН на ефективність осадження, утвореного внаслідок описаної вище реакції сульфїду міді, проводили дослідження за умови

початкового значення рН в розчині 7 (нейтральне середовище). Дані експериментів приведені на рис. 5.6 (початкові покази торсійної ваги, які відповідали масі порожньої тарілочки, складала 336 мг).

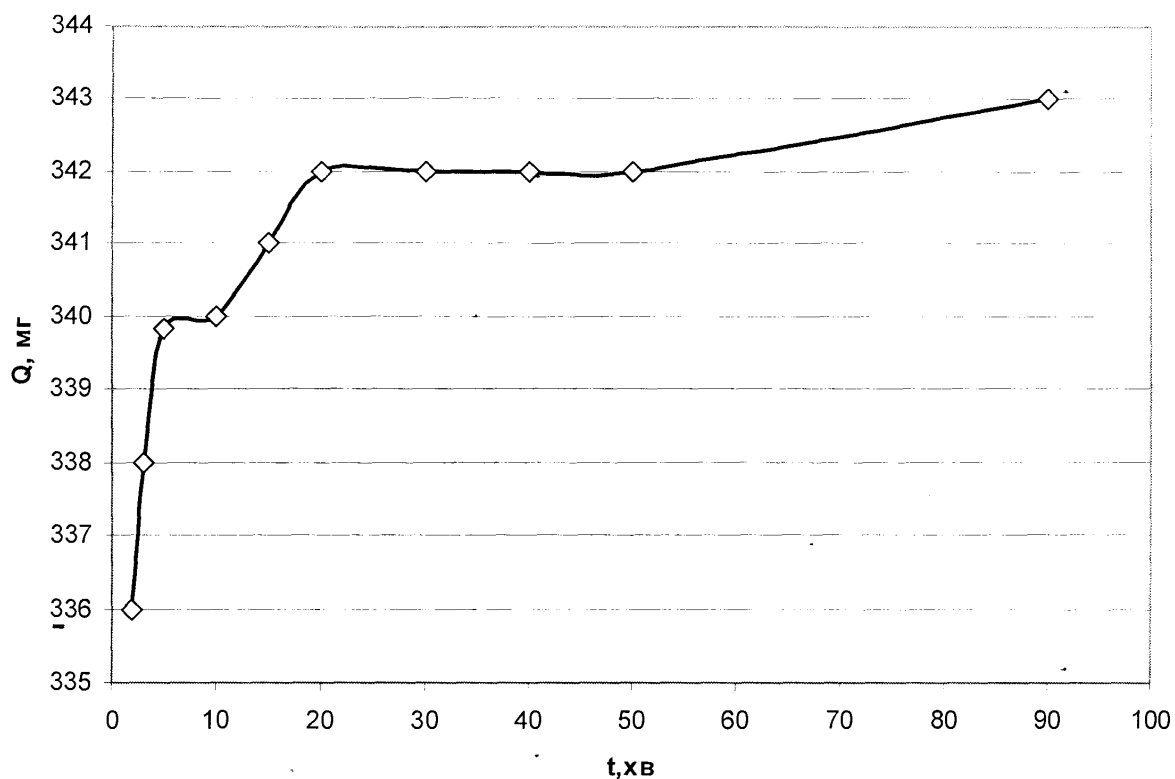


Рис.5.6. Динаміка осадження сульфідної міді в розчині з рН=7 (нейтральне середовище)

Як видно із рис.5.6., у випадку нейтралізації розчину, швидкість осадження сульфідної міді в полі гравітаційних сил збільшувалася, але не на багато. Тому у випадку проведення реакції зв'язування сульфідної сірки в сульфід міді із наступним осадженням і відділенням утвореного розчину, додаткова нейтралізація розчину недоцільна.

Результати проведених та описаних вище досліджень представлені у введеному вигляді на діаграмі 5.7. Із аналізу даних, приведених на рис. 5.7 видно, що сульфат міді є ефективнішим осаджувачем сульфідної сірки у порівнянні з сульфатом заліза. Однак, для використання його, як осаджувача, слід врахувати, що сам по собі сульфат міді (у вигляді мідного купоросу) є популярним реагентом, який

має широке застосування, як у промисловості, так і в сільському господарстві, як інсектофунгіцид.

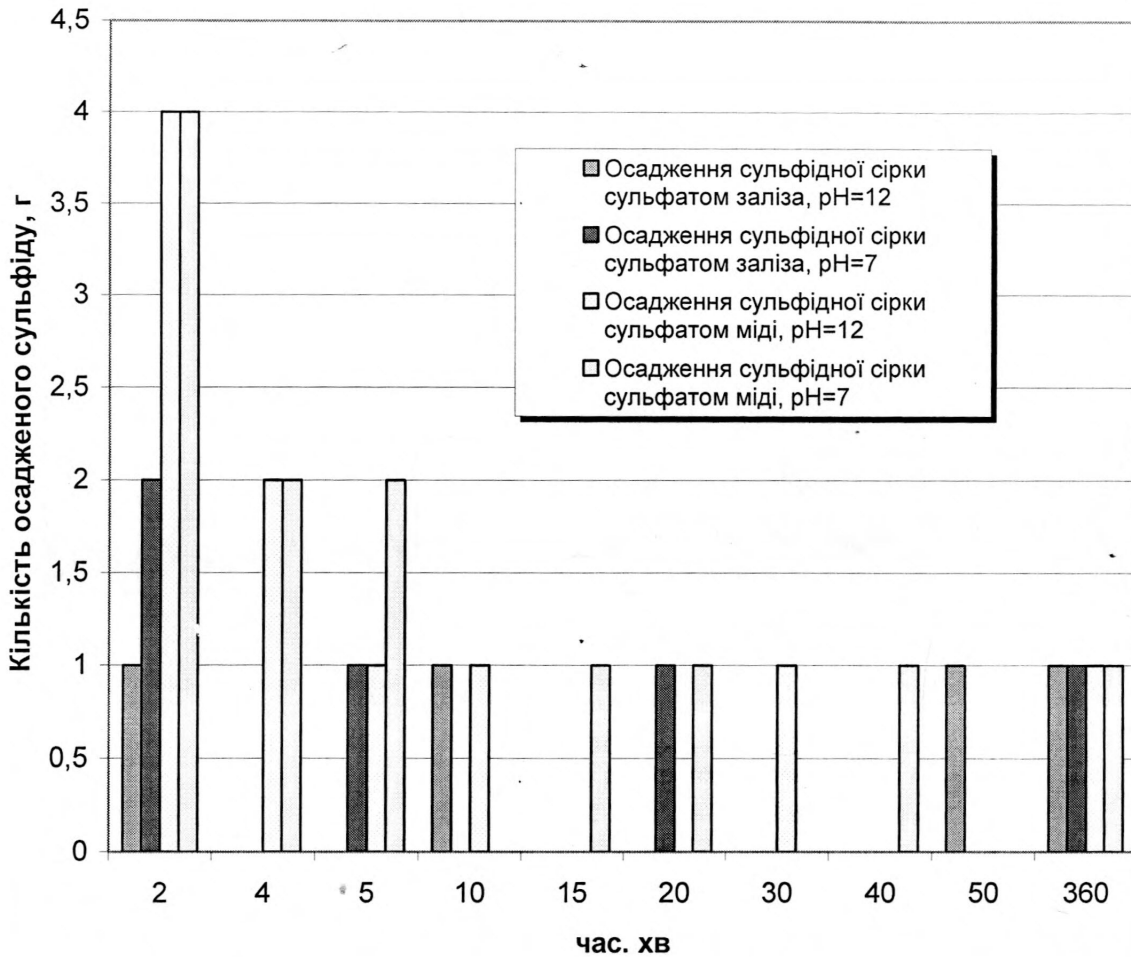


Рис.5.7. Зведена діаграма процесу ос

адження сульфідів для різних осаджувачів за різних рН середовища

Сульфат заліза є багатотонажним відходом виробництва оксиду титану, який у великих кількостях нагромаджений у місцях виробництва оксиду титану (м. Суми та м. Армянськ). Очевидна перспектива використання його, як реагенту для осадження сульфідної сірки, хоча процес осадження, як впливає із приведених вище досліджень, проходить гірше. Тому, у кожному конкретному випадку, до вибору осаджувача сульфідної сірки слід підходити з техніко-економічних позицій, враховуючи об'єм сірколужного розчину, який підлягає знешкодженню, вартість сульфату міді, потребу сільського господарства регіону в сульфідах міді чи заліза, тощо.

5.4. Аналіз продуктів осадження

Рентгенофазовий аналіз сухого залишку проводився на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3,0 при CuK_α —випромінюванні рентгенівської трубки БСФ-11. Результати аналізу представлені на рис.5.8 та 5.9.

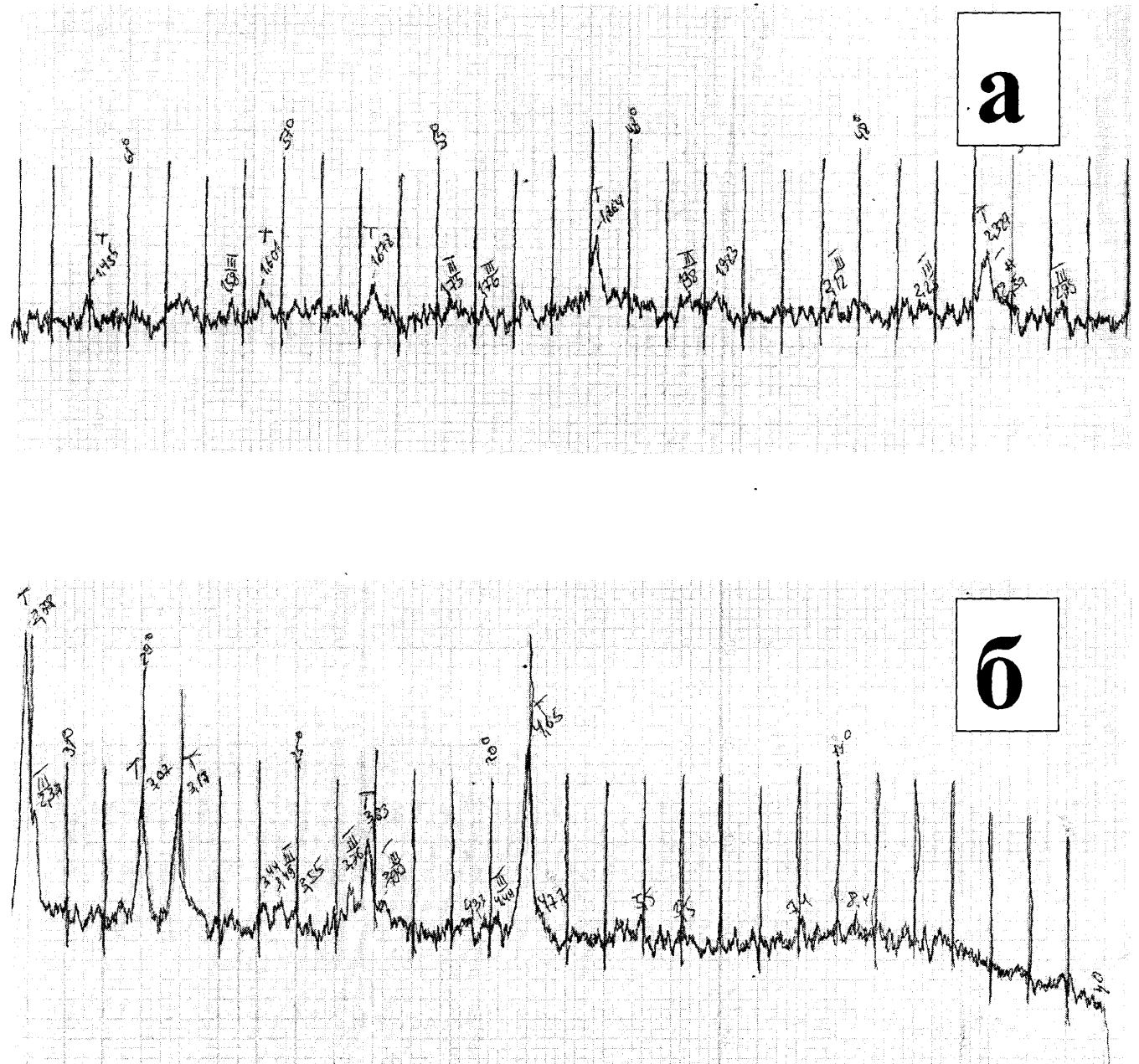


Рис.5.8. Рентгенограма осаду, що утворився при осадженні Na_2S сульфатом ліза (Ш) за $\text{pH}=12$

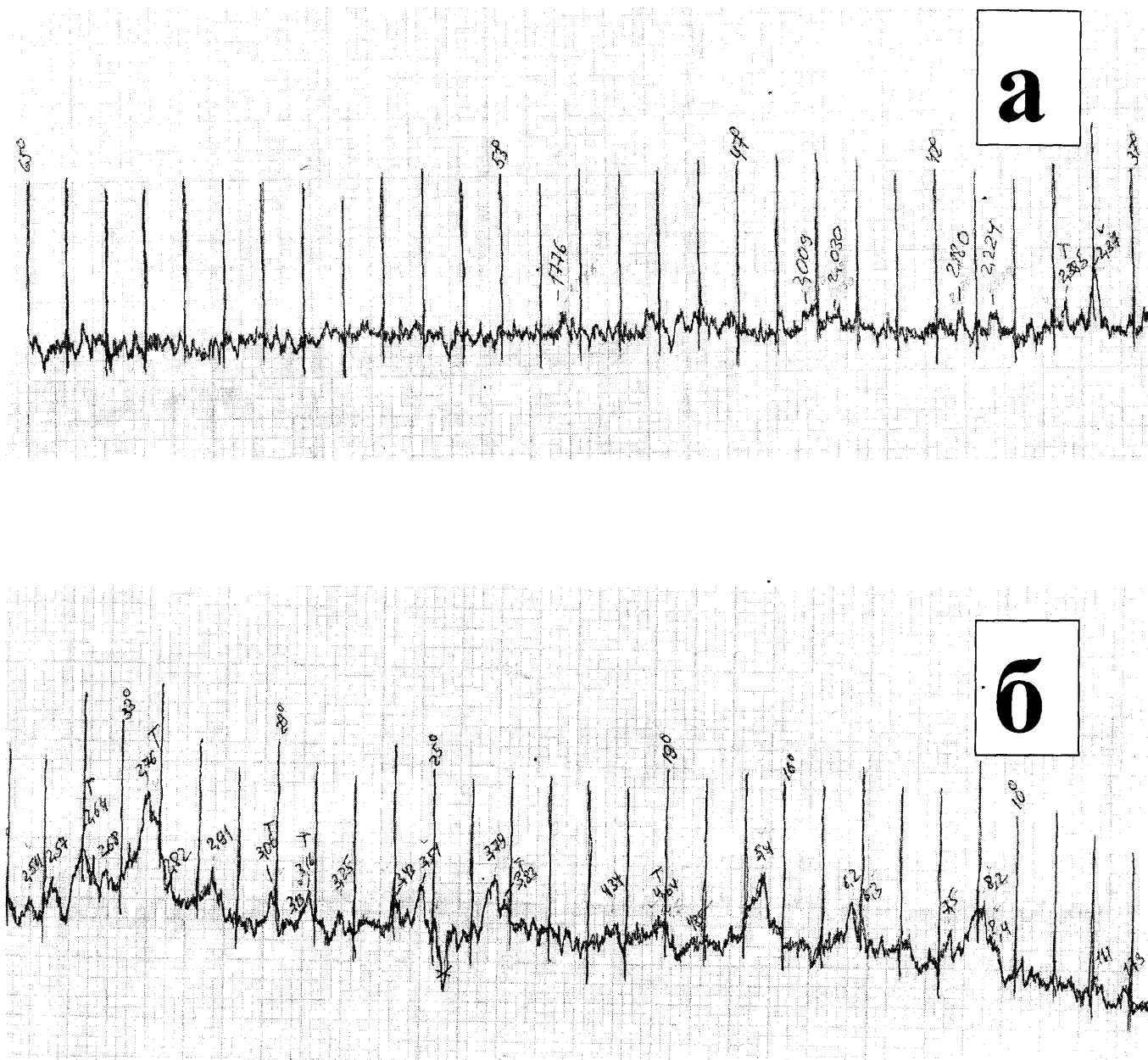


Рис.5.9. Рентгенограма осаду, що утворився при осадженні Na_2S сульфатом заліза (III) за $\text{pH}=7$

На рентгенограмі (рис. 5.8) виявлено дифракційний максимум таких сполук:

- Na_2SO_4 ($d/n=0.464$ нм; $d/n=0.316$ нм; $d/n=0.306$ нм; $d/n=0.286$ нм; $d/n=0.264$ нм);
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($d/n=0.82$ нм; $d/n=0.54$ нм; $d/n=0.218$ нм);
- $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- FeS .

Це свідчить про те, що у процесі осадження сульфїду натрію, ймовірно, проходять окиснювально-відновні реакції з переходом $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ та $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0$. Однак, сірка випадає у вигляді аморфної фази (можливо і у полімерній формі), у зв'язку з чим на дифрактограмах відсутні її дифракційні максимуми.

Після нейтралізації продукту сульфатною кислотою до $\text{pH}=7$, якісний склад продуктів не змінюється. У твердому осаді виявлені ці ж продукти, однак на рентгенограмі (рис 5.9) відмічено зростання інтенсивності ліній, що належать Na_2SO_4 ($d/n=0,464$ нм; $d/n=0,383$ нм; $d/n=0,318$ нм; $d/n=0,288$ нм; $d/n=0,264$ нм).

Форми кристалів, їх розмір, морфологію досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу за методикою, детально описаною у розділі 2.6.

Результати досліджень показали, що осад, в основному, складається з частинок неправильної форми розміром 20-100 мікрон (рис.5.10). На окремих ділянках спостерігаються кристалічні новоутворення у вигляді голчастих кристалів (рис.5.11). Очевидно, що ці новоутворення слід віднести до мінералу тенардиту (Na_2SO_4), який кристалізується у вигляді кристалів голчастої структури, ці дані підтверджуються результатами мікроспектрального аналізу. За даними цього аналізу вміст елементів натрію, сульфуру та кисню (рис.5.12) відповідає хімічній формулі Na_2SO_4 . В багатьох місцях виявлено скупчення деякої кількості частинок у вигляді купчастої форми (рис. 5.14). За даними мікроспектрального аналізу, ці маси складаються в основному з сірки (рис.5.13). Очевидно, що вони відносяться до новоутворень елементарної сірки. Отже результати електронної мікроскопії підтверджують дані рентгенофазового аналізу про проходження окисно-відновних реакцій з утворенням FeSO_4 та S у вигляді аморфної фази.

Слід зауважити, що FeSO_4 може відноситися як до новоутворень внаслідок проходження окисно-відновних реакцій, так і до кристалізації частини реакційного розчину на новоутворених частинках осаду.

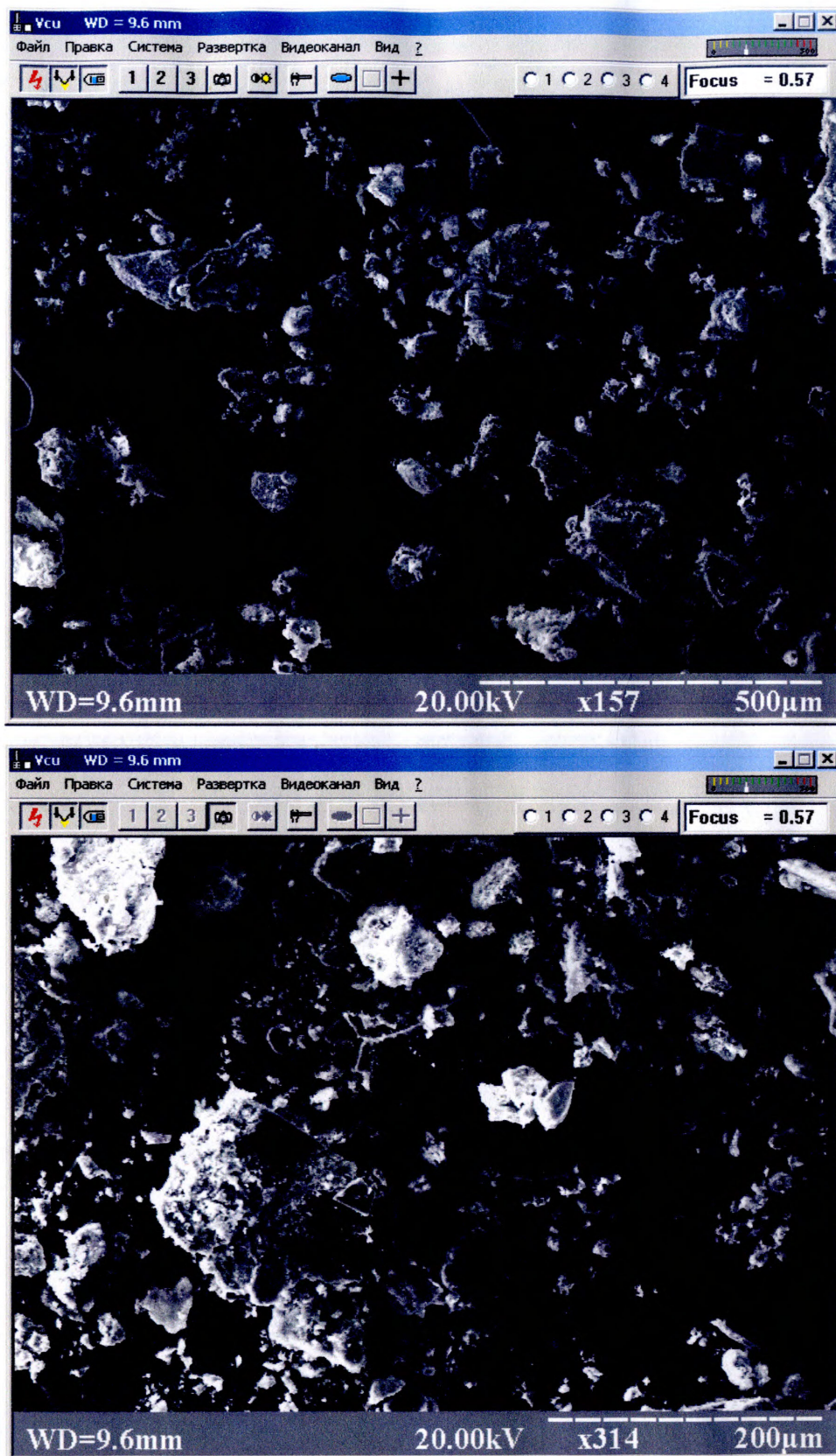


Рис.5.10. Загальний вигляд частинок осаду

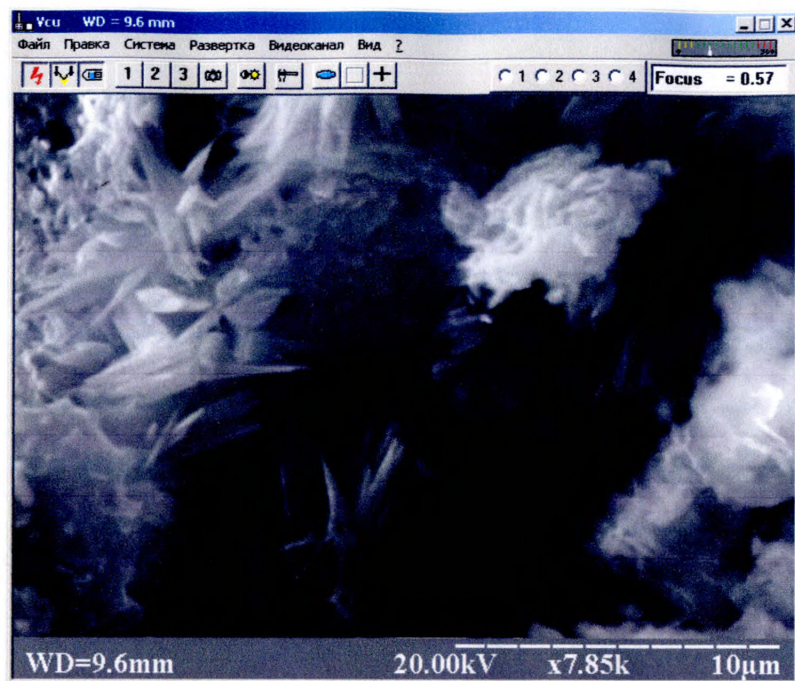


Рис.5.11. Вигляд кристалічних новоутворень у вигляді голчастих кристалів

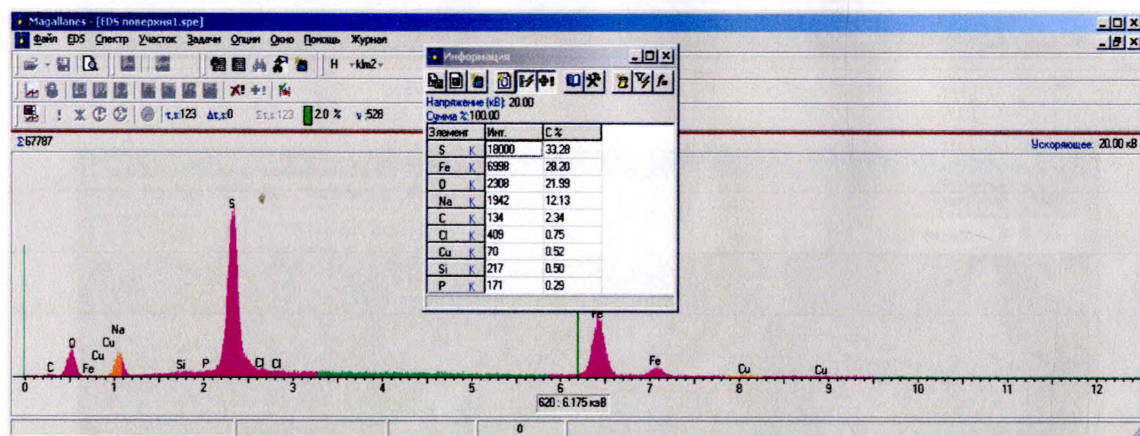


Рис 5.12 Мікроспектральний аналіз новоутворень у вигляді голчастих кристалів

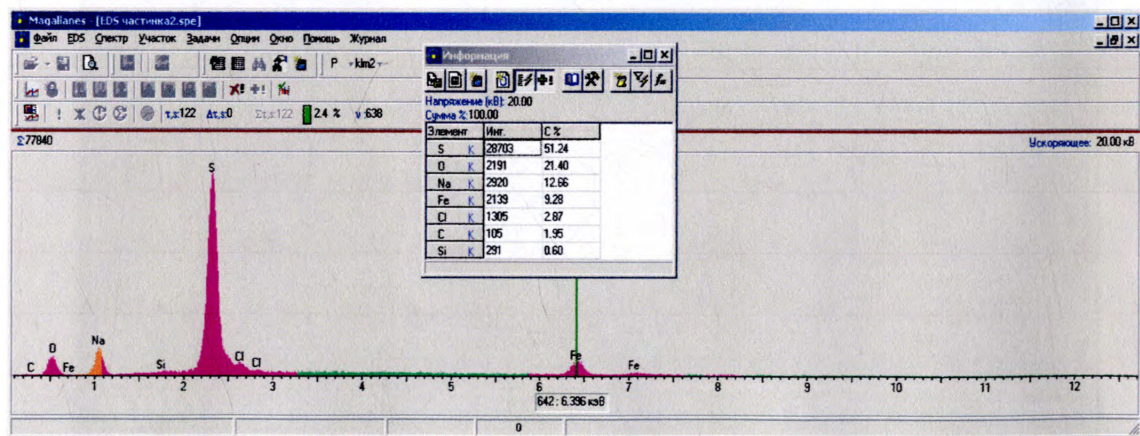


Рис 5.13. Мікроспектральний аналіз частинок у вигляді купчастої маси

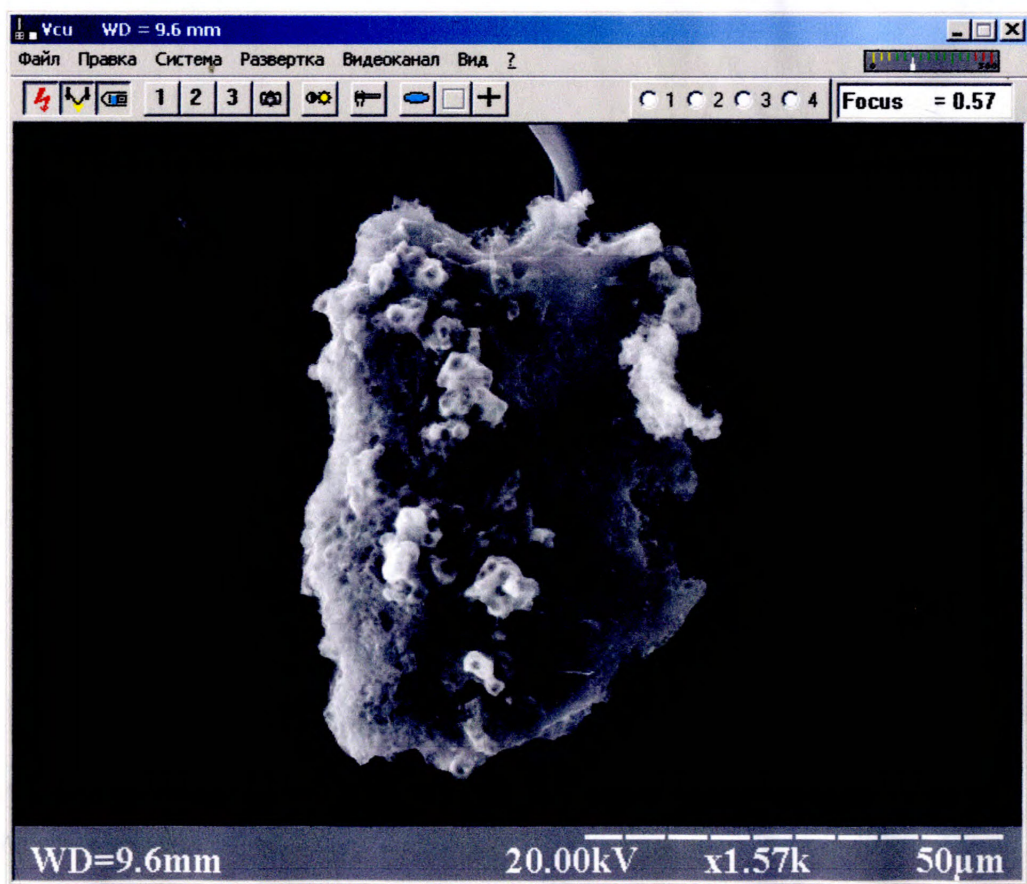
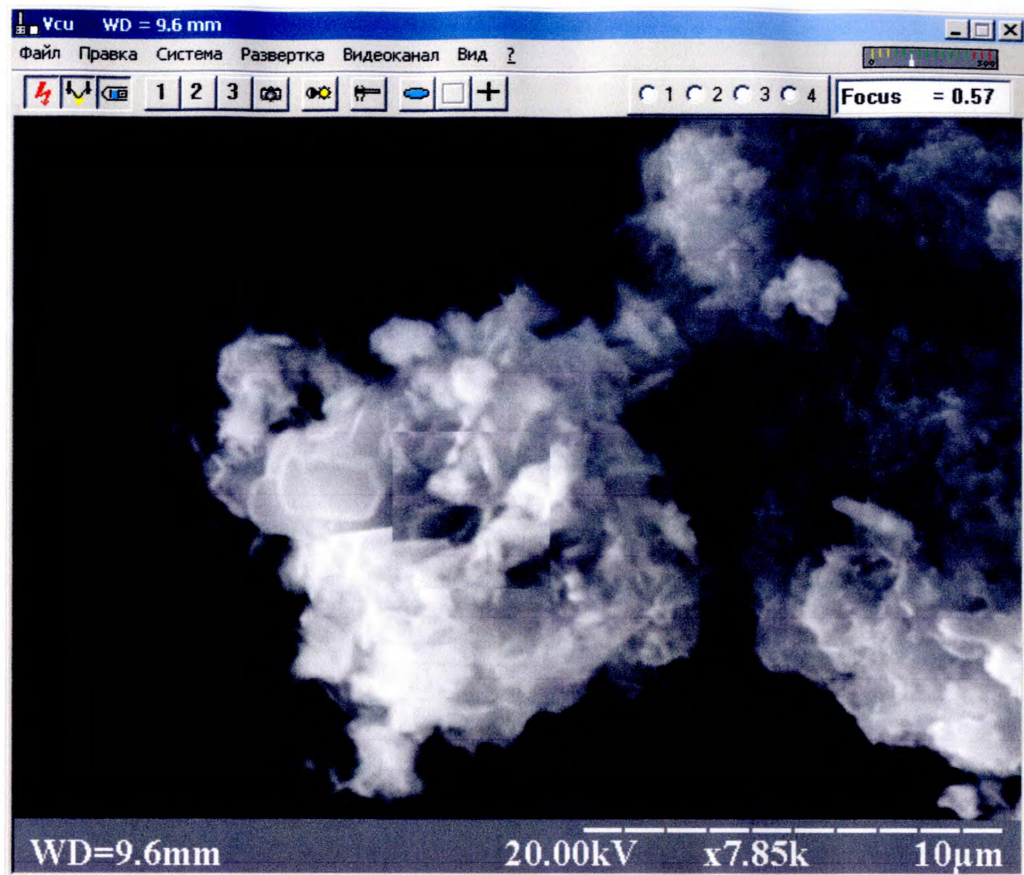


Рис 5.14. Вигляд частинок купчастої форми

5.5. Розроблення принципової технологічної схеми процесу

Принципова технологічна схема утилізації сірколужних стоків шляхом виробництва сульфідів міді чи заліза представлена на рис. 5.15.

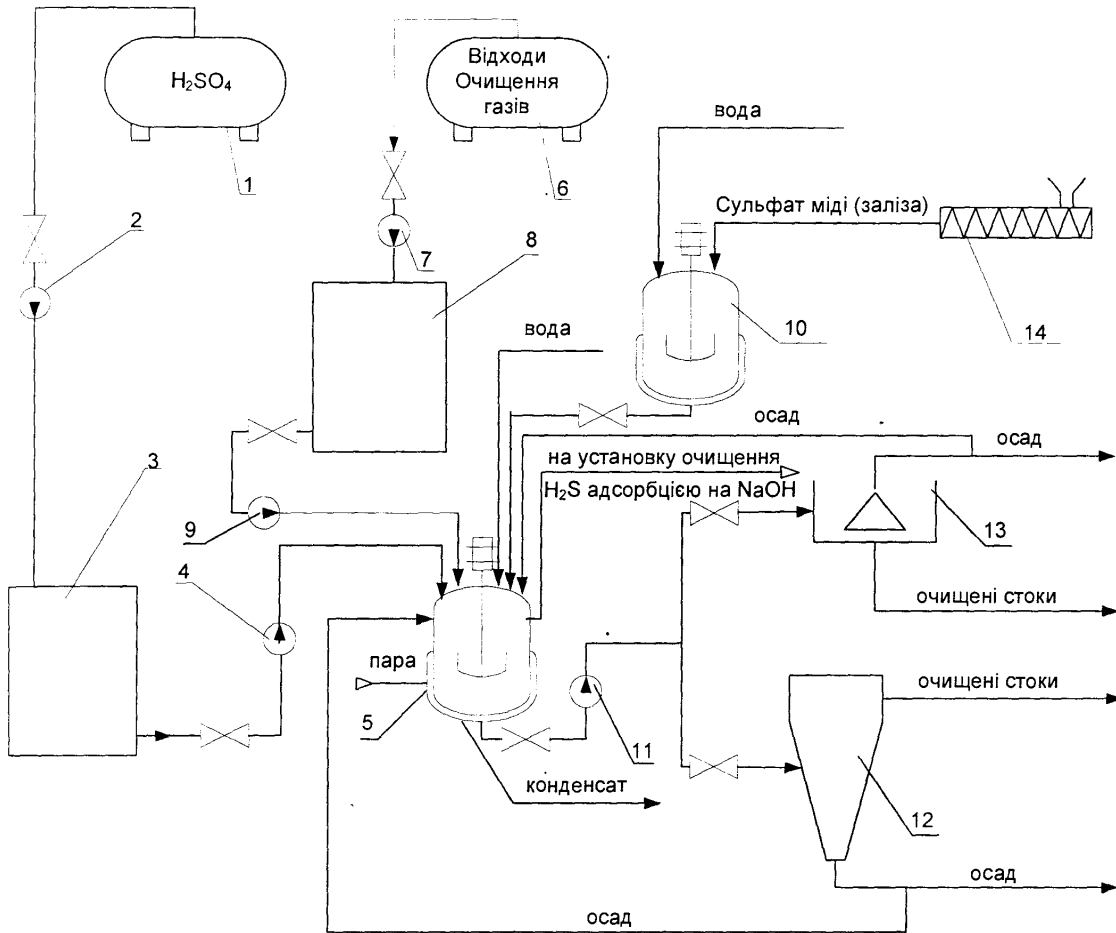


Рис.5.15. Принципова технологічна схема утилізації сірколужних стоків шляхом виробництва сульфідів міді чи заліза: 1 – ємність сірчаної кислоти; 2, 4, 7, 9, 11 – насос; 3 – мірник сірчаної кислоти; 5 – реактор; 6 – збірник відходів очищення газів; 8 – мірник сірколужних стоків; 10 – реактор приготування розчину сульфату міді (заліза); 12 – відстійник; 13 – центрифуга; 14 – дозатор сульфату міді (заліза)

Згідно із рис.5.15., сірколужні стоки із збірника 6 насосом 7 закачуються у мірник 8; відміряна певна порція стоків насосом 9 закачується в реактор 5. Для досягнення відповідного значення рН середовища, в реактор 5 із ємності 1 через мірник 3 насосами 2 та 4 закачується певна порція сірчаної кислоти. В процесі

підкислення стоків виділяється сірководень, який із реактора 5 направляється на установку абсорбційного очищення газів від сірководню, де як абсорбент, використовується гідроксид натрію.

В реакторі 10 готується розчин реагенту – осаджувача (сульфату міді або заліза). Для цього в реактор 10 закачується вода до визначеного рівня, туди ж шнековим дозатором направляється певна кількість реагенту (сульфату міді або заліза). Приготовлений розчин направляється в реактор 5, де за включеної мішалки проходить реакція утворення нерозчинних сульфідів. Після закінчення реакції пульпа направляється у відстійник 12 (у випадку, коли кількість стоків, що утилізуються невелика і час відділення осаду від пульпи не є лімітуючим) або в центрифугу (коли кількість стоків, які утилізуються, є значною). В цих апаратах осад відділяється від очищених стоків, які направляються у каналізацію або систему зворотного водопостачання. Осад може направлятися в реактор 5 для повторної промивки водою (її подачу в реактор 5 передбачено), або відводитися на установку упаковки для відправлення його споживачу.

5.6. Висновки до 5 розділу дисертаційної роботи

На основі аналізу проведених досліджень можна сформулювати такі висновки:

1. Кількості прореагованого сульфиду натрію описується складною залежністю від кількості осаджувачів - сульфату заліза (III) та сульфату міді (II) за різних рН.
2. В технологічному плані застосовувати кількість промивок осаду водою більше 2 недоцільно, оскільки вже після 2 промивок фактична маса осаду близька до розрахункової.
3. Експериментально встановлено, що як осаджувачі сульфідної сірки із розчину доцільно використовувати сульфат міді та сульфат заліза.
4. Проведені дослідження якості утворених осадів методом рентгено-фазового аналізу та методом електронної мікроскопії підтвердили їх поліфазний склад.
5. Розроблена принципова технологічна схема процесу осадження іонів сульфідної сірки шляхом взаємодії із сульфатами заліза чи міді з утворенням

водонерозчинних сульфідів відповідних металів, які пізніше шляхом розділу фаз відводяться із технологічного процесу.

ВИСНОВКИ

1. З метою підвищення рівня екологічної безпеки розроблена система заходів уникнення екологічної загрози забруднення навколишнього середовища розчинами сульфіду натрію, шляхом використання їх як сировини для виробництва розчинів полісульфідів натрію, колоїдної сірки, тіосульфату натрію та мідьвмісних і залізовмісних фунгіцидів.
2. В результаті проведеного моніторингу встановлено, що забруднення навколишнього природного середовища України сульфідами є значне; в найбільш небезпечних масштабах воно спостерігається у містах України, які знаходяться, переважно, в Донецько–Придніпровському промисловому регіоні.
3. Розроблена адекватна математична модель розчинення сірки сірколужними стоками. Встановлено, що процес лімітується швидкістю хімічної реакції, а визначені шляхом ідентифікації моделі експериментальним даним значення констант швидкості реакції склали: для температури 25°C $k = 1,497 \cdot 10^{-4}$ м/с; для температури 45°C $k = 3,306 \cdot 10^{-4}$ м/с; для температури 65°C $k = 2 \cdot 10,071 \cdot 10^{-4}$ м/с.
4. В результаті аналізу експериментальних даних встановлено, що екстрагування сірколужними стоками сірки із бідної тонкорозсіяної руди Подорожнянського родовища лімітується внутрішньою дифузією. Значення визначених шляхом ідентифікації експериментальних даних теоретичних коефіцієнтів дифузії склали: для температури 20°C , $D = 0,3268 \cdot 10^{-10}$ м²/с; для температури 50°C , $D = 2,672 \cdot 10^{-10}$ м²/с; для температури 65°C , $D = 6,889 \cdot 10^{-10}$ м²/с; для температури 80°C , $D = 16,78 \cdot 10^{-10}$ м²/с.
5. Проведені експериментальні дані показують, що екстрагування сірколужними стоками сірки із відходів її зберігання та транспортування лімітується швидкістю хімічної реакції, значення констант реакції, встановлені на основі ідентифікації експериментальних даних теорії дещо нижчі від встановлених раніше для випадку використання як сировини грудкової сірки, хоч і достатньо близькі.

6. Розроблено принципові технологічні схеми виробництва полісульфідів натрію методом розчинення сірки у розчині сульфідів натрію та шляхом екстрагування сірки із сірковмісних відходів розчином сульфідів натрію.
7. Проведені експериментальні дослідження окиснення розчинів полісульфідів натрію в лабораторній флотомашині, на основі яких встановлено, що отримана в результаті процесу колоїдна сірка відповідає необхідним якісним показникам, що дало можливість запропонувати принципову технологічну схему такого способу утилізації сірколужних стоків.
8. Експериментально досліджено процес осадження сульфідів натрію сульфатами міді та заліза. Встановлено, що оптимальні умови досягаються за умови застосування для осадження сульфату міді, вибір конкретного виду осаджувача повинен визначатись техніко-економічними розрахунками, кількість промивок не повинна перевищувати 2.
9. Встановлено, що для збільшення швидкості осадження сульфідів заліза потрібно нейтралізувати розчин, тобто довести рН середовища до 7. При проведенні реакції зв'язування сульфідної сірки в сульфід міді із наступним осадженням і відділенням утвореного розчину додаткова нейтралізація розчину недоцільна.
10. Дослідження методом рентгено-фазового аналізу та методом електронної мікроскопії отримані осадки показали їх поліфазний склад, що дає можливість використовувати отриманий продукт як фунгіцид.
11. Матеріали дисертаційної роботи передані у ВАТ «Інститут гірничохімічної промисловості» для використання в процесі проектування природоохоронних технологій (додаток 1).

ЛІТЕРАТУРА

1. Коваленко Г. Д. Основы экологии. / Г. Д. Коваленко, Г. С. Попенко // Учеб. пособие. – Х.: М-во образования и науки Украины, Харьк. нац. экон. ун-т. ИНЖЭК. –2009. – С.17-35.
2. Федоряк М. М. Основы екології. / М. М. Федоряк, Г. Г. Москалик // Навч. посіб. – Чернівці. – М-во освіти і науки України, ЧНУ. – 2009. – С. 10-22.
3. Драган О. Творчі задачі з екології та методика їх розв'язання / О.Драган // К. – Шк. Світ. – 2009. – 101 с.
4. Методологічні засади комплексного розвитку і розміщення продуктивних сил регіонів. – К. – РВПС України НАН України. – 1998. – С. 161.
5. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Під ред. проф. А.К. За польського // – Київ. – Лібра.– 2000. –552 с.
6. Патент 49-15156 /Япония/ Сикозу Касж. Коре К.К. Способ производства сульфида и бисульфида натрия. Приор. от 12.06.1967.
7. Патент 56-6363 /Япония/ Ниппон Сэкию К.К. Способ получения полисульфида натрия. Приор. от 30.11.1972 .
8. Патент 57–37398 Япония, МКИ С02F1/74. Способ очистки сточных жидкостей, содержащих сероводород / Сатоми Икуо, Судзуки Цуэно|| заявл.16.05.1979; опубл. 09.08.1982.
9. Заявка Японии № 57–59695, опубл. 10.04.1982. Способ очистки сточных вод, образующихся в процессе мокрого обессеривания коксового газа. МКИС 02 F 9/00, С 02 f 1/74.
- 10.Патент 56-149304 /Япония/ Санье Какусаку Карупу К.К. Получение полисульфида из отработанного в производстве крафтцеллюлозы водного раствора. Приор. от 23.04.1980.
- 11.Patent 436698 (GFR). Degussa A.G. Verfahren zur Herstellung von Natriumpolysulfiden aus den Elementen Natrium und Schwefel, date of patent 6.10.1984.

12. Patent 3803243 8 (GFR). Degussa A. G. Verfahren zur Herstellung von Natriumpolysulfiden aus den Elementen Natrium und Schwefel, date of patent 4.02.1988.
13. Patent 3005517 (GFR) Swanson, Rollen. Verfahren zum Entschweifen von Petroleumrückständen, date of patent 9.01.1980.
14. Patent 2441773 (GFR). Holter, Heinz. Regenerierung von Natrium-Sulfid-bzw. Natrium-Bisulfid-Lösungen bei der H₂S-Alkaliwäsche vorzugsweise in Kokereibetrieben, date of patent 31.08.1974.
15. Патент 3561921 (США). Получения аммиака и серы из растворов сульфида аммиака. Заявит. Институт нефти от 12.06.1968.
16. Патент 3561921 /США/ Получение аммиака и серы из растворов сульфида аммиака. Заявит. Институт нефти от 12.06.1968.
17. Patent 3876756 (USA). Oil Tampella AB. Method of preparing polysulfide solution, date of patent 22.01.1981
18. Patent 4216197 (USA). Converting Calcium Sulphide to calcium Oxide. Preparation of hydrosulfides, date of patent 13.06.1978.
19. Patent 3944486 (USA). the Lummus Co. Process for Treating sulfide containing Materials, date of patent 15.01.1973.
20. Патент Х2 5207927 США, опубли. 04.05.1993. Treatment of an aqueous stream containing water-soluble inorganic sulfide compounds. МКИ C02F1/72.
21. Patent 2203774 (France). Institut Francais du petrole, des Carburants et Lubrifiants. Procédé de fabrication de Soufre à partir de Solution de sulfites et de sulfures de sodium, date of patent 20.10.1972.
22. Patent 234712 (France). Institut Francais du Petrole. Procédé de régénération de solutions aqueuses de sulfures de sodium et de potassium et/ou d'ammonium, date of patent 22.03.1972.
23. Patent 2174109 (France). The mead Corp. Procédé Pour la récupération de produits Soufres, date of patent 29.02.1972.

24. Patent 2203774 (France). Institut Francais du petrole, des Carburants et Lubrifiants. Procédé de fabrication de Soufre air Solution de sulfites et de sulfures de sodium, date of patent 20.10.1972,
25. Patent 234712 (France). Institut Francais du Petrole. Procédé de refeneration de solutions aqueuses de sulfuris de sodium de potassium et/ou d ammonium, date of patent 22.03.1972.
26. Patent 1365700 (GB). Universal Products Co. Treatment of a salphite – and/or bisulphate-containing agucous stream to selectively produce elemental sulphuz, date of patent 4.11.1971.
27. Patent 1577201(GB) Rockwell international Corp. Method of treating alkali metal sulphide and carbonate mixtures, date of patent 31.031977.
28. Patent 1577201(GB) Rockwell international Corp. Method of treating alkali metal sulphide and carbonate mixtures, date of patent 31.031977.
29. Patent 1348548 (GB). Combustion INC. Pro, 53.
30. А.с. 33192 (Болгария) Ботева А., Димитрова Ф., Ангелова Х. и др. Получение твердого гидросульфида натрия. Приор. от 22.12.1981 г.
31. А.с. 33144 (Болгария) Ботева А., Димитрова Ф., Ангелова Х. и др. Получение твердого натрия. Приор. от 12.10.1982 г.
32. Патент 67961 (Румыния). Получение сульфида натрия. Заявит. Институт химии и металлургии. Приор. от 25.10. 1977г.
33. Патент 91173 (Румыния). Получение полисульфида кальция. Заявит. Институт инженерии и технологии. Приор. от 16.12.1983 г.
34. Патент 87923 (Румыния). Получение сульфата бария и сульфида натрия. Заявит. комбинат химии. Приор. от 16.12.1983 г.
35. А.с. СССР 1129186. Способ получения полисульфидов натрия. Киевский автомобильно-дорожный институт. Приор. от 17.16.1993.
36. Новые формы, виды, модификации серы и серной подотрасли. Тез. докл. Всес. конф. – Львов. – 88. – С. 77-78.
37. Сера и серосодержащие продукты: технология, свойства, применение. – Сб. научн. тр. ВНИПСера. – НИИТЕХИМ. –1990. – С. 38-41.

38. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. / Н.В.Романова, Я.М. Каличак // К. – Перун. – 1998. – С. 480.
39. Развитие технологии производства серы. – Сб. научн. тр. ВНИПСера. – М. – НИИТЭХИМ. – 1989. – С. 66-70.
40. Самсонов Г.В. Сульфиды. \ Г.В.Самсонов, С.В.Дроздова // – М. –Металлургия. – 1972. – С. 213–243.
41. Воробець В.С. Стан іонів та фотоелектрохімічні процеси в концентрованих полісульфідних розчинах. Дис. канд. хім. наук. 02.00.04 / В.С.Воробець // К. – 2003.
42. Компанія «ЭКОТОН» – обладнання і технології для очистки сточних вод [Електронний ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ekoton.com/>.
43. Щукарев С. А. / Неорганическая химия // М.– Высшая школа. – 1970-1974.–т.1 – 271 с.
44. Филов В.А. Вредные химические вещества / В.А.Филов, Л.А.Тиунов, А.Л.Бандман // М. – Химия . – 1994. – 455 с.
45. Фунг Ти Ши. Кинетика и механизм окисления сульфида натрия молекулярным кислородом в присутствии медьсодержащих ионитов КБ-4 / Ти Ши Фунг, А.Н.Астанина., А.П.Руденко // Вестник МГУ. Сер. Химия. – 1984. – т. 25. – № 1. – С. 85–88.
46. Воган Д. Химия сульфидных минералов / Д.Воган, Д.Крейг // – М. –Мир. – 1981.
47. Екологія Львівщини / 1998. – Львів. – 1999. – 11 с.
48. Абрамович И.А. Сов. вести. дерматол. / И.А.Абрамович, Ю.А. Табачник // № 1. – 13. –1982.
49. Ріпак Н.С. Негативний вплив сульфідів та сірководню на людей та на навколишнє середовище / Н.С.Ріпак, М.С.Мальований // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування.– Зб. мат. I Міжнар. конгр., Львів, 2009.– Л. Видавн. нац. університету “Львівська політехніка”.– 2009. – С. 53–54.

50. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах. – М. – Легкая промышленность. – 1982. – 264 с.
51. Ластухін Ю.О. Харчові добавки. Е-коди. Будова. Одержання. Властивості. / Львів: Центр Європи, 2009 - 836 с.
52. Габович Р.Д. Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ / Р.Д. Габович, Л.С. Припутина // К. – "Здоров'я". – 1987. – 237 с.
53. Вредные вещества в промышленности. Ч. II. изд. 6-е испр. – "Химия". – 1971. – С. 84-85.
54. Кошелев Ф.Ф. Общая технология резины / Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, Н.С. Климов // Химия. – М. – 1978. – 445 с.
55. Рагулин В.В. Технология шинного производства / В. В. Рагулин // М. – Химия. – 1970. – 145 с.
56. Крайнова Ю.С. Изучение вулканизационных характеристик резиновых композиций, полученных с использованием олигомерных серосодержащих циклоалкенов / Ю.С. Крайнова, Т.В. Башкатова, М. В. Рылова и др. // Тез. докл. II Междун. кон. студ. и аспирантов. Синтез, исследование свойств, модиф. и перераб. высокомолекулярных соединений. Казань. – 2005. – С. 147.
57. Потураев В.Н. Прикладная механика резины / В.Н. Потураев, В.И. Дырда, И.И. Круш // Киев. – Наукова думка. – 1980. – 357 с.
58. Шварц А.И. Состояние и перспективы развития производства резиновых изделий литьевым методом / А.И. Шварц, Ю.С. Кошаров // Нефтехим. – 1968. – С. 46
59. Василів Н.П. Паперова промисловість України (XVI-XX ст.). Автореф. дис. на здобуття наук. ступ. д-ра іст. наук. / Н.П. Василів // – Чернівці. – 2005. – 34 с.
60. Архипов Г.С. Технология кожи / Г.С. Архипов // М. – Легпромбытиздат. – 1988. – 204 с.
61. Вебер И.В. Очистка сточных вод кожевенных заводов от сульфидов / И.В. Вебер, И.В. Вакулова // Кожевенно-обувная промышленность. – 1983. – № 7. – С. 8-10.

62. Стукач Т.Н. Аграрный сектор Украины в сельскохозяйственном процессе / Т.Н. Стукач // К. – 2008. – 301 с.
63. Шпек М. П. Основи сільського господарства. Курс лекцій / М.П.Шпек, Р.М. Стеців // 2008. – 263 с.
64. Применение серы и серосодержащих отходов в строительной индустрии. Тез. докл. 1 Всес. конф. – Львов. – 1990. – С. 93–94.
65. Ионов Ю.А. Исследование адгезийной прочности соединений тиоколовых герметиков с металлом / Ю.А.Ионов, Ю.Л.Морозов // Клеигерметики. Технология. – 2006. – №12. – С. 22–26.
66. Полютин Ф.М. Однокомпонентный герметизирующий материал на основе жидкого тиокола / Ф.М.Полютин, А.В.Контуров, И.С.Матвеева и др. // Вестник Казанского технол.ун-та. – 2006. – №2. – С. 58–60.
67. Сиркис А.Л. Использование тиосульфатных растворов при автоклавной переработке пирротиновых концентратов / А.Л.Сиркис // Цветные металлы. – 1987. – № 8 – С. 18–22.
68. Яворський В.Т. Електрохімічне одержання металів у водних розчинах. Навч. посібник / В.Т.Яворський, О.І.Кунтий, С.І.Козак., В.М.Срібний // Нац.ун-т «Львів. політехніка», держ. підприємство «Аргентум». – 1999. – 117 с.
69. Черняк А.С. Проблема катализа в химико-металургии минерального сырья / А.С.Черняк // М. – Наука “Новые процессы в комбинированных схемах”. – 1989. – 35 с.
70. Гутин В.А. Исследование поведения полисульфидной серы в процессах дезинтеграции и серной флотации окислительной автоклавной технологии / В.А.Гутин, Б.И.Ерехин // Цветные металлы. – 1989. – № 1, С. 39–42.
71. Яковлев В.В. Повышение эффективности серосульфидной флотации при автоклавной переработке пирротиновых концентратов / В.В.Яковлев, М.С.Манцевич, В.Л.Щербаков // Цветные металлы. – 1986. – №2. – С. 88–89.
72. Кочетков А.Ю. Технология электрокоагуляционной каталитической очистки сточных вод, содержащих кобальт / А.Ю.Кочетков, Н.А. Коваленко,

- Р.П.Кочеткова, С.А.Резников, В.Д.Швыдкий, Ю.Г.Шимко, Е.Л.Паршина, Химия и химическая технология. - 2006. - Т. 49, № 6. - С. 70-72.
73. Петров А.К. Технология деревообрабатывающих предприятий /А.К. Петров. // М. – Лесная промышленность. – 1974. – 269 с.
- 74.Организационно-технологические альтернативы межотраслевой интеграции предприятий кожевенной промышленности: /Науч. ред. В.В.Анохин// . – К. – Ин-т економіки НАН України.– 1998. – 145 с.
- 75.Основы экологии. Учеб. пособие. / Г.Д.Коваленко, Г. С.Попенко // М-во образования и науки Украины. Харьк. нац. экон. Ун-т. ИНЖЭК. 2009. – С. 17–35.
- 76.Пасхавер Б.Й. Виклики і шляхи агропродовольчого розвитку / Пасхавер Б.Й. та ін. // НАН України, Ін-т економіки та прогнозування. – К. – 2009. – 431 с.
- 77.Ступаков В.П. Основи сільського господарства / В.П.Ступаков, А.Г.Михайловський, С.С.Рубін // Вища школа. –К. – 1983. – 392 с.
- 78.Молодежь в науке. Прил. к журн. «Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі». Серия аграрных наук / под ред. В.Г.Гусаков.// 2008. – С. 436.
- 79.Технология производства продукции растениеводства / Под ред. И.П. Фирсова// Агропромиздат. – М. – 1989. – 432 с.
- 80.Кузнецова С.И. Введение в геологическую микробиологию / С.И. Кузнецова, М.В. Иванов, Н.Н. Лялькова // – М. – Изд-во Ростовского университета. – 1972. – 348 с.
- 81.Россоха В. В. Технологічний розвиток агропромислового виробництва / В. В. Россоха // ННЦ Ін-т аграр. економіки К. – 2009. – 112 с.
- 82.Микроэлементы в сельском хозяйстве / под ред. С. Ю. Булыгина // Днепропетровск . –Днепркнига. – 2003. – 80 с.
- 83.Кармазин І.В. Добрива європейської якості / Кармазин І.В., Адаменко С. М. // Агроном. – 2005. – № 4. – С. 92–96..
- 84.Заришняк А. С. Позакоренеve внесення мікродобриw при вирощуванні цукрових буряків // Цукрові буряки.– 2006. – № 4. – С. 17–19.

85. Литвин О.Б. Основы технологии синтеза каучуков. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. – М. – 1959. – с. 487-488.
86. Синтетический каучук / Под ред. И. В. Гармонова // 2-е изд. перераб. Химия. – Л. – 1983. – С. 472-474.
87. Аверко-Антонович Л.А.. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе /Л.А.Аверко-Антонович, П.А.Кирпичников, Р.А. Смыслова// – Л.: Химия, 1983. –128 с
88. Уржумцев Ю.С. О паспортизации вязкоупругих характеристик полимерных материалов / Ю.С.Уржумцев, Ю.О.Янсон // М. –Механика композитных материалов. –1979. – 437 с.
89. Ткачук К.Н. Промышленная экология /К.Н.Ткачук., Д.Ф.Иванчук, М.А. Халимовский и др.// Киев. – К. : УМК ВО, 1992. - 267 с.
90. Мальований М.С. Оцінка стратегії уникнення екологічної загрози від забруднення навколишнього середовища розчинами сульфідів натрію / М.С.Мальований, Н.С.Ріпак // Хімічна та екологічна освіта, стан і персп. розвитку. Укр. наук. практ. конф. – Зб. наукових пр.Едельвейс і К.–2008. – С. 172–174.
91. Ріпак Н.С. Проблема забруднення навколишнього середовища сірколужними стоками / Н.С.Ріпак // Вісн. Нац. Ун-ту «Львівська політехніка ». – Хімія, технологія речовин та їх застосування.– 2004. С.165-170.
92. Мальований М.С. Комплексна стратегія попередження забруднення навколишнього середовища сульфідвмісними стоками / М.С.Мальований, Н.С.Ріпак, І.М. Ільків //Екологія и промышленность, 2010, №3. – С.36-42.
93. Мальований М.С. Теоретичні основи процесів автокаталітичного розчинення сірки та розроблення технології полісульфідів натрію. Автореф. докт. дис. /М.С.Мальований// Львів. політехн.ін-т. –1997. –36 с.
94. Мальований М.С. Шляхи знешкодження сірколужних стоків очищення нафтопродуктів від сполук сірки /М.С.Мальований, О.Р.Попович, Н.С.Ріпак // Ш Наук. – технічна конф. “Поступ в нафтопереробній і нафтохімічній промисловості”.– Зб.тез.доп. – 2004. – Л. – С. 200–201.

95. Мальований М.С. Утилізація сірколужних стоків очищення нафти від сполук сірки / XII (ежегодная) международная научно-техническая конференция «Экологическая и техногенная безопасность, охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов». – сб. науч. трудов, Т. 3. – Харьков. – 2004. – 697 с.
96. Ахмадуллина А.Г. Локальная окислительно-каталитическая очистка сточных вод / А.Г.Ахмадуллина, Б.В.Кижаяев, Н.М.Абрамова и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 3. – С. 42–44.
97. Кочетков А. Ю. Технология электрокоагуляционной каталитической очистки сточных вод, содержащих кобальт / А.Ю.Кочетков, Н.А. Коваленко, Р.П.Кочеткова // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 27. – N 1. – С. 69–79.
98. Пат. 2099292 России, МКИ С02F1/74. Способ очистки сточных вод от сульфидов / Сальникова Е.О., Передерий О.Г. // опубл. 20.12.1977.
99. Стучинская Т.Д. Каталитическое окисление растворов сульфида натрия кислородом при повышенном давлении / Т.Д.Стучинская, Н.Н.Кундо, Г.И.Анисифоров и др. // Журн. прикл. хим. – 1988. – Т.2. – С.2400–2404.
100. Горобец С.В. Оптимизация функциональных параметров высокоградиентных насадок магнитных фильтров для очистки жидких сред / С.В. Горобец, О.Ю Горобец. 2005 // 7 Междунар.Плес. конф. по магнит. жидкостям. – 1996. – С.182.
101. Израель Ю.А. Екологія і контроль стану природного середовища. М. – Гидрометеоиздат. – 1984. – 560 с.
102. Черняк А.С. Природные сорбенты в процессах очистки воды / А.С.Черняк, Ю.И.Тарасевич // – Киев. – Наукова думка. – 1981, – 208 с. 91.
103. Гоба В.Е. Сорбционная очистка сточных вод химических производств с помощью активных антрацитов / В.Е.Гоба, С.С.Ставицкая, А.Н. Томашевская и др. // Химия и технология воды. – М. – 2003. – т. 25.
104. Голубовская Э.К. Биологические основы очистки воды / Э.К. Голубовская // – М. – Высшая школа. – 1978 - 271 с.

105. Клячко В.А. Очистка от сероводорода природных и сточных вод / В.А.Клячко, Г.Ю.Асс, О.Д.Левентон // Водоснабжение и санитарная техника. – 1973. – №10. – С. 29-34.
106. Клячко В.А. Очистка природных вод / В.А.Клячко, И.Э.Апельцин// Стройиздат. – М.– 1971. – 579 с.
107. Захалаявко Г.А. Окисление водного раствора сульфида натрия в присутствие метакаолинита / Г.А. Захалаявко, Н.В.Гороховатская, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 1985. – т.7. – № 5. – С. 17–20.
108. Захалаявко Г.А. Применение катион замещенных форм клиноптилолита в жидкофазном окислении сульфидов / Г.А. Захалаявко, Н.В. Гороховатская, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 1986. – т.8. – №6. – С. 21–23.
109. Позин М.Е. Технология минеральных солей / М.Е.Позин // Л. – Химия.– Т.1. – 1997. – 547 с.
110. Золотова Е.Ф. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода / Е.Ф.Золотова, Г.Ю.Асс // М. – Стройиздат. – 1975. – 177 с.
111. Щукарев С. А. Лекции по общему курсу химии / Изд-во ЛГУ. 1964. – т. I. – 441 с.
112. Кузубова Л.И. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование) /Л.И.Кузубова, В.Н.Кобрина // Новосибирск, Экология, НИОХ – вып. 38. – 1996. –132 с.
113. Горелов Н.В. Роль катализаторов в процессе окисления сульфидов / Н. В. Горелов // Ленинград. – 1984.
114. Кундо Н.Н. Механизм каталитического действия тетрасуль- фотатоцианина кобальта / Кундо Н.Н., Кейер Н.П. // Журнал физ. химии., 1968. – т.42. – №6. –С. 1352–1358.
115. Ахмадуллина А.Г. Гетерогенный фталоцианиновый катализатор жидкофазного окисления сульфида и меркаптида натрия / А.Г.Ахмадуллина, И.К.Хрущева, А.М.Мазгаров и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – №8 – С. 42–43.

116. Патриляк Л.К., Гетерогенно-каталитические карбоний-ионные превращения углеводов. – Дис. д-ра. хим. Наук. – Киев. – 2006.
117. Баран І. Метаболізм органічних сполук у зелених фототрофних сіркобактерій та утилізація ними сірководню / І. Баран, О.Мороз, С.Гудзь, С. Гнатуш // Вісн. Львів. ун-ту., сер. біол. 2003. Вип. 33. С. 132–140
118. Мальований М.С. Утилізація розчинів сульфідів натрію шляхом застосування їх як сировини у виробництві полісульфідів натрію./ М.С. Мальований, Н.С.Ріпак. // КНУ ім. Михайла Остроградського. – Вип. 6. –2010(65). –ч.1. – С. 174.
119. Мальований М.С. Утилізація сірколужних відходів шляхом використання їх для екстрагування сірки з бідних сірчаних руд / М.С. Мальований. Н.С.Ріпак // Вісник Вінницького політехнічного інституту. –2012. – №1.
120. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.Химия. – 1977. – 464 с
121. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод / Г.И. Николадзе // М. – Стройиздат. – 1978. – С.161.
122. Соколова Г. А. Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий / Г. А. Соколова, Г. И. Каравайко // – М. – Наука, 1964. –124 с.
123. Лис Г. Биохимия автотрофных бактерий / Г.Лис // М. – ИЛ. – 1958. –34 с.
124. Сорокин Ю. И. Механизм окисления сероводорода в водоемах и эффективность использования энергии окисления для биосинтеза / Ю.И. Сорокин // М. – ДАН СРСР. – т. 183. – № 2. – 1968.
125. Мальований М.С. Співполімеризація сірки з дициклопентадієнами. Кінетика процесу / М.С. Мальований // - Хімічна промисловість України. – №1 (66). – 2005. – С. 31-33.
126. Горленко В. М. Экология водных микроорганизмов / В. М. Горленко, Г. А. Дубина., С. И. Кузнецов // М. – Наука. – 1977. – С. 289
127. Кузнецова С.И. Введение в геологическую микробиологию / С. И.Кузнецова, М.В.Иванов, Н.Н.Лялькова // – М. – Изд-во Ростовского ун-та. – 1972. – 348 с.

128. Бондар О. І. Екологічна безпека та охорона навколишнього середовища / О. І. Бондар, Г. І. Рудько // – Київ. – ЕКМО. – 2004. – 423 с.
129. Мишустин Е.Н. Микробиология / Е.Н. Мишустин В.Т. Емцев // М. – Агропромиздат. – 1987. – С. 194–197.
130. Мальований М.С. Осадження сульфідів солями заліза та міді./ М.С.Мальований, Н.С.Ріпак // XV Междунар.научн.-техн.конф. «Екологическая и техногенная безопасность, охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов, сб.Науч. Трудов. – Т.26. –Харьков. – 2007. –С. 151.
131. Захалаяк Г.А. Использование карбоксильного катионита в очистке природных вод от сероводорода / Захалаяк Г.А., Гороховатская Н.В., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. 1987.–Т.9. –№ 5.– С. 459–460.
132. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман // Л. – Химия. – 1980. – С. 104-107
133. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман // Л. – Химия. – 1980. – С. 34.
134. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман // Л. – Химия. – 1980. – С. 37
135. Сорокіна К. Б. Технологія переробки та утилізації осадів: навч. посібник / К.Б.Сорокіна, С.Б.Козловська // Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х.– 2012. – 226 с.
136. Спиро Н.С. Труды ВНИИГалургии. –1959. – Вып.36. – 281 с.
137. Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств. Часть III. Массообмін в системах с твердой фазой. – Львов. –1988. –С.113. –114.
138. Тананаев И.В. / И.В. Тананаев., Н.В. Мзаурешвили // ЖНХ. – 1956. – т. 1. – № 10. –С. 2216–2231.
139. Вассерман И. М. Хим. пром. / И. М. Вассерман, Е. А. Фомина.// 1963. – № 8. –47 с.

140. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Л. – Химия. –1980. – С.35
141. Басоло Ф. Механизмы неорганических реакций / Ф.Басоло, Р.Пирсон // «Мир». – М. – 1971. – 587 с.
142. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Л. – Химия.–1980.– С.111-115.
143. Дьоміна Т.А. Екологія, природокористування, охорона навколишнього середовища. – М. – Аспект Пресс. – 1995. – 143 с.
144. Дерягин М.В. Физика твердого тела. / М.В.Дерягин, М.С.Мецик // 1969. – т.1. – С.1521.
145. Гордин И.В. Оптимизация химико-технологических систем очистки промышленных сточных вод / И.В.Гордин, Н.Б.Манусова, Д.Н.Смирнов // Л. – Химия. – 1977. –176 с.
146. Соосаждение. [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.ximuk.ru / encyklopedia /](http://www.ximuk.ru/encyklopedia/).
147. Аналитическая химия. / Под ред. А.А.Ищенко // – М. – Издат. центр "Академия".– 2004. – 320 с.
148. Аксельруд Г.А. Массообмен в системе твердое тело–жидкость / Г.А.Аксельруд // Изд. Львовского уни-верситета. – 1970. – 188 с.
149. Донцова Т.А. Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин: / Т.А. Донцова, І.М. Астрелін // Навч. посіб. – К. НТУУ «КПІ». – 2011. – 146 с.
150. Экология окружающей среды стран СНГ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ecologylife.ru/>.
151. Статистичні дані обласного управління. Івано-Франківськ. – 2009. – 56 с.
152. Статистичний збірник "Довкілля України". – К., 2008. – С. 48.
153. Гиллер Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний. – М. – Недра. –1966. – 264 с.

«Затверджую»

Заступник генерального директора

ВАТ «Інститут гірничохімічної
промисловості»



Гелетій Г.М.

12 квітня 2010 року

АКТ

передачі матеріалів дисертаційної роботи Ріпака Н.С. «Забезпечення екологічної безпеки від забруднення довкілля сірколужними стоками шляхом впровадження комплексної стратегії їх утилізації» для використання в процесі проектування промислових установок утилізації сірколужних розчинів

Цим актом стверджується, що Ріпаком Н.С. передано ВАТ «ГІРХІМПРОМ» результати його дисертаційної роботи, яка представляє практичний інтерес для ВАТ «ГІРХІМПРОМ» в частині розроблення та встановлення оптимальних параметрів реалізації технологій утилізації сірколужних розчинів – багатотоннажних відходів очищення газових сумішей від сірководню. Розроблені дисертантом технологічні схеми виробництва полісульфідних розчинів за умови використання як сировини сірколужних розчинів, грудкової сірки або сірковмісних відходів транспортування та зберігання сірки, окислення полісульфідних розчинів киснем повітря у флотомашині з отриманням дисперсної сірки та розчину тіосульфату натрію, осадження сульфідів натрію сульфатами міді та заліза будуть використані при проектуванні промислових установок утилізації сірколужних стоків.

