

Винахід відноситься до галузі зрошувального землеробства, а саме до способів покращання іригаційної якості лужних мінералізованих зрошувальних вод шляхом зниження їх лужності, солонцюючої дії на ґрунт та забруднення його важкими металами.

Відомі способи покращання якості лужних мінералізованих вод шляхом їх обробки сірчаною кислотою та фосфогіпсом [1, 2]. Ці способи застосовувалися у 1985-90рр. у зоні Дунай-Дністровської зрошувальної системи. Але виявилось, що вони, не зважаючи на зниження лужності води та її солонцюючої здатності, не спроможні зменшувати у воді вміст важких металів. Навпаки, з фосфогіпсом у воду вносилися такі токсичні елементи, як стронцій і фтор.

Також відомий спосіб фізико-хімічного обробки лужної мінералізованої води, який включає виготовлення аноліту у зоні позитивного електроду електролізера з рН 2.5-3.0 з наступною обробкою аноліту крейдою [3]. Недоліком цього способу є те, що він також не спроможний зменшувати вміст важких металів у зрошувальних водах.

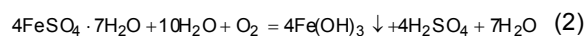
Найбільш близький за своєю суттю є спосіб хімічної обробки зрошувальної води [7], який полягає в тому, що меліорант-крейду, оброблену сірчаною кислотою, вносять у поливну воду, що змінює співвідношення катіонів у бік переважання кальцію. Однак вміст катіонів важких металів зменшувався незначно (табл.1-2). Проте у даний час більшість вод, що використовуються для зрошення, забруднені важкими металами, переважно свинцем, кадмієм, нікелем, хромом, кобальтом (Pb, Cd, Ni, Cr, Co), які є найбільш токсичними для сільськогосподарських культур і небезпечними для навколишнього середовища. Крім того, застосування у цьому способі сірчаної кислоти, яка є джерелом підвищеної небезпеки, вимагає додаткових засобів захисту робітників.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу хімічного обробки зрошувальної води, забрудненої лужними солями та важкими металами, за рахунок збільшення співвідношення катіонів кальцію до лужних катіонів натрію, усунення солонцюючої дії зрошувальної води на ґрунт, зниження вмісту важких металів шляхом зв'язування їх у малорозчинні форми, що призведе до покращення екології навколишнього середовища.

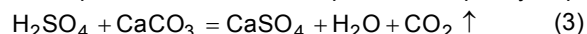
Поставлена задача досягається тим, що у відомому способі хімічної обробки зрошувальної води, який включає внесення у воду меліоранту з крейди, обробленої сірчаною кислотою, згідно винаходу меліорант отримують за взаємодією крейди та сірчаної кислоти, яку одержують в результаті реакції гідролізу двовалентного заліза залізного купоросу з додатковим одержанням гідроксидів 2- та 3-и валентного заліза, які зв'язують важкі метали у нерухомі сполуки, які відфільтровуються, компоненти беруть у кількості:

залізного купоросу 3,9г,  
крейди 1,4г на 1дм<sup>3</sup> води.

Сірчана кислота отримується при хімічних реакціях гідролізу та окислення двовалентного заліза залізного купоросу за реакціями:

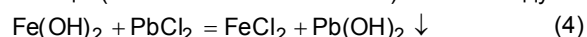


Сірчана кислота хімічно розкладає крейду за реакцією:



Сірчанокислений кальцій, насичений вуглекислою, має значно більшу розчинність у всіх водах проти  $\text{CaCO}_3$ , тому вміст катіонів кальцію і співвідношення його до лужних катіонів змінюється до необхідних параметрів. Водночас дещо знижується і значення рН та утворюються гідроксиди 2- та 3-и валентного заліза, що вступають у реакції з солями важких металів.

Додаткове внесення в воду залізного купоросу призводить до додаткового утворення у воді гідроксидів заліза і сірчаної кислоти, що нейтралізує лужність води, а гідроксиди зв'язують хімічні сполуки важких металів у воді в малорозчинні форми. Можливі при цьому такі реакції: з випадом в осад гідроксиду свинцю, сірчанокислового свинцю (можливо й інших металів) і його оксиду:



Можливі й реакції комплексоутворення заліза і свинцю в малорозчинні форми комплексних солей з випадінням їх в осадок. Таким чином, вміст важких металів в вихідній воді зменшиться.

Приклад здійснювання способу

Проведено модельний дослід. Взято вихідну лужну мінералізовану зрошувальну воду, забруднену важкими металами зі ставка с. Піски Ясинуватського р-ну Донецької області дослідного господарства Донецького інституту агропромислового виробництва. Як свідчать дані таблиць 1-2, ця вода оцінюється згідно з ДСТУ 2730-94 [4] як обмежено придатна для зрошення (2 клас) за небезпекою засолення і підлуження ґрунту і як непридатна за небезпекою осолонцювання. За вмістом важких металів, згідно з ВНД 33-5.5-06-99 [5], вода відноситься до 2-го класу (обмежено придатна) за вмістом нікелю, проте за вмістом свинцю, кадмію та кобальту вона зовсім непридатна. Тому, щоб використовувати цю воду для зрошення її слід обов'язково меліорувати кальцієвими меліорантами та очистити від важких металів.

Розрахунок дози кальцієвого меліоранта виконується за рекомендованою формулою і згідно з НТД 0497-055-05-93 [6]:

$$N_1 = \frac{[100 \cdot (\text{Na} + \text{K}) - (\text{Na} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Mg}) \cdot D] \cdot a \cdot k}{D},$$

де  $N_1$  - доза меліоранту, кг/м<sup>3</sup> води;

Na, K, Ca, Mg - вміст цих катіонів у зрошувальній воді, мекв/дм<sup>3</sup>;

D - відношення суми Na+K до суми всіх катіонів, при якому вода не буде солонцювати ґрунт, %;

a - грамове значення 1 мекв меліоранту;

k - коефіцієнт, що враховує вміст вологи і домішок у меліоранті.

Для крейди, яка взята у досліді k=1,1. Для вихідної води дослідів Na - 27,5, K - 0,3, Ca - 7,5-8,5, D - 40, a - 0,050. Підставляємо ці дані у формулу.

$$N_1 = \frac{[100 \cdot 27,5 - (27,5 \cdot 40 + 16 \cdot 40)] \cdot 0,05 \cdot 1,1}{40} = 14 \text{ кг/м}^3 = 14 \text{ г/дм}^3$$

Визначена таким чином доза крейди буде меліорувати воду тільки у тому разі, якщо вона цілком розчиниться у вихідній лужній мінералізованій воді. Хімічна розчинність крейди у воді дуже мала (0,02г/дм<sup>3</sup> при 20°C), тому необхідно крейду хімічно розкласти сірчаною кислотою до CaSO<sub>4</sub>, хімічна розчинність якого досягає 2г/дм<sup>3</sup>. З наведених реакцій 1 та 3 видно, що одна грам-молекула залізного купоросу дає одну грам-молекулу сірчаної кислоти, яка розкладає одну грам-молекулу крейди, тобто 278г FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O розкладає 100г CaCO<sub>3</sub>, відповідно для дози 1,4г/дм<sup>3</sup> крейди буде необхідно 3,9г залізного купоросу. На 1дм<sup>3</sup> вихідної води дослідів - відповідно 3,9г купоросу і 1,4г крейди.

У модельному досліді наважки купоросу і крейди у такому співвідношенні були змішані і розчинені у воді в співвідношенні вода-меліорант 1:1. Після закінчення хімічних реакцій гідролізу купоросу і розкладення крейди (що відзначається по відсутності виділення CO<sub>2</sub>) продукт реакцій був внесений у весь об'єм вихідної води. Після перемішування і наступного відстоювання обробленої води протягом однієї доби воду фільтрували через паперовий фільтр і аналізували на вміст солей і важких металів.

Одночасно, згідно прототипу, наважку 1,4г крейди обробили еквівалентною кількістю сірчаної кислоти. Крейду змочили водою до суспензії, додали 0,78г 95,6 % кислоти. Коли пройшла реакція, суміш змішали з мінералізованою водою (1л). Воду оставили на добу, потім її профільтрували і визначили вміст важких металів та іонів солей.

Результати хімічного аналізу (табл.1-2) показують, що в обробленій обома способами воді значно підвищився вміст кальцію (катіону Ca<sup>2+</sup>) і аніону SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а також знизилась лужність води (зниження рН з 8,15 до 7,05, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> з 9,3 до 4,7 мекв). Іригаційна оцінка води за критерієм осолонцювання і підлучення ґрунту показує, що після обробки вода стала придатною для зрошення.

За вмістом важких металів вода після обробки стала менш забрудненою, однак тільки при обробці крейдою із залізним купоросом значно знизився вміст свинцю, кадмію, кобальту, нікелю, дещо зріс вміст заліза, однак вміст цих металів був на рівні обмежено придатної води для зрошення, що дозволяє її використовувати із застосуванням певних прийомів, які запобігають більшому накопиченню рухомої форми цих металів у ґрунті при зрошенні (промивка, хімічна меліорація ґрунту, фітомеліорація та інші). При обробці води крейдою та кислотою (прототип) вміст важких металів знизився не суттєво.

Для обробки води у виробничих умовах можливе використання існуючого технічного обладнання для кислування і гіпсування мінералізованих лужних вод, що застосовувалося у зоні Дунай-Дністровської зрошувальної системи та інших.

Утилізація осаду обробленої води можлива у шламонакопичувачах, а при деяких умовах можливе внесення його у ґрунти.

Таблиця 1

№ № п/п	Спосіб обробки води	Сума іонів		рН	Іони, мекв/дм <sup>3</sup>							Іригаційна оцінка		
		г/дм <sup>3</sup>	мекв/дм <sup>3</sup>		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	За небез- пекою засолення ґрунту	підлу- ження	осолон- цювання
1	Без обробки	2,96	85,4	8,15	9,3	4,7	28,7	6,7	9,5	26,2	0,3	2 кл.	2 кл.	3 кл. (не при- датна)
2	Обробка FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O+CaCO <sub>3</sub> (3,9+1,4г/дм <sup>3</sup> )	4,35	127,6	7,05	4,7	4,6	54,5	29,8	9,2	24,5	0,3	2 кл.	1 кл.	1 кл.
3	Обробка H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CaCO <sub>3</sub> (0,78+1,4г/дм <sup>3</sup> ). Прототип	4,31	126,0	7,45	7,7	5,4	49,9	29,2	9,8	23,8	0,2	2 кл.	1 кл.	1 кл.

Таблиця 2

№№- п/п	Спосіб обробки води	Вміст металів									Іригаційна оцінка
		Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Pb	Cd	Cr <sup>3+</sup>	
1	Без обробки	0,023	0,041	0,085	0,019	0,137	0,069	0,875	0,037	0,020	Не придатна за Pb, Cd, Co (3 кл.), за Ni - 2 кл.
2	Обробка FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O+CaCO <sub>3</sub> (3,9+1, 4 г/дм <sup>3</sup> )	0,019	0,033	3,5	0,019	0,085	0,036	0,041	0,010	0,013	Обмежено придатна за Pb, Ni, Cd, Co, Fe

											(2 кл.)
3	Обробка $H_2SO_4 + CaCO_3$ (0,78+1,4 г/дм <sup>3</sup> ). Прототип	0,032	0,035	0,098	0,013	0,120	0,052	0,400	0,042	0,008	Обмежено придатна за Ni (2 кл.). Не придатна за Pb, Cd, Co (3 кл.)
ГДК		>1,0	>1,0	>5,0	>0,2	>0,2	>0,05	>0,05	>0,01	>0,5	

Джерела інформації

1. А.С. №211944 А017/00 "Способ обработки щелочной оросительной воды серной кислотой".
2. А.С. №1140722 А01G25/00 "Способ мелиорации почв".
3. Д.П. № 39499А 7 С02F1/00 "Спосіб фізико-хімічного обробітку мінералізованої зрошувальної води".
4. ДСТУ 2730-94. Якість природної води для зрошення. Агрономічні критерії. -Київ: Держстандарт України.
5. ВНД 33-5.5-06-99. Охорона водних, ґрунтових та рослинних ресурсів від забруднення важкими металами в умовах зрошення. - Київ: Держводгосп У країни. -1999. -С.8.
6. НТД 0497-055-05-93. Інструкція з хімічної меліорації зрошуваних ґрунтів. -Харків, 1993.-С.6.
7. Зрошувані землі Дунай-Дністровської зрошувальної системи: еволюція, екологія, моніторинг, охорона, родючість / За ред. С.А. Балюка. - Харків, 2001.-260с.