

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ШОСТКИНСЬКИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

Круглова Наталія Олександрівна

УДК 661.882/221

**УТИЛІЗАЦІЯ ШЛАМІВ ВИРОБНИЦТВА ТИТАНООКСИДНИХ
ПІГМЕНТІВ ЯК ЗАСІБ ЗНИЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО
НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ**

21. 06. 01 – екологічна безпека

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник:
Мараховська Олександра Юріївна
кандидат технічних наук, доцент

Шостка – 2014 р.

ЗМІСТ

	С.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	6
ВСТУП.....	7

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ЕКОЛОГІЧНОЇ ПРОБЛЕМИ НАКОПИЧЕННЯ ТВЕРДИХ ВИРОБНИЧИХ ВІДХОДІВ ТА ЇХ РЕСУРСНИЙ

ПОТЕНЦІАЛ.....	14
1.1 Виробництво титан(IV) оксиду. Види відходів	14
1.2 Властивості відходів виробництва з агресивною реакцією середовища відносно ґрунтових екосистем та літосфери	19
1.3 Потенціал відходів виробництва як джерело цінних промислових речовин	26
1.3.1 Огляд причин утворення ТВ при розчиненні ільменітів за сульфатною технологією	26
1.3.2 Аналітичний огляд підходів щодо технологічних способів переробки ТВ	27
1.3.3 Використання відходів виробництва при виготовленні будівельної кераміки.....	37
1.4 Постановка завдань досліджень	39

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	41
2.1 Об'єкт і предмет дослідження	41
2.1.1 Ґрунт як об'єкт дослідження	42
2.1.2 ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного як об'єкт дослідження.....	47
2.2 Лабораторні установки.....	49

2.2.1 Лабораторна установка для проведення експериментальних досліджень закисленості ґрунту розчином сульфатної кислоти	49
2.2.2 Лабораторна установка дослідження процесів для сульфатнокислотного вилуговування у розчин титан(IV) оксиду з ТВ	50
2.3 Методика проведення аналізів	51
2.3.1 Розрахунок гідролітичної кислотності.....	51
2.3.2 Визначення коефіцієнта фільтрації	51
2.3.3 Аналітичні методи дослідження ТВ	53
2.3.4 Аналітичні методи визначення складу технологічних розчинів.....	60
2.3.5 Термічні методи дослідження	61
2.3.6 Спектроскопічні методи	62
2.4 Методи дослідження «вторинних» ТВ	63
2.5 Методи дослідження продукту гідролізу	63
2.6 Програмне забезпечення	63
2.7 Оцінка похибок вимірювання.....	64
Висновки до розділу 2.....	65

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ СТАНУ ТЕХНОГЕННОГО

ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТІВ.....	67
3.1 Постановка проблеми	67
3.2 Лабораторні дослідження забруднення ґрунтових екосистем	67
3.3 Математичне моделювання та прогнозування техногенного забруднення ТВ ґрунтових екосистем	70
3.3.1 Модель процесу інфільтрації розчину сульфатної кислоти до ґрунту.....	70
3.4 Перевірка адекватності математичної моделі розподілу валового вмісту сульфатної кислоти від глибини середовища перебування	76
Висновки до розділу 3.....	77

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ТВ	79
4.1. Дослідження складу та фізико-хімічні властивості ТВ виробництва титан(IV) оксиду	79
4.1.1. Хімічний склад ТВ	79
4.1.2. Структурно-механічні та фізико-хімічні властивості ТВ	85
4.2 Розробка технологічних основ переробки ТВ	87
4.2.1 Фізико-хімічне обґрунтування вибору сульфатнокислотного методу переробки ТВ	87
4.2.2 Дослідження щодо застосування реагентів-модифікаторів на процес вилучення сполук титану з ТВ в процесі рідкофазного розкладання	88
4.2.3 Розробка технологічних режимів щодо рідкофазного розкладання ТВ у присутності модифікатора	91
4.2.4 Дослідження режиму гідролізу розчинів титан оксосульфату	96
4.2.5 Технологічна модель вилучення титан(IV) оксиду з ТВ	103
Висновки до розділу 4	108

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ «ВТОРИННИХ» ТВ.....	109
5.1 «Вторинні» ТВ переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду	109
5.1.1 Аналіз складу «вторинних» ТВ	110
5.1.2 Отримання зразків будівельної кераміки з використанням «вторинних» ТВ та дослідження їх властивостей.....	112
5.1.3 Лабораторні випробування сировини для одержання цегли методом пластичного формування	114
5.2 Отримання зразків будівельної кераміки з використанням «вторинних» ТВ й техногенних відходів та дослідження їх властивостей	117

5.2.1 Розробка методу нейтралізації «вторинних» ТВ з використанням техногенних відходів	119
5.2.2 Лабораторні випробування сировини для одержання цегли методом пластичного формування	121
Висновки до розділу 5.....	125
ВИСНОВКИ	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	126
ДОДАТКИ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ТВ – титановмісні відходи.

ЗШВ – золошлакові відходи.

ГПК – ґрунтово-поглинальний комплекс.

t – час, с.

x, y, z – просторові координати.

D – коефіцієнт дифузії (приймаємо за сталу величину), $\text{м}^2/\text{с}$.

C – концентрація розчину солей сульфатної кислоти, $\text{кг}/\text{м}^3$.

H_2 – гідролітична кислотність, мг-екв.

q – дифузійний потік, $\text{кг}/\text{м}^2$.

G – вага дифундуючої речовини, кг.

F – площа ізоконцентраційної поверхні, м^2 .

n – похідна по нормалі.

v – швидкість руху, м/с.

ξ – відстань від нульового рівня, м.

τ – безрозмірна змінна (масштабований час).

ВСТУП

Актуальність теми. Однією з основних проблем екологічної безпеки держави є утворення та накопичення значної кількості відходів виробництва, які виникають у зв'язку з різними аспектами діяльності людини. За даними [1, 2], на території держави накопичено близько 36 млрд. т відходів, що складає понад 60 тис. т на 1 км² території, з яких утилізується лише 30 % промислових відходів. На сьогодні на Україні відбувається захоронення відходів на полігонах і звалищах, а також погіршується санітарний стан населених пунктів. Протягом ХХ сторіччя відходи були завершальною стадією технологічного процесу промислового виробництва. За останні роки ця ситуація зазнала певних змін. Вирішення проблеми поводження з відходами має базуватись на принципі «нульові відходи» (Zero Waste), що дає можливість розв'язати одну з основних проблем людства – вичерпність мінеральних природних ресурсів [3, 4].

Титан(IV) оксид є одним із вживаних пігментів у світі, а його світове виробництво складає до 6 млн. т на рік. Основною сировиною для виробництва титан(IV) оксиду є ільменіт. Видобуток ільменіту в Україні проводять на трьох родовищах: Іршинському, Верхньо-Іршинському і Лемлянському. Запаси Іршинського та Верхньо-Іршинського родовищ практично вичерпані. Ведуться роботи по підготовці до введення в експлуатацію таких родовищ, як Межирічного, Валки-Гацківського, Федорівського, Злобицького, Тростянецького та Стремигородського для забезпечення потреб України в ільменіті. При виробництві титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією одним із видів відходів є шлами, які утворюються на стадії фільтрації та представляють собою твердий залишок від недорозкладеного ільменітового концентрату (його рутилізованої частини). Вказані відходи містять залишки титану та мають кислу реакцію середовища, а тому створюють потенційну загрозу для компонентів довкілля та здоров'я людей. Ефективна технологія утилізації таких відходів на сьогодні відсутня.

Вміст титан(IV) оксиду у відходах складає до 40 %, що досягає рівня його вмісту в деяких таких мінералах, як: перовскит, лопарит та сфен. Відходи такого виду виробництва утворюються на підприємствах ПАТ «Сумихімпром» та ПрАТ «Кримський ТИТАН» у кількості 240 кг на 1 тону готової продукції та можуть бути використані у якості вторинних мінеральних ресурсів. Отже розробка технології утилізації шламових відходів виробництві титан(IV) оксиду з метою зниження техногенного впливу на компоненти довкілля є актуальним науково-практичним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі фундаментальних і загальнонаукових дисциплін Шосткинського інституту Сумського державного університету за пріоритетним напрямком «Технології моделювання та прогнозування стану навколишнього природного середовища» та «Технологія утилізації та видалення побутових і промислових відходів» у відповідності до державних програм України, що стосуються охорони навколишнього середовища (Постанова Кабінету Міністрів України № 942 «Про затвердження переліку пріоритетних тематичних напрямків наукових досліджень науково-технічних розробок на період до 2015 року» від 07.09.2011 р.), а також в межах науково-дослідної роботи держбюджетного фінансування за темою № 17.03.01.08-09 д/б «Хіміко–технологічні основи утилізації шламових відходів виробництва пігментного діоксиду титану» (№ ДР 0108U000669) та господарської розрахункової тематики № 117.05.01.07 «Исследование и разработка ресурсосберегающей технологии переработки отходов производства ОАО «Сумыхимпром» (№ ДР 0108U007350).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є створення екологічно безпечного технологічного процесу утилізації титанооксидних шламових відходів виробництва титан(IV) оксиду.

Для досягнення поставленої мети було вирішено наступні завдання:

- розробити математичну модель інфільтрації кислих розчинів, котрі утворюються при розчиненні твердих відходів, що містять сульфатну кислоту, у ґрунтові екосистеми;
- визначити хімічний склад титановмісного шламу виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотою технологією та обґрунтувати метод його переробки;
- дослідити вплив технологічних параметрів на процес вилучення сполук титану зі шламу за допомогою сульфатнокислотою переробки, а саме: присутності домішок-модифікаторів процесу, концентрації сульфатної кислоти, температури, тривалості процесу тощо;
- розробити принципову технологічну схему переробки відходів виробництва титан(IV) оксиду пігментного з метою вилучення титан(IV) оксиду за допомогою сульфатної кислоти та модифікуючих агентів;
- розробити основи технології утилізації «вторинної» мінеральної сировини з отриманням корисних кінцевих продуктів.

Об'єкт дослідження – утилізація шламів виробництва титан(IV) оксиду пігментного як засіб запобігання техногенного впливу сульфатної кислоти, що міститься у відходах, на ґрунтові екосистеми.

Предмет дослідження – параметри екологічного безпечного технологічного процесу вилучення титан(IV) оксиду зі шламів виробництва титанооксидних пігментів та використання одержаної «вторинної» мінеральної сировини для виготовлення керамічних виробів.

Методи досліджень включають методи математичного моделювання, хімічного аналізу, рентгенофлуоресцентний, рентгенофазовий, атомно-емісійний та термогравіметричний методи аналізу для встановлення хімічного, елементного складу титановмісних відходів та продуктів його переробки. Дисперсний склад титановмісних відходів визначений за допомогою ситового аналізу. Вимірювання рН розчину проведено за допомогою іонометру I-160M з використанням скляного електроду. Дослідження щодо якості керамічних виробів з використанням «вторинних» титановмісних відходів здійснювали за

стандартними методиками, такими, як: ДСТУ 530-95 і ДСТУ 7484-78 «Цегла й камені керамічні лицьові».

Наукова новизна одержаних результатів. Питання утилізації твердих відходів виробництва титан(IV) оксиду пігментного з добуванням з них у якості наповнювача титан(IV) оксиду, а також нейтралізації «вторинної» мінеральної сировини з одночасним отриманням корисних продуктів розглянуто вперше. При цьому отримані наступні дані:

- розроблено математичну модель забруднення ґрунтових екосистем у результаті надходження до них кислих розчинів, які утворюються при розчиненні кристалогідратів сульфатної кислоти з титановмісних відходів під впливом опадів, що дозволить здійснювати наявну та прогнозу оцінку явища техногенної руйнації ґрунтів;

- науково-обґрунтовано доцільність застосування сульфата амоніа як модифікатора процесу переробки титанооксидних відходів, а також визначено значення енергії активації процесу гідролізу розчинів титан оксосульфату, що дозволить більш повно вилучати у вигляді наповнювача титан(IV) оксид із вмістом 96,7 % рутилу;

- обґрунтовано способи знешкодження залишкової сульфатної кислоти, що міститься у «вторинній» мінеральній сировині при вилученні зі шламових відходів титан(IV) оксиду, що дозволить використовувати його при виробництві керамічних виробів.

Практичне значення одержаних результатів.

Встановлені технологічні параметри (присутність домішок-модифікаторів процесу, вплив концентрації сульфатної кислоти, температури, тривалості процесу) переробки шламових відходів виробництва титан(IV) оксиду пігментного дозволяють виділити з них титан(IV) оксид до розчину з виходом 55-60%.

Розроблені технічні рішення щодо нейтралізації залишкової сульфатної кислоти у «вторинній» мінеральній сировині із залученням золи теплових

електростанцій дозволяють використовувати одержаний продукт при виробництві керамічних виробів.

Технічна новизна розробок і технічних рішень підтверджена патентами на корисну модель № 64790 «Спосіб виготовлення керамічних виробів з додаванням відходів хімічного виробництва» від 25.11.2011 р.; № 67469 «Спосіб нейтралізації кислих промислових відходів з використанням вторинних реагентів» від 27.02.2012 р.; № 71114 «Спосіб виготовлення керамічних виробів з додаванням нейтралізованих відходів» від 10.07.2012 р.

Результати досліджень використовуються в навчальному процесі при вивченні дисципліни «Загальна хімічна технологія» при підготовці бакалаврів за напрямком «Хімічна технологія» (акт впровадження від 21 січня 2013 року).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел за темою досліджень, опрацюванні методик експерименту, підготовці об'єктів дослідження, плануванні та проведенні експериментальних досліджень, обробці та аналізі одержаних результатів, участь у підготовці публікації одержаних результатів та апробації результатів роботи на наукових конференціях. Визначення завдань та обговорення результатів виконано спільно з науковим керівником к.т.н., доцентом Мараховською О. Ю. (Державний науково-дослідний інститут хімічних продуктів).

Внесок автора у роботах, опублікованих у співавторстві:

1. Здобувачем досліджено елементний склад і можливість твердофазного розкладання кислих шламів виробництва титан(IV) оксиду в присутності добавок [5].

2. Здобувачем за допомогою дериватографічних досліджень показано можливість використання амоній хлориду та амоній сульфату як реагентів для твердофазної реакції з важкорозчинними сполуками титану та запропонований механізм взаємодії з амоній сульфатом. За результатами розраховано ентальпія реакцій, енергія активації та порядок реакції [6].

3. Здобувачем досліджено фізичні та хімічні характеристики відходів, що утворюються у результаті переробки титанооксидних шламових відходів за

сульфатнокислотою технологією та показано можливість використання вказаних відходів та їх суміші у виробництві будівельної кераміки [7].

4. Здобувачем досліджено та встановлено закономірності процесу гідролізу розчинів титан оксосульфату, отриманих зі шламів виробництва титан діоксиду пігментного, розраховано константи швидкості та енергія активації (постадійно) [8].

5. Здобувачем побудовано математичну модель інфільтрації розчинів, утворених у результаті розчинення деякої маси шламу, що містить залишкову сульфатну кислоту, у періоди випадіння дощів [9].

6. Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі у аналізі та обґрунтуванні результатів, оформленні заявки на корисну модель [10-12].

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідали та обговорювали на конференціях: I Міжнародній (III Всеукраїнській) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, Україна, 2008); XI Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2008); Першій науково-технічній конференції молодих вчених і спеціалістів «Титан 2008: виробництво та застосування» (Запоріжжя, Україна, 2008); II Міжнародній (IV Всеукраїнській) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, Україна, 2009); XII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2009); Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції «Сучасні технології в промисловому виробництві» (Суми, Україна, 2010); XIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2010); VI Міжнародній конференції «Стратегия качества в промышленности и образовании» (Варна, Болгарія, 2010); I Всеукраїнській науково-технічній конференції «Хімічна технологія: наука та виробництво»

(Шостка, Україна, 2011); III науково-технічній конференції молодих вчених і спеціалістів «Титан 2012: виробництво та застосування» (Запоріжжя, Україна, 2012); I Міжнародній науково-технічній конференції «Хімічна технологія: наука та виробництво» (Шостка, Україна, 2012).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 19 наукових праць: 5 статей, з них: 1 стаття – в спеціалізованих зарубіжних виданнях, 4 статті – у спеціалізованих виданнях, що входять до переліку МОН України, тези 11 доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях, три патенти на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та додатків. Повний обсяг роботи складає 161 сторінку. Дисертаційна робота містить 39 рисунків та 32 таблиці по тексту. Додатки розміщені на 13 сторінках. Перелік використаних джерел літератури включає 158 найменувань на 21 сторінці.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ЕКОЛОГІЧНОЇ ПРОБЛЕМИ НАКОПИЧЕННЯ ТВЕРДИХ ВИРОБНИЧИХ ВІДХОДІВ ТА ЇХ РЕСУРСНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

1.1 Виробництво титан(IV) оксиду. Види відходів

Титан(IV) оксид є одним із найрозповсюджених білих пігментів, що знайшов досить широке застосування при виробництві товарів різного призначення. Значна його кількість (приблизно 50 % від усього об'єму його виготовлення) використовується при виробництві лакофарбових матеріалів, зокрема титанових білил [13-15], а також: при виготовленні пластичних мас і матеріалів на їх основі, каучуку, резини та лінолеуму; при виробництві паперу, картону та шпалер; застосовується у косметичній галузі та використовується як відбілювач в зубних пастах, кремах, особливо в сонцезахисних, як фотозахисна речовина в пудрах, губній помаді; в харчовій промисловості для відбілювання таких продуктів, як рибні фарші та напівфабрикати, біле м'ясо, гумові резинки, цукор-рафінад і тому подібне; при виробництві оптоволоконних виробів, медичного обладнання, в радіоелектронній промисловості як еталон, який має чистоту 99,9998 % тощо.

Пігментний титан(IV) оксид використовують у двох формах – анатазній та рутильній та виготовляють двома основними способами: хлоридним та сульфатним.

Хлоридний спосіб був винайдений компанією DuPont (США) у 1950 р. для виробництва рутильної форми титан(IV) оксиду. В основу способу покладені високотемпературні фазові реакції. Титановмісна руда вступає в реакцію з хлорним газом при зниженому тиску, результатом чого є утворення титан тетрахлориду $TiCl_4$ та домішок хлоридів інших металів. Титан

тетрахлорид високого ступеня чистоти потім окислюють при високій температурі, у результаті чого утворюється титан(IV) оксид.

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

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

Сульфатнокислотний спосіб є достатньо розповсюдженим у світі та реалізований у провідних фірмах США, Англії, Німеччині, Франції, Японії [13-20]. Промислове отримання титан(IV) оксиду пігментного в Україні виключно здійснюється сульфатнокислотним способом на таких підприємствах, як ПАТ «Сумхімпром» (м. Суми) та ПрАТ «Кримський ТИТАН» (м. Армянськ).

Основною сировиною при виробництві титан(IV) оксиду пігментного є ільменітовий концентрат Іршинського та Вольногорського родовищ. Мінералогічний склад ільменітового концентрату Іршинського та Вольногорського родовищ представлений у таблиці 1.1. Хімічний склад ільменітових концентратів різних родовищ (за даними хімічного аналізу) наведений в таблиці 1.2. Добувають титан(IV) оксид також з таких мінералів, як лопарит, перовскит та сфен, хімічний склад яких за основним компонентом у першому наближенні схожий на склад шламів виробництва титанооксидних пігментів. Вміст вказаних мінералів та титанооксидних відходів (ТВ) представлений в таблиці 1.3.

Значним недоліком сульфатнокислотного технологічного циклу є багатостадійність виробничих процесів та утворення значної кількості відходів

таких, як ТВ, залізний купорос, гідролізна сульфатна кислота H_2SO_4 з концентрацією 19-22 %, кислі стоки, шлами та інші [13, 19, 20].

Таблиця 1.1 – Мінералогічний склад ільменітових концентратів Іршинського та Вольногорського родовищ [13]

Склад	Іршинський	Вольногорський
Ільменіт, % – $TiFeO_3$	94,20	95,80
Рутил, % – TiO_2	Відсутній	2,47
Сидерит, % – $FeCO_3$	2,85	0,24
Марказит, % – FeS_2	0,76	1,36
Лімоніт, % – $2FeO_3 \cdot 3H_2O$	0,19	Відсутній
Цирконій, % – $Zr \cdot SiO_4$	0,06	Відсутній
Кварц, % – SiO_2	1,95	0,10

Таблиця 1.2 – Хімічний склад ільменітових концентратів різних родовищ [13]

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

Таблиця 1.3 – Хімічний склад мінералів різних родовищ

Компо- ненти	Хімічний склад, %				
	Лопарит [18]	Перовскит [18]		Сфен [18]	ТВ
	Лововеро	Африканда	Воувиярви	Хібіни	
TiO ₂	36,30-40,10	50,80-56,80	41,40-51,50	36,70-39,10	40,20-46,50
SiO ₂	0,53-1,27	0,12-1,93	0,88-1,30	28,70-30,00	2,70-6,90
ZrO ₂	0,11-0,38	до 0,06	-	-	0,80
Al ₂ O ₃	0,10-0,70	0,15-1,30	3,48-3,76	0,38-0,64	0,10
Fe ₂ O ₃	0,20-1,15	0,43-2,00	1,80-3,92	0,34-1,60	7,00-10,83
FeO	-	до 1,44	до 0,30	0,12-0,33	3,10-4,87
MnO	до 0,03	-	-	0,03-0,09	0,02
CaO	3,86-4,43	26,30-38,10	33,20-33,40	23,90-27,7	0,55
K ₂ O	0,28-0,55	-	0,32-0,44	0,05-0,24	0,01
Nb ₂ O ₅	7,93-15,40	0,64-2,50	0,70-8,88	0,32-0,98	0,04
SO ₄	-	-	-	-	17,60-26,90

Залізний купорос (відход) знаходить використання за багатьма напрямками: для отримання жовтих та червоних залізоокисних пігментів, коагулянтів, для очистки питної та промислової води, обробки засоленних ґрунтів. Очищений залізний купорос використовується для обробки сільськогосподарських культур, у садівництві. Достатньо велика кількість досліджень присвячена і напрямкам використання його для виробництва мінеральних добрив, активної добавки до цементів [21-23].

Гідролізна сульфатна кислота, зокрема на ПАТ «Суміхімпром», використовується для виробництва мінеральних добрив, у виробництві титан(IV) оксиду пігментного на стадії розкладання ільменітового концентрату [13]. Відома технологія отримання гранульованого амоній сульфату з не упареної та упареної кислот [24].

Кислі стоки нейтралізують за допомогою вапняного молока, отриманого шляхом випалу вапняку в печах з подальшим гасінням [13, 17].

Зазвичай «чорні» шлами репульпируються водою, скидаються по каналізації промислових стоків. Така технологія застосовується на тих підприємствах, котрі мають природні територіальні можливості. На деяких підприємствах шлами проходять нейтралізацію вапняним молоком, фільтруються на фільтрпресах та у вигляді вологого осаду або транспортуються у відвали, або використовуються в цементній промисловості як домішка до шихти перед прокалкою [19, 20].

«Сухі» шлами (зрізані з фільтру шлами без репульпації) можуть бути використані у виробництві будівельного матеріалу керамзиту, оскільки до їх складу входить мука із деревини [13].

ТВ, або шлами, утворюються на стадії відокремлення нерозчинних залишків від недорозкладеної природної сировини на фільтр-пресах. Згідно з [25], шлами не можна зарахувати ні до рідких, ні до твердих відходів, оскільки вони є аморфними або дрібнокристалічними масами, що містять від 20 до 80 мас. % води. На теперішній час вони не знаходять практичного застосування у виробництві. До складу вказаних відходів входять сполуки титану, що не розклалися, залізо, сульфатна кислота та інші компоненти.

Розглядаючи сучасні підходи до класифікації відходів [25-29], нами не було виявлено їх єдності, але простежується основна лінія – галузева приналежність. Відсутність одноманітності в класифікації пов'язана з тим, що відходи багатоскладові за своїм фізико-хімічним складом, різні за агрегатним станом, джерелом утворення, токсичністю компонентів для довкілля, можливістю їх використання, придатністю відходів для знешкодження.

Відходи, які утворюються у результаті сульфатнокислотної технології виробництва титан(IV) оксиду пігментного на стадії фільтрації відповідно до українського класифікатора відходів ДК 005 – 96 [30] відносяться до розділу А «А.18 Відходи виробництва хімікатів, продукції хімічної та волокна штучного (група 24)», код – 2412.12, назва класифікаційного угруповання – відходи виробничо-технічного виробництва барвників та пігментів. Але більш детальної характеристики цих відходів у класифікаторі не наведено. Відходи є

змішаними і їх можна віднести до II класу небезпеки, оскільки у складі присутня сульфатна кислота.

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

1.2 Властивості відходів виробництва з агресивною реакцією середовища відносно ґрунтових екосистем та літосфери

Відходи виробництва і споживання є джерелами антропогенного забруднення навколишнього середовища в глобальному масштабі і виникають як неминучий результат споживчого відношення й низького коефіцієнта використання ресурсів. Потрапляючи в навколишнє середовище, складові відходів не можуть не чинити дії на природу. Крім того, склад відходів часто не досліджений або досліджений тільки за основними складовими. Найбільшу проблему на екосистеми чинять кислі, лужні та водорозчинні відходи, враховуючи агресивність середовища, високу хімічну активність та здатність до дифузійних та інфільтраційних процесів. У результаті хімічної взаємодії забруднюючих речовин можлива і трансформація з утворенням нових хімічних сполук – ксенобіотиків, які нерідко бувають токсичнішими, ніж вихідні забрудники. Вірогідність такої трансформації значно підвищується саме в літосфері та ґрунтових екосистемах [31].

Перенесення розчинних забруднюючих речовин у довкіллі залежить від великої кількості чинників навколишнього середовища і процесів, що протікають у ньому. Ступінь впливу тих або інших процесів може відрізнятися для різних середовищ, забруднюючих речовин, розглянутих моментів часу та простору [32-34].

У природному середовищі розчинні забруднюючі речовини можуть знаходитися як в розчиненому стані (обмінній формі), так і в адсорбованому стані (не обмінній формі) [35]. Зміна концентрації забруднюючих речовин в обмінній формі відбувається за рахунок десорбції розчинних речовин від твердої фази природного середовища, вбирання аерозольних випадань з поверхні середовища і перенесення забруднюючих речовин потоком вологи. Таким чином, можна виділити два головні типи фізичних механізмів, що визначають перерозподіл забруднюючих речовин у довкіллі [35]:

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

Формування потоку вологи у довкіллі починається після того, як краплі дощу досягають її поверхні. Протягом початкової фази формування потоку вологи енергія дощу відщеплює тверді частки і набуває забруднюючих домішок, що знаходяться на поверхні середовища, розчиняючи їх. Потік ґрунтової вологи визначається наступними процесами [35]:

- вбирання вологи з поверхні середовища. Швидкість вбирання залежить від характеристик проникності середовища і вмісту в ньому вологи. На початку інфільтрації швидкість вбирання є великою, оскільки середовище абсорбує надлишкову воду з поверхні. Коли середовище стає насиченим вологою, швидкість вбирання різко знижується;
- випарення вологи з поверхні середовища;
- транспортування є втратою вологи в природному середовищі за рахунок поглинання її кореневою системою рослинності і випаровування її в атмосферу в процесі життєдіяльності рослинної системи;
- рух вологи в рідкій і газовій фазі під дією градієнтів вологи і температури.

Вище було зазначено, що на перенесення і сорбцію забруднюючих речовин у довкіллі істотний вплив здійснює динаміка розподілу вологи в середовищі. У свою чергу ця динаміка визначається інтенсивністю дощових

опадів, коливаннями температури і відносної вологості повітря у поверхні ґрунту, тобто кліматичними чинниками [36, 37].

Інтенсивність дощових опадів є головним чинником у формуванні в середовищі потоку води, яка переносить забруднюючі речовини [38, 39]. Після випадання дощових опадів спочатку вода швидко поглинається середовищем, а потім потік води стабілізується (рис. 1.1). Ця початкова стадія швидкого проникнення води до ненасиченого вологою середовища називається вбиранням або інфільтрацією [32]. Далі внаслідок насичення всього порогового простору середовища водою потік води стабілізується. Настає стадія руху води в насиченому середовищі – фільтрація. Таким чином, як видно з рис. 1.1, швидкість потоку води, яка переносить забруднюючі речовини, безпосередньо залежить від інтенсивності дощових опадів. Чим більше кількість опадів, що випали в одиницю часу, тим більше буде швидкість потоку води у середовищі і, отже, швидше відбуватиметься міграція забруднюючих речовин вглиб середовища.



Рисунок 1.1 – Зміна швидкості потоку води у середовищі [32]

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

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

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

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

Відомо [40], що джерелами забруднення навколишнього середовища важкими металами є різні галузі промисловості. Так, хімічна промисловість є основним джерелом забруднень переважно таких елементів As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Se, Sr, Sn, Ti, Zn. Целюлозно-паперова промисловість постачає до навколишнього середовища такі метали, як Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Pb; електрохімічна промисловість – Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Se, Ti, V, W, Zn; металургійна промисловість – Fe, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Zr; керамічна промисловість – Cr, Ni, Cu, Co, Pb, Sr.

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

- елементи з дуже високим ступенем небезпеки: Cd, Hg, Pb, Cu, Ti, Sn, Cr, Ag, Sb;
- елементи з високим ступенем небезпеки: Bi, U, Mo, Ba, Mn, Ti, Se, As, Te;
- елементи із середнім ступенем небезпеки: Rb, As, W;
- елементи з низьким ступенем небезпеки: Sr, Nb, Zr [41].

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

Одним із випадків забруднення довкілля є ТВ з кислою реакцією середовища виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією.

В опрацьованих літературних джерелах не виявлено відомостей про безпосередній вплив розчинів сульфатної кислоти різної концентрації на ґрунти. Завдяки розчиненню деякої маси ТВ, що містять залишкову сульфатну кислоту, у періоди випадіння дощів та танення снігу до літосфери можуть надходити кислі розчини, рН яких може досягати 1. Можна зробити припущення, що дія ТВ на ґрунтові екосистеми прогнозовано схожа на дію кислих дощів, які містять SO_3 .

Сильні зміни кислотності ґрунту може спричинити попадання на його поверхню кислоти, що містить сполуки сульфуру і нітрогену [42, 43]. Іони гідрогену, що надходять до ґрунту, можуть заміщатися катіонами, що знаходяться в ґрунті, внаслідок чого відбувається або вилуговування кальцію, магнію і калію, або їх відстоювання в зневодненій формі. Зростає мобільність токсичних важких металів, таких як: марганець, мідь, кадмій. Розчинність важких металів сильно залежить від рН. Розчинені внаслідок цього важкі метали, що легко поглинаються рослинами, є отрутою для рослин і можуть призвести їх до загибелі [42].

На загальну адсорбційну ємність ґрунту впливають можливість обмінної адсорбції, що виникає з ізоморфного заміщення іонів, незалежно від рН, а також можливість додаткової адсорбції, що пов'язана з дисоціацією протонів активних груп. Останній із зазначених процесів значною мірою залежить від рН, тобто від кислотності ґрунту. Унаслідок зростаючої кислотності ґрунтів під впливом антропогенних процесів зростає участь кислотних ґрунтів із рН ґрунтового розчину нижче 4,65. У таких ґрунтах змінюються адсорбційні здатності, що призводить до зростання концентрації в ґрунтовому розчині деяких форм важких металів [44].

Катіони, адсорбовані до дифузійного шару колоїду, зазнають обміну з катіонами ґрунтового середовища. Як приклад, стосовно ТВ, можна зробити припущення щодо механізму взаємодії наступним чином [40]:

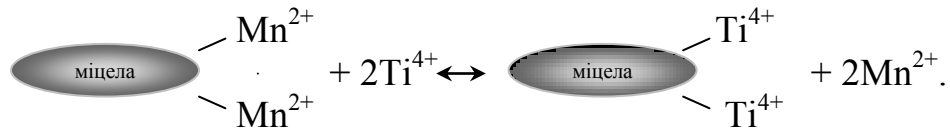


Рисунок 1.2 – Механізм взаємодії між катіонами ґрунтового середовища та ТВ

Надмірний високий (вище 9) або низький (нижче 4) показник рН ґрунту токсичний для коріння рослин. У кислих ґрунтах (рН 4,0-5,5) залізо, алюміній і марганець знаходяться у формах доступних рослинам, а їх концентрація досягає токсичного рівня. При цьому ускладнюється надходження в рослини фосфору, калію, сірки, кальцію, магнію, молібдену. На кислому ґрунті може спостерігатися підвищений випад рослин без зовнішніх причин – вимочування, загибель від морозу, розвиток хвороб і шкідників. За підвищеної кислотності ґрунту у верхньому його прошарку зменшується кількість обмінного кальцію та магнію, активізуються обмінні процеси. Ґрунтові організми, які пристосовані до низького рН, гинуть [45]. За низьких значеннях рН відбувається загибель азотофіксуючих бактерій, порушуються процеси азотфіксації, відбувається скорочення потрапляння біогенів рослинному покриву. У слабокислотних ґрунтах можуть жити дощові хробаки, які розпушують ґрунт, за таких умов вони «нейтралізують» ґрунтові кислоти за допомогою вапна, яке вони виділяють [45, 46]. Дощові хробаки гинуть у кислих ґрунтах, у результаті чого ґрунт ущільнюється та знижується його родючість. Результатом закиснення ґрунту є порушення процесів живлення рослин, руйнування кореневої системи [47]. Схема можливого впливу кислих відходів наведена на рис. 1.3. Навпаки, у лужних (рН 7.5-8.5) залізо, марганець, фосфор, мідь, цинк, бор і більшості мікроелементів стають менш доступними рослинам.

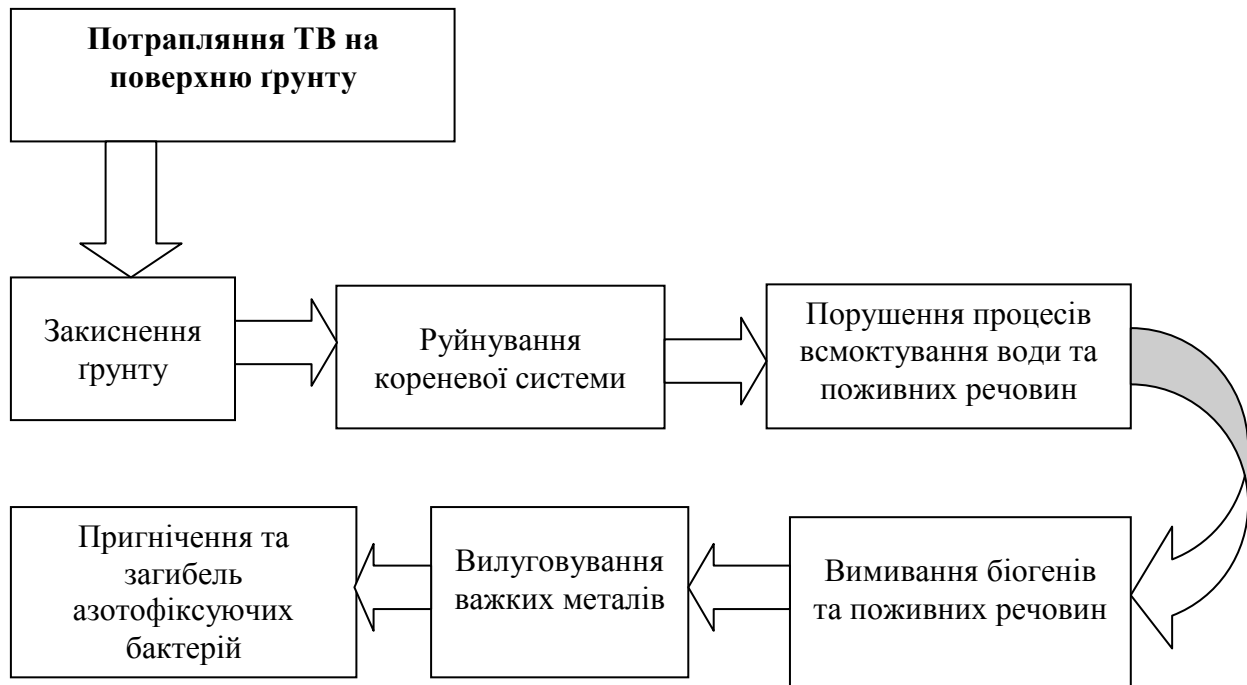


Рисунок 1.3 – Вплив дії кислих середовищ на ґрунти

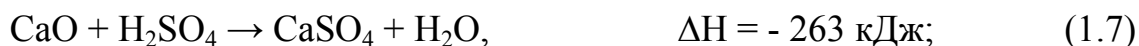
У роботі [48] наведені дані про те, що при підкислюванні ґрунту знижується вміст і доступність важких ліофільних елементів і зменшується інтенсивність процесу нітрифікації. Зміни ґрунтових властивостей під дією кислоти позначається на життєвому стані та структурі біогеоценозу та призводять до погіршення складу та кількості надземної та підземної фітомаси.

Таким чином, підвищення кислотності ґрунтів внаслідок масштабу кислого забруднення є надзвичайно небезпечним для екосистем в цілому, а зберігання ТВ є потенційною загрозою безпосередньо для ґрунтових екосистем. Тому для запобігання негативного впливу на довкілля необхідний пошук нових методів переробки ТВ з метою вилучення титан(IV) оксиду.

1.3 Потенціал відходів виробництва як джерело цінних промислових речовин

1.3.1 Огляд причин утворення ТВ при розчиненні ільменітів за сульфатною технологією

Розкладання ільменітових концентратів за сульфатнокислотною технологією відбувається за наступними реакціями [13, 14, 49]:



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

В умовах регламентованого технологічного процесу отримання пігментного титан(IV) оксиду вдається досягти не більше 92-94 % вилучення титану з концентрату ільменіту.

У процесі відділення від рідкої фази відбувається концентрування залишків і за даними підприємства ПАТ «Сумхімпром» концентрація титану (у перерахунку на оксид) може досягати 39–45%. Залишки є неоднорідною за розміром вологою кристалічною масою сірого кольору з кислою реакцією середовища.

За думкою авторів [13], процес розкладання концентратів ільменіту залежить від складу сировини, зокрема від домішки саме рутилізованої форми

титан(IV) оксиду, яка має гіршу «розчинність» у порівнянні з аризонітовими концентратами.

Неповне розкладання деяких концентратів ільменіту концентрованою сульфатною кислотою при температурах порядку 463-483 К ряд авторів пов'язує з утворенням безводного титанілсульфату [50]. Автори вважають, що саме зневоднений титанілсульфат має погану «розчинність» у концентрованій сульфатній кислоті, що й затруднює розкладання сировини.

Беккерман та Шейкман [51] вважали, що в системі, яка виникає в результаті протікання реакції на стадії сульфатнокислотного розкладання ільменітів, а саме за температури 453-483 К, присутня малорозчинна сульфатнокисла сіль титану(IV) і заліза(III), яка перешкоджає переходу сполук титану в розчин. Таким чином, єдиної думки про причини неповного розкладання концентратів ільменіту і, як наслідок, утворення шламових відходів на даний час не має.

Аналізуючи хімізм процесу (реакції 1.1 – 1.8), можна стверджувати, що ТВ після проведення фільтрування нерозкладеної сировини на фільтрпресі, будуть суттєво відрізнятися за фазовим, кількісним і якісним складом від ільменіту. Крім того, відходи містять залишки сульфатної кислоти. Вивчення нової системи у плані оцінки якісного і кількісного складу, однорідності, впливу на склад тривалості зберігання, у результаті якого можливе протікання твердофазних реакцій, є окремим науковим завданням.

1.3.2 Аналітичний огляд підходів щодо технологічних способів переробки ТВ

Враховуючи той факт, що в ТВ в концентрованому вигляді міститься та частка титановмісної сировини, яка не піддається розкладанню у виробничому процесі, необхідний пошук нових підходів для вилучення титану зі шламів, які можуть бути кваліфіковані (при достатньо високому вмісті титан(IV) оксиду) як вторинна мінеральна сировина.

Враховуючи багатостадійність процесу отримання титан(IV) оксиду, при огляді літературних джерел, які описані нижче, приділяли увагу як стадії переведення у розчин важкорозчинних сполук титану, що містяться у сировині, так і стадії гідролізу отриманих розчинів титан оксосульфату.

Для «розчинення» (розкладання) сполук титану використовують плавикову кислоту, яка вважається найкращим «розчинником» [52]. Можливе використання «царської водки», нітратної кислоти, фосфатної кислоти і ряд сумішей кислот [18, 53]. Зокрема, автори [54] стверджують, що зі збільшенням вмісту домішки P_2O_5 в гідратованому титан(IV) оксиді температура початку поліморфного перетворення і рекристалізації уповільнюються. Пасивуючий вплив домішки P_2O_5 на процес поліморфного перетворення обумовлений утворенням на поверхні кристалів двоокису титану квазифази – «титан фосфату».

Інший шлях, пропонований рядом авторів для важко розкривних («змінених») ільменітів припускає проведення реакцій твердофазного плаву сировини з речовинами лужної природи: гідроксидами лужних і лужноземельних металів, їх карбонатами, сульфатами, сульфітами і сульфідами [55]. Після спікання з такими агентами важкорозчинні компоненти титановмісної сировини переходять у водорозчинні або кислоторозчинні сполуки. Для розчинення плави піддають обробці водою, а потім кислотній обробці. На думку авторів [55], такий шлях є достатньо ефективним і дозволяє досягти повноти процесу, проте спікання здійснюється в достатньо важких умовах високих температур в інтервалі 973-1173 К протягом 5-7 годин. Для вилуговування рекомендуються розчини соляної кислоти. Як показано в [52], присутність сторонніх іонів (хлорид-іонів соляної кислоти) негативно позначається на формуванні структури кінцевого продукту і тому небажано.

Окрему увагу слід приділити і речовинам, які містять у складі іон амонію. Ряд публікацій присвячений здатності амоній сульфату збільшувати ступінь розкладання важкорозчинних ільменітів [56-58]. Відомі роботи, у яких для поліпшення розкладання рекомендується використовувати безпосередньо

аміак, амоній хлорид, амоній карбонат [59]. Механізм реакцій взаємодії важкорозчинних сполук титану з амонійвмісними сполуками ще недостатньо вивчений, проте існує припущення, що дія амонію сульфату в твердофазній стадії процесу аналогічна дії сульфатної кислоти [59]. Процес протікає при значно вищій температурі, що, вірогідно, може призвести до підвищення енерговитрат і економічно стати не вигідним.

Можна припустити участь іона амонію в утворенні подвійних солей з металами, присутніми в розчині. Такі подвійні солі можуть розрізнятися як за складом, так і по розчинності в технологічних умовах. При цьому умови переходу в розчин, як вважають автори [58, 60], дуже чутливі до умов процесу, а саме до концентрації кислоти і температурного режиму.

Вагомий внесок у розв'язанні проблеми вилучення сполук титану з бідної сировини зробили такі вчені, як Мотов Д. Л., Максимова Г. К., Герасимова Л. Г., Петров В. Б., Артеменков А. Г. та інші. Їх наукові праці присвячені фізико-хімічним основам і сульфатнокислотній технології титано-рідкометальної сировини Північної Росії – Кольський півострів і Республіка Комі. Такою сировиною є лопарит, сфен, перовскит, лейкоксен, евдіаліт, бадделіт. Склад перелічених мінералів наведений в [13, 18], вміст титан(IV) оксиду в них складає від 30 до 57 відсотків, що, згідно з даними таблиці 1.2, близький до складу ТВ, у зв'язку з чим окрему увагу приділили технологічним прийомам по вилученню титан(IV) оксиду з вказаних мінералів.

Однією з найважливіших стадій сульфатнокислотної технології є розкладання титановмісної сировини. Виділення титану у практичному для застосування вигляді є ключовим фактором процесу. Мотов Д. Л. [61-63] досліджував потрійні та четверні системи у наступному вигляді: $\text{MeO}_2\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ та $\text{MeO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-MSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Me – Ti, Zr, Hf; M – NH_4 , Na, K, Rb, Cs). При вивченні вказаних систем автор досліджував утворення стабільних та метастабільних фаз. Система $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ досліджена більш детально і вона є фізико-хімічною основою переробки титано-рідкометальної сировини сульфатнокислотним способом.

У роботах [64-68] для отримання пігментів титану використовували комплексні сульфатнокислотні технології переробки сфену. У зазначених роботах для проведення операції сульфатизації сфенового концентрату використовували двухстадійний режим, за яким співвідношення концентрат (моногідрат) : 70-72 % сульфатна кислота склало 1,1-1,3 (моногідрат):1. За цим режимом ступінь розкладання сфенового концентрату складає 95-98 % та забезпечується майже повний перехід титану зі сфену у титанілсульфат моногідрат. Процес сульфатизації в початковій стадії носить кінетичний характер, а потім – дифузійний. У працях показано, що при сульфатнокислотному способі переробки сфенового концентрату відбувається загустіння реагуючої маси в процесі сульфатизації. Загустіння маси пов'язане зі збільшенням кількості твердої фази на 80-100 %, що ліквідується режимом розбавлення суспензії. У роботі [66] запропонований режим тристадійного вилуговування, за допомогою якого стає можливим переводити 80 % титану, котрий міститься у сфені, у розчин. Режим гідролізу проводять із застосуванням титанових зародків і нейтралізацією надлишку сульфатної кислоти 18 %-м розчином вапняного молока. Далі з розчину виділяють осад, який містить кальція сульфат та кальція гідроксид. Осад прокалюють за температури 1123 К, додають модифікатори з отриманням пігментної композиції наступного складу: 35 % TiO_2 та 65 % CaSO_4 . При проведенні зазначеної сульфатнокислотної переробки сфенового концентрату вдається вилучати рідкі метали такі, як тантал та ніобій. Недоліком такої технології є багатостадійність та тривалість процесу, а також низька якість продукту.

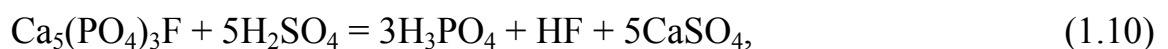
Також відомі роботи [69, 70], в яких для розкладання сфенового концентрату застосовували сульфатнокислотний спосіб з використанням сульфатної кислоти з концентрацією від 30 до 65 %. Так, у роботі [70] розчин сфенового концентрату проводять 30-50 % H_2SO_4 за температури 343-363 К у присутності фтор-іону. Утворений титановмісний розчин обробляють фосфорною кислотою з осадженням продукту у вигляді титан фосфату. Твердий осад промивають підкисленою водою. Утворений промивний розчин, а

також розчин, утворений після осадження титан фосфату, повертають на стадію розтину концентрату. За цим способом вдається досягти ступінь вилучення титан(IV) оксиду до 80-88 %.

Авторами [71, 72] розроблена комбінована технологія нітратно-сульфатної переробки перовскиту, яка включає як нітратокислотне, так і сульфатнокислотне перетворення. Вилучення компонентів із сировини по титану, ніобію та танталу складало 85-93 %, по рідкоземельним елементам – 65-70 %. Необхідно зауважити, що застосування нітратної кислоти вимагає кислотостійкого обладнання та комунікацій і збільшує навантаження на навколишнє середовище.

Для отримання сполук титану, ніобію, танталу та рідкоземельних елементів авторами [73] розроблена технологія, суть якої полягає в тому, що вихідну сировину обробляють у герметичних умовах соляною кислотою з концентрацією 35,5-40%. У якості вихідної сировини використовують лопарит, ільменіт, сфен, перовскит, титаномagnetит і ніобат літію. Обробку здійснюють при початковому тиску 0,2-0,5 МПа й процес ведуть в режимі протитечії.

Авторами [74-76] розроблена технологічна схема переробки апатито-нефелінової руди з метою отримання різноманітної сировини, зокрема титан(IV) оксиду. До складу комплексних апатито-нефелінових руд входять такі мінерали, як апатит, нефелін, сфен, егірін, титаномagnetит, польові шпати та інше. Технологічна схема здійснюється по принципу каскадних реакцій, за яким у результаті протікання послідовно-паралельних реакцій частина утворених продуктів є компонентами наступних реакцій. Нижче представлені хімічні реакції технологічної схеми:



У процесі сульфатнокислотної переробки відбувається поступове вилуговування в рідку фазу з подальшою конверсією їх у нові сполуки, які самостійно або у сукупності з іншими сполуками є кінцевими продуктами.

У працях [77-83] авторами наведені розроблені технологічні схеми переробки титан-рідкометальної сировини та концентратів комплексного збагачення апатито-нефелінових руд для отримання пігментного титан(IV) оксиду анатазної та рутильної модифікації. Однією з особливостей цих технологій є термічний гідроліз титановмісного розчину, котрий протікає в режимі кипіння. При проведенні гідролізу застосовували колоїдні «зародки», витрати якого були диференційовані з урахування складу вихідного розчину, та використовували прийоми, які ініціювали агрегування частинок осаду та забезпечували високий ступінь гідролізу. Дослідження процесу термогідролізу сульфатнокислих розчинів титану(IV) проводили для потрійної та четверної систем, на основі яких встановлені межі утворення гідроксидтитанових твердих фаз, існуючих у метастабільному стані. Отриманий продукт після гідролізу піддавали сольовій обробці. Сольова обробка проводилася в процесі випалу, у результаті чого забезпечувалися оптимальні умови кристалізації титан(IV) оксиду для утворення якісного продукту.

У роботах [84-86] досліджено технологію перевodu сульфатів титану на пігментний титан(IV) оксид з використанням термогідролітичної переробки амоній титанілсульфату та моногідрату титанілсульфату. Отриманий продукт – пігментний титан(IV) оксиду як анатазної, так і рутильної модифікації. Термогідролітичний розчин містить три стадії:

- молекулярну: з переходом сульфатних комплексів титану(IV) в гідроксидні;
- колоїдну: з утворенням міцел;
- когуляційну стадію.

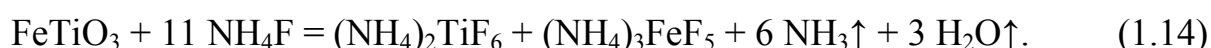
Для витягнення титан(IV) оксиду із відходів, які утворюються при отриманні цього оксиду сульфатним способом у роботі [87] пропонується спосіб, який складається з наступних операцій:

- змішування сульфатної кислоти з відходами та іншою титановмісною сировиною (ільменітом, титановими шлаками та ін.) з отриманням маси, яка містить 60-100 % відходів та 40-0 % титановмісної сировини;

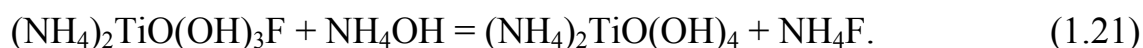
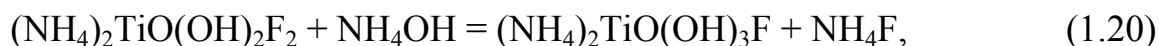
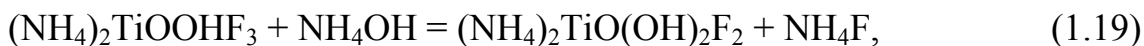
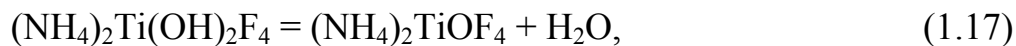
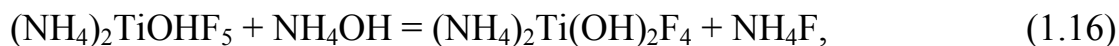
- додавання в отриману масу димлячої сульфатної кислоти;
- розчинення продукту;
- відокремлення нерозчиненої твердої фази від рідкої фази;
- отримання TiO_2 з рідкої фази.

Відомий спосіб [88] розкладання титанового шлаку при взаємодії його з 68-70% сульфатною кислотою за температури 453-523 К у присутності кристалічного моногідрату титанілсульфату, взятого в кількості 0,5-2,0% по відношенню до титан(IV) оксиду, що міститься в шлаці. Титановий шлак використаний при масовому відношенні до сульфатної кислоти 1:(4-6).

Окрім відомих методів розкладання титановмісної сировини (сульфатнокислотний, хлоридний методи), існує флуоридний метод отримання пігментного титан(IV) оксиду [89–91]. Метод був застосований для переробки ільменітових концентратів Туганського родовища Томської області з використанням амонія флуоридів. За цим методом досліджені механізм та кінетика взаємодії $FeTiO_3$ та NH_4F з подальшою сублімацією TiF_4 . Для сублімаційного відокремлення TiF_4 переробку $FeTiO_3$ проводять у струмі інертного газу. За температури 398-423 К процес протікає в кінетичній області, лімітуючою стадією процесу є взаємодія реагентів; за температури 448-523 К процес протікає в дифузійній області реагування та лімітується дифузією продуктів реакції. У загальному вигляді процес протікає за наступною схемою:



У результаті флуорамонійного розкладання ільменіту утворюються комплекси титану та заліза в газовій фазі – NH_3 та H_2O , які направляються на конденсацію-регенерацію NH_4OH , який використовується для осадження гідратованого титан(IV) оксиду. Механізм процесів наведений нижче:



Процес дегідратації (утворення безводного TiO_2) відбувається за температури 773 К. Для отримання рутилу на стадії осадження необхідно рівень рН=11-12, рутилізація відбувається за температури 1073 К, а при рівні рН=9-10 отримується TiO_2 зі стійкою структурою анатазу за температури 1273 К.

Відомий спосіб [92], у якому запропоновано флуораммонійну сіль розчиняти у розчині 10-30 % перекис водню при мольному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ti} = 2 - 5$. Для проведення лужного пероксолізу в отриманий розчин додають розчин аміаку до молярного відношення аміаку до титану 2 – 4,5. Дрібнокристалічний осад відокремлюють від маточника і піддають пірогідролізу за температури 293 – 1273 К.

Існують роботи, у яких досліджені підходи з переробки титановмісних відходів для отримання пігментного титан(IV) оксиду, змішаного з іншими пігментними складовими. Так, у роботі [93] автори пропонують технологічний спосіб переробки кальцієвмісної титанової сировини при переведенні титану в процесі розкладання в подвійний титану кальцію сульфат.

У роботі [94] розроблена технологія комплексної переробки титаномагнетитових розсипів, яка складається з наступних стадій:

- твердофазне відновлення титаномагнетиту природнім газом за температури 1148-1173 К з додаванням натрій карбонату;

- вилуговування відновленого продукту та магнітної сепарації пульпи з отриманням природно-легованих залізних порошоків високих марок;

- гідрохімічної переробки титанохромової фракції з отриманням пігментного титан(IV) оксиду та натрій хромату;
- переробки карбонатно-ванадатних розчинів з карбонізаційним витягненням γ -оксиду алюмінію, екстракційним витягуванням пентаоксиду ванадію реактивної чистоти, регенерації натрій карбонату та інших реагентів.

У США запатентовано спосіб [95] підготовки руди, яка містить Ti та менше 1% Fe (II). За цим способом ільменітову руду окислюють за температури 1075-1423 K для утворення псевдобрукіту, а потім відновлюють за температури 383-473 K за допомогою 5-50%-ї H_2SO_4 для утворення вилугованої руди і рідкої фази. Рідка фаза містить розчинені солі Fe(II) та дрібні часточки, які складаються із продуктів гідролізу Ti та $FeSO_4$. Рідку фазу відокремлюють від руди, промивають; дрібні часточки відокремлюють від рідкої фази, у присутності H_2SO_4 переводять TiO_2 та $FeSO_4$ у суспензію для утворення розчиненого $FeSO_4$, дрібні часточки TiO_2 відокремлюють від розчину. Розчинені солі Fe(II) відділяють кристалізацією під вакуумом або при охолодженні. Маточний розчин направляють на стадію вилуговування.

У роботі [96] встановлено, що титановмісний доменний шлак (9-12% TiO_2) може бути перероблений з отриманням концентрату титан(IV) оксиду (85,4% TiO_x), кальцієвої селітри (98,18% $Ca(NO_3)_2$), рідкого скла, гідроксидів алюмінія (68,5% Al_2O_3) і магнію (79,9% MgO) на стадії вилуговування в 30%-м розчині HNO_3 та 5%-м розчині натрій гідроксиду.

Відомі роботи [97], в яких вивчено вплив механічної активації на переробку відходів ільменітового концентрату в титан(IV) оксид пігментний із застосуванням коксу в якості відновлювача за модифікованою термічною схемою з використанням традиційної сульфатнокислотної переробки.

У роботі [98] показана можливість переведення сполук титану, які містяться у ТВ, у розчин. Добування титан(IV) оксиду з розчинів титан оксосульфату може бути проведено такими шляхами:

- водно-термальним методом [13-20, 99];
- водно-термальним методом без введення зародків [13-20, 99];

- з використанням лужних розчинів [96, 97, 99-104].

Гідроліз розчинів титан оксосульфату, отриманих при виробництві пігмента на ПАТ «Сумихімпром» проводять водно-термальним методом з введенням зародків анатазу за температури 353 К, а потім реакційну масу підігрівують до температури кипіння (приблизно 383 К). На процес суттєво впливає введення зародків анатазу, стибіотриоксиду (Sb_2O_3), антивспінювачів, а також температурний режим гідролізу, час розбавлення і кількість гарячої води для розбавлення, вибір моменту (точки) розбавлення.

Комплексний вплив значної кількості чинників у процесі гідролізу робить цю операцію однією з складних і відповідальних у технологічному процесі виробництва титан(IV) оксиду. Гідроліз проводять різними способами на різних підприємствах.

Технологічні розчини, отримані в процесі виробництва титан(IV) оксиду пігментного на ПАТ «Сумихімпром», мають такі параметри [13]:

- вміст TiO_2 , г/дм³ 200-210;
- кислотний фактор 0,7-0,75;
- стабільність розчину, см³ від 600 до 800;
- вміст Ti^{3+} , г/дм³ до 3,5;
- розчин повинен бути прозорим.

Розчин підігрівують до температури 333 К та вводять зародки анатазу в кількості 0,2-0,3 % TiO_2 в зародках до TiO_2 в розчині. Після введення зародків розчин повільно підігрівують до кипіння. Перед кипінням розчину вводять антивспінювач. Для прискорення процесу розчини розбавляють водою в межах 25-30 %. Після розбавлення розчин кип'ятять 1,5-2 год., охолоджують та подають на наступну стадію.

Відомі роботи [105, 106], у яких пропонують проводити гідроліз сульфатнокислого розчину титану у присутності алюміній сульфату або суміші алюміній сульфату, алюмінату та натрій силікату, суміші свіжоприготовлених КОН та $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а також послідовною обробкою сполуками сурми, калію, силіцію та фосфору [107]. Автори [108] пропонують перед гідролізом до

розчину титанілусульфату додавати органічний екстрагент та концентрований розчин сульфатної кислоти. В якості органічного екстрагента використовують фосфорорганічні сполуки.

1.3.3 Використання відходів виробництва при виготовленні будівельної кераміки

При розробці технології переробки ТВ, яка описана в розділі 4, утворюються так звані «вторинні» ТВ. Утворені відходи у своїй роботі пропонуємо використовувати у якості добавки при виготовленні будівельних матеріалів. У своєму складі «вторинні» ТВ містять сполуки титану, заліза та силіцію, які можуть покращити якість керамічних виробів. На теперішній час залучення вторинного продукту у виробництві будівельних матеріалів є актуальним.

При застосуванні добавок із вторинних матеріалів поліпшується міцність, морозостійкість і зовнішній вигляд виробів [109]. Крім того, при обробці промислових відходів не має потреби в спеціальному обладнанні: млини й сита є на будь-якому цегельному заводі.

Відомо, що у виробництві будівельної кераміки використовуються відходи збагачення руд [110], шлаки металургійної промисловості, такі як ваграночні та металургійні шлаки [111-113], зола виносу теплоелектростанцій (ТЕС) [114], лужні осадові відходи підприємств машинобудівної галузі [115], зола від спалювання осадів стічних вод [116] та багато інших техногенних відходів [109, 117, 118]. Існують технології виробництва цегли й з використанням токсичних компонентів (гальванічного шламу), які знезаражуються і спікаються (імобілізуються) в процесі випалу. Наприклад, у Югославії та Німеччині гальванічні шлами, що містять гідроксиди важких металів, використовуються як добавка до сировинної маси для виготовлення цегли [119]. Додавання шламу до керамічної маси у кількості до 5 % не підвищує токсичних властивостей, наприклад щодо підвищення радіоактивного фону [120].

«Вторинні» ТВ містять сульфатну кислоту, шкідливий вплив якої може бути зменшений двома шляхами: попередньою термічною обробкою ТВ або хімічною нейтралізацією з використанням у якості лужного агенту, як приклад, золи ТЕС.

Зола є тонкодисперсним матеріалом, одержаним при спалюванні у якості палива кам'яного вугілля і може бути вживаною для поліпшення фізико-механічних і експлуатаційних властивостей будівельних виробів.

У процесі діяльності підприємств електроенергетики утворюється багато золошлакових відходів.

Золошлакові відходи можна використовувати у виробництві різних бетонів та будівельних розчинів [121-124], кераміки, теплогідроізоляційних матеріалів, дорожньому будівництві, силікатної цегли [125-127], де вони можуть бути використані замість піску й цементу. Більше застосування знаходить суха зола з електрофільтрів. Але використання таких відходів у господарських цілях поки обмежено, у тому числі й у зв'язку з їх токсичністю. У них накопичується значна кількість небезпечних елементів. Відвали постійно порохать, рухомі форми елементів активно вимиваються опадами, забруднюючи повітря, води й ґрунт. Використання таких відходів – одна з актуальних проблем.

Отже, завдяки використанню відходів місцевої ТЕС, які також є проблемою і відносяться до твердих відходів, може бути вирішений ряд локальних і регіональних еколого-охоронних проблем:

- по-перше, скорочується територія, що відводиться під відвали, і корисна земля використовується для потреб населеного пункту;
- по-друге, залучаються до справи тисячі тонн небезпечних для довкілля речовин.

Аналіз літературних джерел показав, що підходи, які застосовуються розробниками технологій переробки, зорієнтовані на розкладання сполук певного складу, а природні матеріали мають дуже різноманітний склад. Слід акцентувати, що підходів щодо технологій утилізації важкорозчинних сполук

титану досить багато, але розроблені вони під конкретні мінеральні багатокомпонентні композиції. Слід зробити припущення, що єдиного підходу до розв'язання проблеми утилізації таких композицій не існує.

1.4 Постановка завдань досліджень

Забруднення навколишнього середовища промисловими відходами сприяє погіршенню екологічного стану середовища нашого існування. При виробництві титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією утворюються шламові відходи, що являють собою твердий залишок від недорозкладеного ільменітового концентрату та містять у своєму складі залишкову сульфатну кислоту. Утворені відходи зберігаються на відкритому повітрі у шламосховищах. Зберігання твердих шламових відходів за таких умов може призвести до руйнування основи шламосховища і до літосфери можуть надходити кислі розчини. Як результат, відбуватиметься закиснення ґрунтів, що призведе до порушення процесів живлення рослин, руйнування кореневої системи, зниження родючості тощо. На теперішній день проблеми зменшення техногенного навантаження на природне середовище шляхом утилізації промислових відходів є актуальними.

Метою дисертаційної роботи є створення екологічно безпечного технологічного процесу утилізації титанооксидних шламових відходів виробництва титан(IV) оксиду.

Для досягнення поставленої мети було вирішено наступні завдання:

- розробити математичну модель інфільтрації кислих розчинів, котрі утворюються при розчиненні твердих відходів, що містять сульфатну кислоту, у ґрунтові екосистеми;
- визначити хімічний склад титановмісного шламу виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією та обґрунтувати метод його переробки;
- дослідити вплив технологічних параметрів на процес вилучення сполук титану зі шламу за допомогою сульфатнокислотної переробки, а саме:

присутності домішок-модифікаторів процесу, концентрації сульфатної кислоти, температури, тривалості процесу тощо;

– розробити принципову технологічну схему переробки відходів виробництва титан(IV) оксиду пігментного з метою вилучення титан(IV) оксиду за допомогою сульфатної кислоти та модифікуючих агентів;

– розробити основи технології утилізації «вторинної» мінеральної сировини з отриманням корисних кінцевих продуктів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкт і предмет дослідження

Об'єктом дослідження є утилізація шламів виробництва титан(IV) оксиду пігментного як засіб запобігання техногенного впливу сульфатної кислоти, що міститься у відходах, на ґрунтові екосистеми. Тому в роботі розглянуто ґрунтові екосистеми та шламові відходи виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією, а саме ТВ, які є залишками ільменіту, що не розчинилися сульфатною кислотою у виробничому процесі на підприємстві ПАТ «Суміхімпром» та ПрАТ «Кримський ТИТАН».

Предмет дослідження – параметри екологічного безпечного технологічного процесу вилучення титан(IV) оксиду зі шламів виробництва титанооксидних пігментів та використання одержаної «вторинної» мінеральної сировини для виготовлення керамічних виробів.

Для проведення експериментальних досліджень були розроблені лабораторні установки й виконані серії експериментальних досліджень ефективності сульфатнокислотної технології переробки ТВ, утворених «вторинних» ТВ, а також розроблені відповідні методики досліджень.

В основу розроблення сульфатнокислотної технології переробки ТВ були покладені такі принципи:

1. Висока ефективність технології. Якнайбільше вилучення сполук титану в розчин.
2. Маловідходність. Можливість використання утворених вторинних відходів у якості компонента суміші при виробництві керамічних виробів з попереднім їх випалом або нейтралізацією.

2.1.1 Ґрунт як об'єкт дослідження

Ґрунт – тонкий верхній шар земної кори, що має природну родючість і має товщину від десятків сантиметрів до декількох метрів; це складна система, яка складається з трьох фаз: твердої, рідкої та газоподібної. Усі фази ґрунту перебувають у постійній взаємодії між собою, між ними безперервно відбуваються реакції обміну і поглинання [128, 129].

Рідка фаза (ґрунтовий розчин) – це особлива фізико-хімічна активна система, яка перебуває у постійній взаємодії з твердою та газоподібною фазами ґрунту. Вона забезпечує фізичні та хімічні процеси в природі, а також є транспортною геохімічною системою переміщення речовин в природі. Із ґрунтового розчину рослини засвоюють елементи живлення. Життєві процеси в ґрунті залежать від його вологості, однак не вся волога доступна рослинам та іншим мешканцям ґрунтів. Виділяють такі форми стану ґрунтової води: гравітаційну, капілярну, пароподібну, зв'язану, гігроскопічну, капілярну не адсорбовану, капілярну адсорбовану [39, 130]. Гравітаційна вода потрапляє у ґрунт після дощу, поливів, танення снігу, ґрунтової мерзлоти і силою своєї ваги рухається вниз. Ця вода доступна рослинам, якщо вони встигають її використати, особливо це стосується добре дренованих піщаних ґрунтів, але використання її дуже обмежене внаслідок великої рухомості. Вона швидко проникає через ґрунт і надходить у водоносний горизонт, а там зосереджується у вигляді ґрунтової води. Гравітаційна вода частково нагромаджується в крупних порах ґрунту. Вода стікає в нижчі яруси під силою тяжіння: в добре дренованих піщаних ґрунтах швидко, в щільних глинистих – повільно. Якщо вона й затримується на якийсь час, то лише в порах, а не в капілярах.

Рухома капілярна вода є найбільш продуктивна для рослин.

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

Гігроскопічна вода зароджується у водяних парах, які огортають частинки ґрунту тонкою плівкою. Ця вода недоступна для рослин і тварин. Не

використовується організмами і капілярна не адсорбована вода, яка заповнює пори з діаметром менше 0,2 мкм і міцно там утримується. Гігроскопічна та капілярна не адсорбована форми води є значною мірою плівкою і разом вони утворюють так звану мертву воду.

Активно поглинається рослинами капілярна адсорбована вода, яка знаходиться в шпаринах діаметром 0,2-0,8 мкм. Її ще називають підвішеною. Вона підтримує активність бактерій і найпростіших мікроорганізмів. Ця вода нагромаджується в період між дощами і підтримує вологість ґрунтового повітря.

Тверда фаза ґрунту складається з мінеральних та органічних сполук. Майже половина твердої фази припадає на оксиди та гідроксиди мінералів. Азот майже повністю входить до складу органічних сполук, а вуглець, сірка, фосфор і водень – як до складу органічних, так і мінеральних. Усі інші елементи містяться у різних сполуках мінеральної частини ґрунту. Органічні сполуки представлені у ґрунті, в основному, гумусом та рослинними і тваринними рештками [131].

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

Схематично ГПК з поглиненими катіонами можна зобразити наступним чином [132]:

Для кислих ґрунтів	$\left[\begin{array}{c} \text{ГПК} \\ \text{Al} \\ \text{H} \\ \text{Ca} \\ \text{Mg} \end{array} \right]$	- У складі поглинених катіонів разом з іонами кальцію та магнію містяться іони водню та алюмінію
Для чорноземів	$\left[\begin{array}{c} \text{ГПК} \\ \text{Ca} \\ \text{Mg} \end{array} \right]$	- У складі поглинених катіонів переважаюче місце займають іони кальцію та магнію

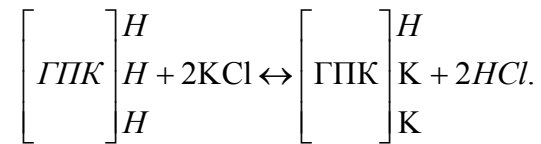
Для солонцевих ґрунтів $\left[\begin{array}{l} ГПК \\ \end{array} \right] \begin{array}{l} \text{Na} \\ \text{Mg} \\ \text{Ca} \end{array}$ - У складі поглинених катіонів, крім іонів магнію та кальцію, міститься іон натрію

Однією з найважливіших властивостей ґрунту є його поглинальна здатність, тобто здатність ґрунту поглинати і утримувати розчинені або змулені у воді тверді речовини, гази, а також живі організми. Поглинальна здатність регулює поживний режим ґрунту, обумовлює накопичення багатьох елементів живлення рослин і мікроорганізмів, регулює реакцію ґрунту та інше. Згідно [133], розрізняють:

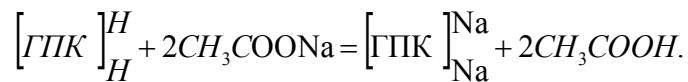
- механічну поглинальну здатність – здатність ґрунту або пористого тіла затримувати частинки, які вимиваються із верхніх горизонтів у нижні, з розміром, більшим за діаметр пор (замулювання пісків);
- фізичну поглинальну здатність – це здатність ґрунту поглинати цілі молекули речовин завдяки електростатичному притягання (опріснення води під час пропускання її через ґрунт тощо);
- хімічну поглинальну здатність – це здатність ґрунту нагромаджувати нерозчинні у воді або ґрунтовому розчині сполуки, які утворюються в результаті хімічних реакцій.

Реакція ґрунтового розчину визначається співвідношенням у ньому іонів H^+ і OH^- . Існує дві основні форми кислотності ґрунту: актуальна і потенційна [136]. *Актуальна кислотність* – це кислотність ґрунтового розчину. Її величина залежить від кількості органічних і мінеральних кислот у розчині. Виражають її величиною водного pH . Актуальна кислотність має неопосередкований вплив на корні рослин та ґрунтові мікроорганізми. У зв'язку з цим її називають ще активною кислотністю.

Потенційна кислотність – це кислотність ґрунту, яка виникає під час взаємодії ґрунту з солями. Розрізняють обмінну і гідролітичну. Та частина поглинених іонів водню, яка може бути витіснена з ґрунту у вигляді кислот при дії нейтральних солей (KCl або $NaCl$), називається обмінною кислотністю:



Потенційна кислотність, що визначається шляхом обробки ґрунту розчином гідролітичних лугових солей (CH_3COONa), отримала назву гідролітичної кислотності:



Величина гідролітичної кислотності більша, ніж обмінної.

Величина pH водної витяжки з ґрунту характеризує кислотність ґрунтового розчину (активну кислотність), а величина pH сольової витяжки – обмінну кислотність ґрунту. Для більшості ґрунтів pH водної витяжки трохи вище (а кислотність нижча), ніж величина pH сольової витяжки, так як у сольову витяжку переходять іони водню, що знаходяться не тільки в ґрунтовому розчині, а й у поглиненому стані.

Згідно з величиною сольового pH ґрунти поділяються на наступні групи за ступенем кислотності: сильно-кислі (pH менше 4,5), кислі ($pH = 4,6 - 5,0$), слабо кислі ($pH = 5,0 - 5,6$), близькі до нейтральної ($pH = 5,6 - 6,0$), нейтральні ($pH = 6,1 - 7,0$) [40].

Під час проведення експериментальних досліджень по техногенному забрудненню навколишнього середовища основну увагу приділяли ґрунтам Сумської області. Складають та зберігають тверді відходи виробництва титан(IV) оксиду пігментного у шламонакопичувачі недалеко від с. Токарі. У районі шламонакопичувача переважають сірі лісові ґрунти.

Сірі лісові ґрунти мають ясно виражений сірий гумусовий горизонт. У сірих лісових ґрунтах, виражено певною мірою опідзолювання, тобто верхня частина ґрунтової товщі біліша за іншу та утворюється біляста присипка [134].

Сірі лісові ґрунти збіднені на органічну речовину і вміст гумусу в них складає 1,1 – 1,34%. Реакція ґрунтового розчину змінюється від кислої (pH 5,5) до нейтральної (pH 7). Гідролітична кислотність складає 1,8 мг-екв на 0,1 кг ґрунту. Сума ввібраних основ – 0,28 – 0,34 мг-екв на 1 кг ґрунту, тобто ґрунти

мало насичені основами, ступінь насиченості складає 48%. Ґрунти бідні на рухомі форми поживних речовин [135].

Водний режим ґрунтів перебуває у прямій залежності від клімату та рельєфу місцевості. Тип водного режиму напівпромивний і промивний. Зволоження в основному атмосферне, а на понижених місцях – ґрунтове та ґрунтово-атмосферне.

Клімат м. Суми помірно континентальний, із м'якою зимою і теплим літом. Середньорічна температура повітря становить 6,8 °С, найнижча вона у січні (мінус 6,3 °С), найвища – в липні (19,8 °С). В останнє століття температура повітря в Сумах, так само як і в цілому на Землі, має тенденцію до підвищення. Протягом останніх 100 років середньорічна температура повітря підвищилася приблизно на 1,5 °С. Найтеплішим за всю історію спостережень виявився 2007 рік. У середньому за рік у м. Суми випадає 675 мм атмосферних опадів, найменше – в лютому, найбільше – в липні. У середньому за рік у місті спостерігається 154 дні з опадами; найменше їх (по 10) у вересні та жовтні, найбільше (18) – у грудні. Щороку в м. Суми утворюється сніговий покрив, максимальна висота якого звичайно спостерігається в лютому (до 25 см). Відносна вологість повітря в середньому за рік становить 78%, найменша вона у травні (64%), найбільша – у грудні (89%). Найменша хмарність спостерігається в серпні, найбільша – у грудні. Найбільшу повторюваність у місті мають вітри з південного сходу, найменшу – з півночі та північного сходу. Найбільша швидкість вітру – взимку, найменша – у липні-серпні. У січні вона в середньому становить 4,4 м/с, у липні – 3,1 м/с. Середні метеорологічні показники наведені у табл. 2.1 (згідно з даними метеорологічного сайту для м. Суми).

З наведених табличних даних видно, що найбільша кількість опадів та вища середня температура повітря спостерігається протягом літа (червня-серпня), а значить, існує велика ймовірність того, що протягом літнього періоду відбуватиметься за рахунок інфільтраційних процесів проникність розчинів, що містять різноманітні сполуки та метали, зокрема сульфатну кислоту.

Таблиця 2.1 – Середні метеорологічні показники для м. Суми (2006 р.)

Клімат м. Суми													
Показник	Січ	Лют	Бер	Квіт	Тра	Чер.	Лип	Сер	Вер	Жов	Лис	Гру	Рік
Абсолютний максимум, °С	8,0	13,5	21,0	30,0	33,4	38,5	36,6	32,7	31,1	27,9	19,7	11,3	39,9
Середня температура, °С	-7,7	-6,4	-1,1	7,9	14,9	18,0	19,2	18,2	13,0	6,6	0,6	-4,2	6,6
Абсолютний мінімум, °С	-36,0	-33,0	-33,4	-14,9	-6,5	-0,4	4,7	1,1	-5,5	-19,0	-22,9	-30,7	-36,0
Норма опадів, мм	48,0	33,0	38,0	39,0	55,0	68,0	77,0	62,0	45,0	38,0	52,0	53,0	603,0
Середня швидкість вітру, м/с	4,4	4,6	4,3	4,1	3,5	3,3	3,1	3,1	3,3	3,9	4,4	4,7	3,9
Повторюваність напрямку за рік, %	Пн	ПнС	С	ПдС	Пд	ПдЗ	З	ПнЗ	Штиль				
	9,4	9,2	13,6	17,5	12,1	10,5	15,0	12,7	4,9				

2.1.2 ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного як об'єкт дослідження

Зразки ТВ як об'єкта дослідження були отримані шляхом усереднення проб відходів, відібраних зі шламонакопичувача ПАТ «Сумихімпром». ТВ являють собою багатокомпонентну мінеральну суміш сірого кольору неоднорідну за розміром часток.

Промислове одержання титан(IV) оксиду на ПАТ «Сумихімпром» здійснюється за сульфатнокислотною технологією. При виробництві титан(IV) оксиду пігментного використовують ільменітовий концентрат (умовно FeTiO_3). Умовно виробництво по отриманню продукту можна поділити на наступні стадії (операції):

- розкладання титановмісної сировини;
- відновлення феруму(III) до феруму(II);
- очищення розчинів та видалення залізного купоросу;
- гідроліз титан оксосульфату;
- прожарення гідратованого титан(IV) оксиду;
- поверхнева обробка;
- сушка титан(IV) оксиду пігментного;
- мікроподрібнення отриманого продукту.

Розкладання титановмісної сировини здійснюється за температурних умов 453-483 К (в залежності від якості сировини) з використанням концентрованої сульфатної кислоти. Під час проведення цієї операції частина оксидів переходить у водорозчинні солі, з яких виділяють сполуки титану шляхом гідролізу з подальшим прожаренням.

Хімізм процесу розкладання ільменітових концентратів показаний в розділі 1, п. 1.3.1. Завдяки сумарному тепловому ефекту в результаті взаємодії сировини з сульфатною кислотою у присутності води реакційна маса швидко досягає температури 453-483 К. Основна реакція (1.1) триває в середньому 20-30 хв. По закінченню основної реакції проводять визрівання плаву. При поступовому охолодженні отриманої маси до температури 373 К реакційна маса осідає, бурління припиняється і в реактор подається сульфатна кислота 20-24 % концентрації для проведення процесу вилуговування, який проходить за температури 338 ± 2 К протягом 6-7 год. По завершенню вилуговування проводять відновлення заліза(III) до заліза(II) за допомогою чавунної стружки або обрізу жести. Розчини після стадії відновлення направляються у відстійники, де за допомогою флокулянтів відбувається осадження шламу. Освітлену частину розчину з відстійників фільтрують на фільтр-пресах для відокремлення від шламу, що залишився. З розчину після відокремлення шламу за допомогою кристалізації виділяють залізний купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, після чого робочі розчини направляються у вакуум-випарний пристрій для збільшення концентрації титан(IV) оксиду до 200-210 г/дм³ за рахунок інтенсивного випарення води з розчинів при їх підігріві та впливу вакууму. Отриманий розчин титан оксосульфату далі поступає на операцію гідролізу для утворення гідратованого титан(IV) оксиду (метатитанової кислоти), який потім піддають «білій» фільтрації та відбілюванню для відмивання сумішей, які знаходяться в титановмісній сировині та чавунній стружці або обрізі жести, а також сульфатної кислоти. Утворений гідратований титан(IV) оксид прожарюють, розмелюють для отримання пігментних частинок і піддають

поверхневій обробці для поліпшення функціональних властивостей залежно від області застосування.

Під час взаємодії ільменітового концентрату з сульфатною кислотою (реакції 1.1-1.8) відбувається розкладання сировини і, як результат, утворення залишків важкорозчинних сполук, що не перейшли в розчин титану оксосульфату, а саме ТВ. Склад ТВ маловивчений, і тому не може бути представлений як суміш солей – продуктів реакцій 1.1-1.8. Вміст титан(IV) оксиду у ТВ може сягати до 45 % [98].

2.2 Лабораторні установки

2.2.1 Лабораторна установка для проведення експериментальних досліджень закисленості ґрунту розчином сульфатної кислоти

Представлену на рис. 2.1 лабораторну установку використовували для дослідження процесу інфільтрації розчину сульфатної кислоти вглиб ґрунтового середовища під час здійснення періодичних поливів середовища. Дослідження проводили шляхом внесення ТВ у поверхневий шар ґрунтового середовища і здійснення періодичних поливів ґрунтового середовища в залежності від кількості опадів, які випадають протягом вибраного для дослідження місяця. У якості ґрунтового середовища використовували сірі лісові ґрунти. Експериментальні дослідження проводили за кімнатної температури та відносній вологості 75 ± 5 %.

У ємність 3 завантажували ґрунтове середовище 1 певної глибини (10 см), на яке поміщали ТВ певної глибини (2 см). За допомогою піпетки 4 додавали наперед визначеною кількістю води через певні проміжки часу для здійснення поливу ґрунтового середовища (кількість води для поливу ґрунтового середовища брали згідно з метеорологічними даними випадання атмосферних опадів за місяць липень для м. Суми (середньодобову та місячну норми опадів). Після проведення дослідження ґрунтове середовище та ТВ

відокремлювали один від одного. Далі ґрунтове середовище ділили на рівні частини (по 1 см) і проводили його аналіз згідно п. 2.3.1.

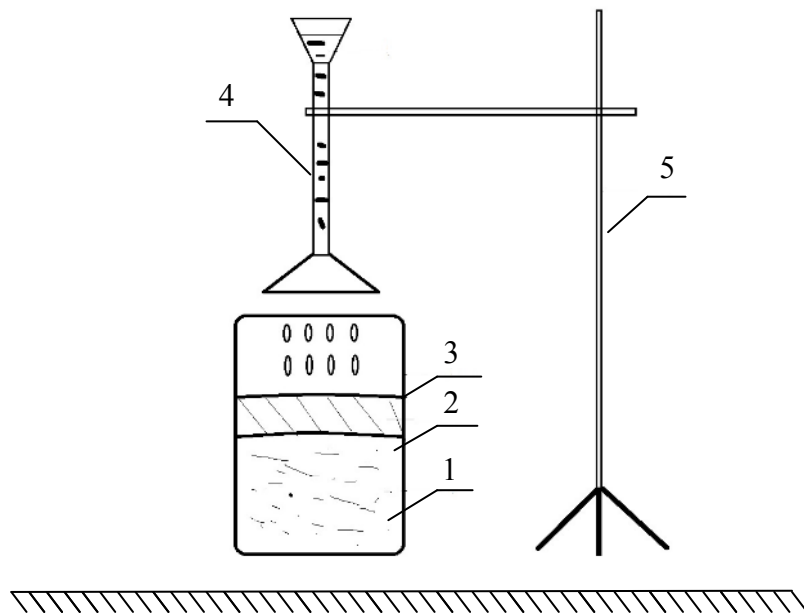


Рисунок 2.1 – Схема експериментальної установки для дослідження інфільтрації розчину сульфатної кислоти за умови періодичного зволоження ґрунтового середовища: 1 – ґрунт; 2 – ТВ; 3 – ємність для завантаження ґрунтового середовища та ТВ; 4 – мірна піпетка з водою; 5 – штатив

2.2.2 Лабораторна установка дослідження процесів для сульфатнокислотного вилуговування у розчин титан(IV) оксиду з ТВ

Дослідження вилуговування титан(IV) оксиду з ТВ за сульфатнокислотою технологією проводили на лабораторній установці (рис. 2.2). До складу установки входить тригорла круглодонна колба з механічною мішалкою лопатевого типу IKA RW20 digital, оснащена системою приводу на мішалку. Швидкість обертання валу мішалки, згідно з паспортом на прилад, може досягати до 2000 об/хв. в залежності від в'язкості розчину. В умовах експерименту забезпечувалося перемішування по всьому об'єму реакційної маси та відсутність зон застою. Температуру реакційної маси контролювали за допомогою ртутного термометру на 523 К. Зовнішній обігрів

колби забезпечувався колбообігрівачем фірми LAB-FH-1000 Euro. Колбообігрівач живиться від мережі перемінного струму напругою 220 В.

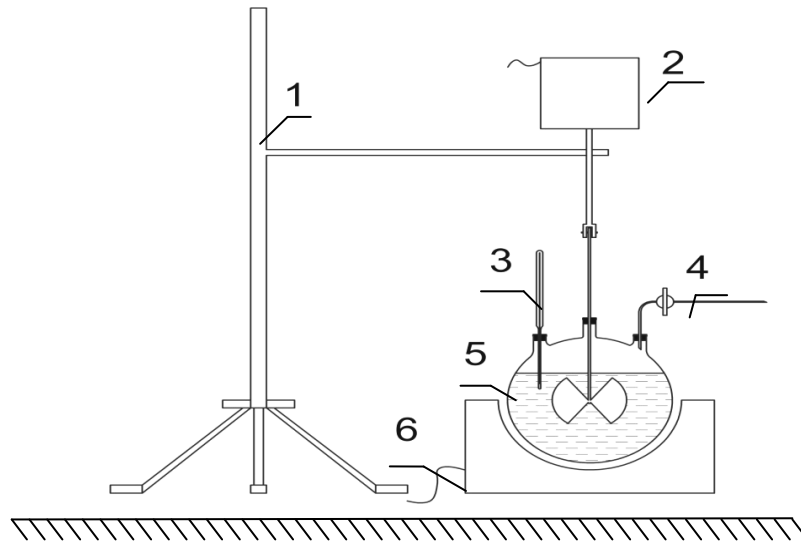


Рисунок 2.2 – Лабораторна установка для сульфатнокислотного вилучення титан(IV) оксиду: 1 – штатив; 2 – мішалка з регулятором; 3 – термометр; 4 – злив розчину; 5 – реактор; 6 – колбообігрівач

2.3 Методика проведення аналізів

2.3.1 Розрахунок гідролітичної кислотності

Для визначення гідролітичної кислотності користувалися методикою, наведеною в [132].

2.3.2 Визначення коефіцієнта фільтрації

Гідрологічне значення ґрунтового покриву в основному визначається водопроникністю (інфільтраційною здатністю) і водоутримуваною здатністю ґрунту.

Під водопроникністю розуміється здатність ґрунтів пропускати через себе воду. Явище водопроникності складається з двох фаз: 1) насичення ґрунту водою (усмоктування або інфільтрація) і 2) проникнення води через шари ґрунту, максимально насичені водою (просочування або фільтрація). Тому в процесі проведення дослідів ми визначали величину, що характеризує водопроникність – коефіцієнт фільтрації.

Для визначення коефіцієнта фільтрації ґрунтів в лабораторних умовах використовували схему, зображену на рис. 2.3.

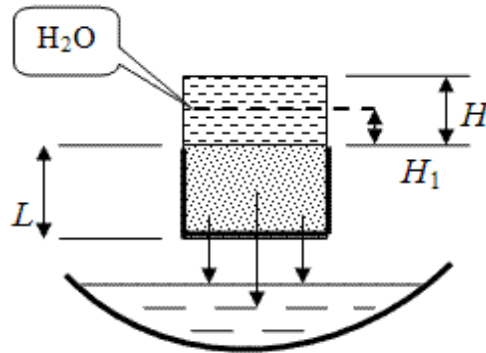


Рисунок 2.3 – Схема лабораторного методу визначення коефіцієнта фільтрації ґрунту

Лабораторний прилад для визначення фільтраційних властивостей ґрунтів являє собою посудину з пористим дном, в яку поміщається ґрунт. Зверху ґрунт заливають водою і вимірюють її витрату (фільтрація через зразок ґрунту) з різними інтервалами часу.

Із законів гідравліки відомо [136], що рух води в ґрунтах в основному є ламінарним і підпорядковується закону Дарсі, при цьому кількість води, що профільтрувалася, визначали по наступному виразу:

$$G = t \cdot F \cdot k_f \cdot h, \quad (2.2)$$

де G – кількість води, що профільтрувалася, м^3 ;

t – час, с ;

F – площа, м^2 ;

k_f – коефіцієнт фільтрації, м/с ;

$h = \frac{H - H_1}{L}$ – гідравлічний градієнт, визначається як відношення напору ($H - H_1$) до шляху фільтрації L .

Отже, коефіцієнт фільтрації можна визначити згідно виразу:

Отже, коефіцієнт фільтрації можна визначити згідно виразу:

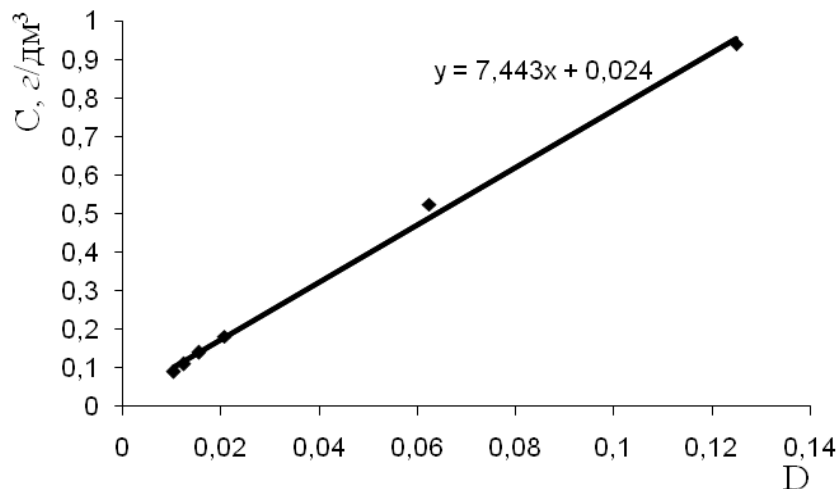
$$k_f = \frac{G}{t \cdot F \cdot \frac{H - H_1}{L}} = \frac{G \cdot L}{t \cdot F \cdot (H - H_1)}. \quad (2.3)$$

2.3.3 Аналітичні методи дослідження ТВ

Визначення масової частки титан(IV) оксиду TiO_2 у ТВ. Для визначення масової частки титан(IV) оксиду у ТВ готували розчин за методикою, наведеною в [137].

Масову частку нерозчинного титан(IV) оксиду у ТВ визначали за методикою, наведеною в [138], з використанням калібрувальної прямої.

Калібрувальна пряма визначення титану в розчині зображена на рис. 2.4.



C – концентрація титану в розчині, г/дм³; D – оптична густина

Рисунок 2.4 – Калібрувальний графік визначення титану в інтервалі концентрацій 0-1,0 г/дм³

Для спрощення розрахунків на графіку (рис. 2.4) визначена лінія тренда.

Отримуємо рівняння вираження концентрації титану в розчині:

$$C = 7,4437 \cdot D + 0,0246. \quad (2.4)$$

Результати визначення концентрації титану в отриманому розчині, за якими розраховані середнє значення вимірювань, середньоквадратична похибка результатів вимірювання та довірчий інтервал, представлені в табл. 2.2. За остаточним результатом, який має вигляд $C = (0,1263 \pm 0,00045)$ г/дм³ при $P = 0,95$ (за даними табл. 2.2), можна зробити висновок, що метод для визначення концентрації титану в отриманому розчині дозволяє отримати достовірні і репрезентативні результати.

Таблиця 2.2 – Результати визначення титану в розчині

№ результату	Вміст титану(IV), г/дм ³	Середнє значення вимірювань, $\bar{C} = \frac{\sum C_i}{n}$	Середня квадратична похибка вимірювання, $\bar{C} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta C)^2}{n \cdot (n-1)}}$	Довірчий інтервал, $\Delta C = \bar{C} \cdot t$
1	0,1260	0,1263	0,0001746	0,00045
2	0,1258			
3	0,1262			
4	0,1268			
5	0,1264			

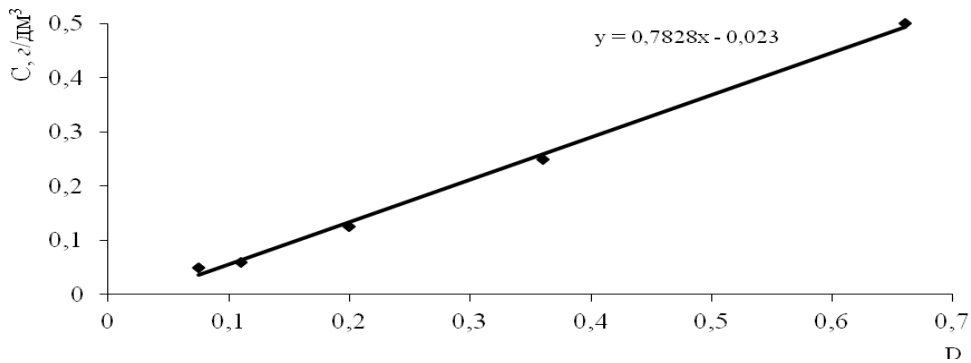
Аналітичний метод визначення заліза (загального). Вміст заліза у ТВ визначали фотоколориметричним методом з використанням о-фенантроліну у якості індикатору за стандартною методикою [138] по калібрувальній прямій.

Для побудови калібрувальної прямої для визначення оптичної щільності розчинів був узятий стандартний розчин феруму. Приготування розчину проводили таким чином.

Наважку 8,6350 г залізоамонійних квасців $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, розчиняли у воді з добавкою 5 см³ концентрованої сульфатної кислоти і при перемішуванні розбавляли розчин водою в мірній колбі до об'єму 1 дм³. Робочі розчини отримували шляхом відповідного розбавлення основного розчину сульфатною кислотою.

Вимір їх оптичної щільності проводили в тій області спектру, в якій поглинання променів речовини було максимальним ($\lambda = 420$ нм). Це дало можливість провести вимір оптичної щільності та кількісне визначення речовини з найбільшою точністю і чутливістю.

Калібрувальна пряма визначення концентрації феруму в розчині зображена на рис. 2.5.



C – концентрація феруму в розчині, $г/дм^3$; D – оптична густина

Рисунок 2.5 – Калібрувальний графік визначення феруму в інтервалі концентрацій 0-0,6 $г/дм^3$

Для спрощення розрахунків на графіку (рис. 2.5) визначена лінія тренда.

Отримуємо рівняння вираження концентрації:

$$C = 0,7836 \cdot D - 0,027. \quad (2.5)$$

Початковий розчин розбавлений у 80 разів, що слід врахувати при розрахунку результатів. У цьому випадку розрахункова формула має вигляд:

$$C = 80 \cdot (0,7836 \cdot D - 0,027) = 62,688 \cdot D - 2,16. \quad (2.6)$$

Результати порівняльного аналізу визначення загального феруму фотоколориметричним й оксидиметричним методами надані в таблиці 2.3.

Порівняння результатів визначення дозволяє говорити про те, що методи дають порівнянні результати. Метод спектрофотометрії може бути використаний для визначення феруму.

Таблиця 2.3 – Результати визначення феруму фотометричним і титриметричним методом (за методом Монтекатіні)

Номер зразка	1	2	3	4	5
Концентрація, визначена фотометричним методом, $г/дм^3$	8,90	9,23	8,67	8,38	9,50
Концентрація за даними титриметричного методу, $г/дм^3$	8,72	9,10	8,59	8,09	9,41

Аналітичний метод визначення карбону. Карбон у шламi визначали з використанням методики розкладання карбонвмісних сполук з подальшим уловлюванням карбону оксидів лугом [138].

Аналітичний метод визначення сульфуру. Сульфур є одним із основних елементів, який присутній в істотній кількості в шламах (завдяки застосуванню сульфатнокислотній технології) й абсолютно в незначній кількості в концентраті ільменіту (0,1 – 0,2% за даними [13]). При цьому сульфур може знаходитися в різному вигляді: як в зв'язаному так і незв'язаному станах. Сульфур, вірогідно, присутній у вигляді сульфатів металів, а також у складі залишкової сульфатної кислоти. Визначення сульфуру в ТВ проводили за стандартною методикою осадження у вигляді барію сульфату та з наступним гравіметричним (ваговим) визначенням [138].

Відсотковий вміст сульфуру обчислювали за формулою:

$$W_s = (W_0 \cdot 0,137)/H \cdot 100, \quad (2.7)$$

де W_s – вміст сульфуру в ТВ, %;

W_0 – маса осаду, отриманого при аналізі зразка проби, г;

H – наважка, г;

0,137 – коефіцієнт перерахунку $BaSO_4$.

Наважку вологих ТВ масою $5,02 \pm 0,005$ г промивали 150 см^3 гарячої води. Після відділення відходів значення рН промивних вод дорівнювало $6,9 \pm 0,1$ (промивання закінчили при наближеному до нейтрального значення рН). Маса сухого залишку після промивання склала $3,03 \pm 0,005$ г.

Аналіз вмісту титан(IV) оксиду в промивних водах проводили оксидиметричним методом. Кількість TiO_2 в промивній воді склало $0,07 \pm 0,005$ г.

Визначення вмісту сірки в промивних водах проводили за стандартною методикою [138]. Маса осаду склала 2,1 г. Після віднімання кількості осаду TiO_2 відсотковий вміст сірки в промивних водах склав:

$$W_s = (1,996 \cdot 0,137)/5,02 \cdot 100 = 5,5\%. \quad (2.8)$$

Відсотковий вміст розчинної сірки (в перерахунку на SO_4) склав 13,6 %.

Визначення вмісту сірки в сухому залишку проводили гравіметричним методом по стандартній методиці. Маса осаду становила 1,944 г.

Масовий вміст сірки в сухому залишку склав:

$$W_s = (1,944 \cdot 0,137)/3,03 \cdot 100 = 8,8\%. \quad (2.9)$$

Масовий вміст зв'язаної сірки у вологих ТВ склав:

$$W_s = (1,944 \cdot 0,137)/5,0202 \cdot 100 = 5,3\%. \quad (2.10)$$

У перерахунку на SO_4 складає 13,2%.

Загальний вміст сірки (у перерахунку на SO_4) у вологих ТВ склав $26,9 \pm 0,5$ % мас.

Аналітичний метод визначення силіцію. Силіцій у ТВ визначали ваговим методом прямого сплавлення [137]. Вміст силіцію (у перерахунку на SiO_2) склав $6,9 \pm 0,1$ %.

Аналітичний метод визначення кальцію. Визначення кальцію в ТВ проводили методом, заснованим на виділенні його у вигляді оксалату і наступному об'ємному визначенні [141]. Вміст кальцію (у перерахунку на оксиди) склав $0,02 \pm 0,001$ %.

Визначення вологовмісту та зміни вологовмісту в процесі зберігання відходів. ТВ після операції фільтрації відвозять, накопичують у шламонакопичувачі для зберігання. Особливістю ТВ є присутність залишкової сульфатної кислоти у вигляді кристалогідратів. Її вміст досягає 9,5-10 %. Враховуючи властивості сульфатної кислоти до водоутримання можна зробити припущення, що вологовміст ТВ може коливатися в залежності від вологості повітря.

З метою оцінювання зміни вологовмісту в ТВ в процесі зберігання досліджували вміст вологовмісту у свіжовідібраних ТВ та ТВ, відібраних через деякий термін зберігання.

Лабораторні дослідження з визначення вологовмісту проводили для ТВ, відібраних зі шламонакопичувача одного з підприємств у 2008 році. Вологовміст визначали за методикою, наведеною в [137].

Проводили лабораторні дослідження зміни вологовмісту для ТВ, які зберігалися в поліетиленовій упаковці за температури 291 ± 2 К та відносній вологості 80-90%. Результати досліджень представлені в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Результати дослідження зміни вологовмісту в ТВ при зберіганні в поліетиленовій упаковці

№ п/п	Зразок ТВ	Термін відбору	Вміст води, % мас.	Примітка
1	Зразок 1	січень 2008 року	20,20	випробування через одну добу після відбору
2			19,39	випробування через один місяць після відбору
3			19,32	випробування через три місяці після відбору
7	Зразок 2	квітень 2008 року	23,98	випробування через одну добу після відбору
8			23,64	випробування через один місяць після відбору
9			23,63	випробування через три місяці після відбору

З отриманих результатів таблиці 2.4 видно, що вміст води може суттєво коливатися у складі ТВ в залежності від умов зберігання.

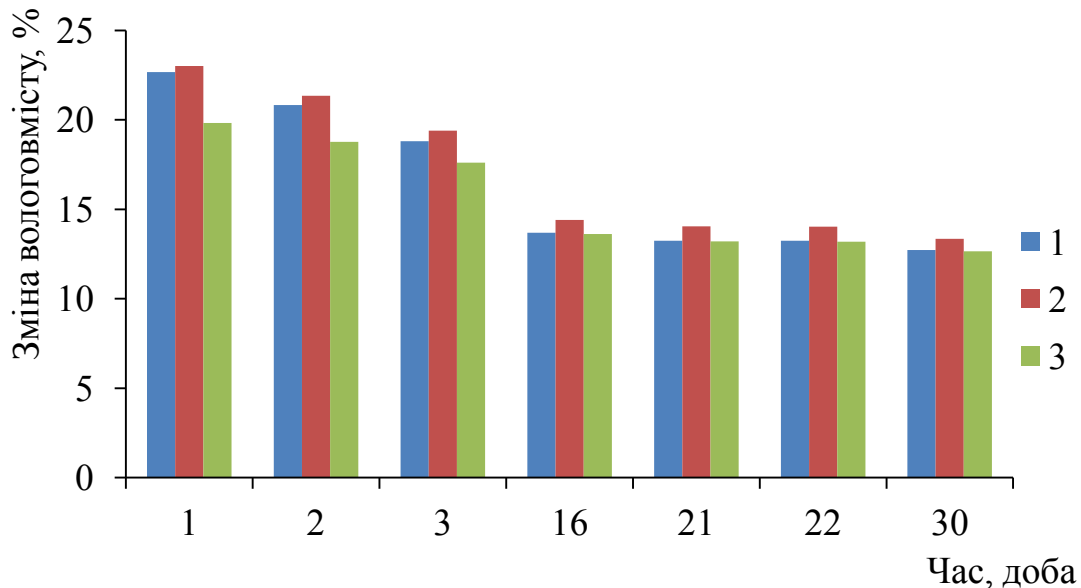
Подальші лабораторні дослідження зміни вологовмісту проводили для зразку ТВ № 2 на відкритому повітрі за температури 291 ± 2 К та відносній вологості 80-90%. Досліджували вміст води різних фракцій, які отримали у результаті подрібнення ТВ, а критерії оцінки фракцій, які визначили самостійно, представлені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Критерії для визначення фракції ТВ

Тип фракції	Гранулометричні показники ТВ
Дрібна фракція	~ 5 мм
Середня фракція	5-10 мм
Велика фракція	> 10 мм

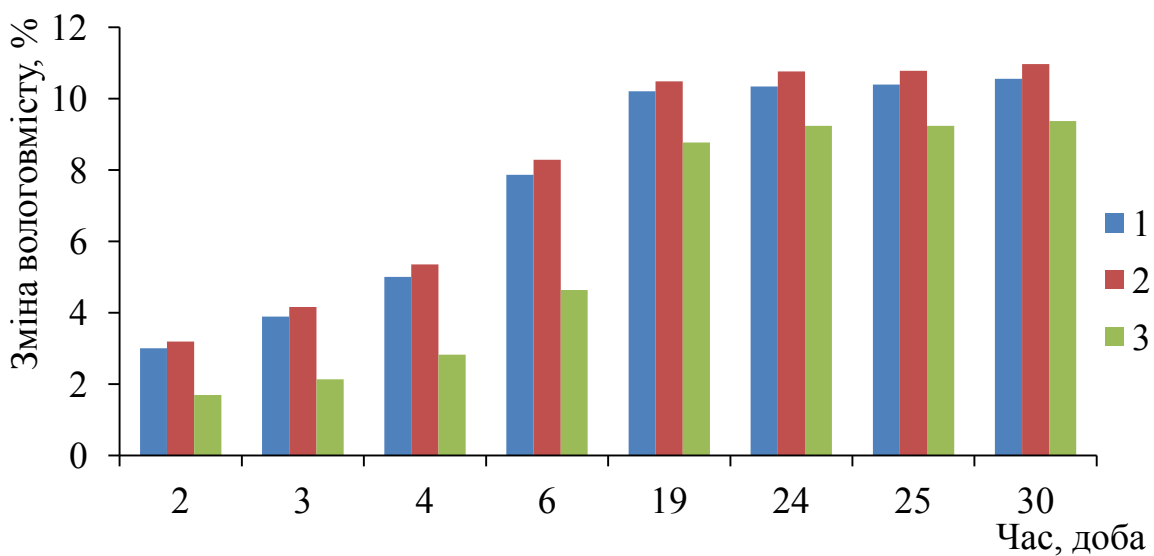
Для оцінки рівноважного вологовмісту проводили окремі дослідження зі зразком ТВ № 2 для різних фракцій, висушених до постійної маси за температури 378 ± 2 К. Лабораторні дослідження проводили на відкритому повітрі за температур 291 ± 2 К і відносній вологості 80-90 %.

Дані по зміні вологовмісту і кінетиці набору вологи на відкритому повітрі узагальнені на рис. 2.6-2.7.



1 – дрібна фракція; 2 – середня фракція; 3 – велика фракція

Рисунок 2.6 – Зміна вологовмісту в ТВ для різних фракцій при зберіганні за температури 291 ± 2 К і відносній вологості 80-90%



1 – дрібна фракція; 2 – середня фракція; 3 – велика фракція

Рисунок 2.7 – Зміна вологовмісту в зразках ТВ різних фракцій, заздалегідь висушених до постійного вологовмісту

Результати досліджень дозволили заздалегідь оцінити вплив умов зберігання ТВ на зміну в них вологовмісту. Умови зберігання на відкритому повітрі, як і передбачали, впливають на вологовміст у зразках. При цьому на кінетику зміни вологовмісту накладається вплив ступеня подрібнення.

Надано оцінку часовому інтервалу досягнення рівноважного вологовмісту. Отже, зберігання в кімнатних умовах (температура 291 ± 2 К, відносна вологість 80-90%) дозволяє досягти рівноважного вологовмісту за 1-1,5 місяці. Хоча зберігання в натурних умовах і відрізняється значнішими коливаннями температури і вологості повітря умов, все ж результати за оцінкою деякого рівноважного вологовмісту і тимчасових умов його досягнення мають практичне значення і дають початкову інформацію для подальшого екстраполювання результатів на умови натурального зберігання на відкритому повітрі.

Достатньо велике значення рівноважного вологовмісту може бути пояснено присутністю в ТВ залишкового вмісту сульфатної кислоти, що утримує вологу. При цьому може мінятися й співвідношення сорбційної і хемосорбційної (утримуваною сульфатною кислотою) вологи. Результати за оцінкою вологовмісту мають практичне значення, оскільки вміст залишкової кислоти і коливання за вологовмістом змінюються від партії до партії.

2.3.4 Аналітичні методи визначення складу технологічних розчинів

Аналітичний метод визначення масової концентрації титан(IV) оксиду TiO_2 у технологічних розчинах. Визначення масової концентрації титан (IV) оксиду у технологічних розчинах проводилося за методикою ПАТ «Суміхімпром» [139].

Аналітичний метод визначення масової концентрації розчинного титану(III). Визначення масової концентрації розчинного титану(III) у технологічних розчинах проводили за стандартною методикою ПАТ «Суміхімпром» [139].

Аналітичний метод визначення масової концентрації феруму (II) у технологічних розчинах. Визначення масової концентрації феруму(II) проводили за стандартною методикою ПАТ «Сумихімпром» [139]. Метод вимірювання – оксидиметричний. В основі методу лежить окисно-відновна реакція взаємодії феруму(II) з калій перманганату (KMnO_4) в кислому середовищі.

Аналітичний метод визначення масової концентрації загального феруму у технологічних розчинах. Визначення масової концентрації загального феруму проводили за стандартною методикою ПАТ «Сумихімпром» [139]. Методика заснована на методі Монтекатіні та призначена для визначення масової концентрації загального феруму в титановмісному невідновленому розчині в межах від 6 до 260 г/дм^3 .

Аналітичний метод визначення масової концентрації феруму(III) у технологічних розчинах. Визначення феруму(III) проводили за стандартною методикою ПАТ «Сумихімпром» [139]. Методика призначена для визначення масової концентрації феруму(III) в титановмісному невідновленому розчині розрахунковим методом.

Аналітичний метод визначення масової концентрації загальної сульфатної кислоти у технологічних розчинах. Визначення загальної сульфатної кислоти проводили за стандартною методикою ПАТ «Сумихімпром» [139]. Методика може бути застосована для визначення масової концентрації загальної сульфатної кислоти в титановмісному невідновленому розчині в межах від 120 до 1000 г/дм^3 .

2.3.5 Термічні методи дослідження

Термічний аналіз зразків проводили на дериватографі Паулик-Паулик-ЕРДЕЙ Q – 1500D при нагріванні в неізотермічному режимі у повітряній атмосфері аргону за умов: швидкість нагрівання – 5 град/хв., еталонна речовина – α -корунд, матеріал тиглів – кварц, чутливість гальванометрів: DTA – 250 мкВ, DTG – 500 мкВ.

2.3.6 Спектроскопічні методи

Елементний аналіз ТВ проводився на атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно-зв'язанню плазмою Spectro Flame Modula ICP фірми «Spectro». Для цього наважки зразків ТВ масою 1 г розчиняли в 10 см³ суміші концентрованих сульфатної і нітратної кислот у мікрохвильовій печі. Розчин доводили до мітки 100 см³. Спектри знімали в аргонівій плазмі, орієнтована температура плазми 10000 К.

Елементний склад ТВ вивчали також методом рентгенофлуоресцентного аналізу на прикладі EXPERT 02L (Україна) за таких умов: напруга аноду рентгенівської трубки – 90 кВ, струм – 75-100 мкА, час експозиції – 75 с, зона (1-2047) каналів.

Рентгендифракційні дослідження структури ТВ були виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 (НПП «Буревісник»). Система автоматизації ДРОН-4 заснована на мікропроцесорному контролері, який забезпечує управління гоніометром ГУР-9 і передачу даних в цифровому вигляді на ПК.

При зйомці використовувалося випромінювання $\text{CuK}\alpha$ (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування по Бреґу-Брентано θ - 2θ (2θ – бреггівського кут). Значення сили струму і напруги на рентгенівській трубці становили 20 мА та 40 кВ. Зйомка зразків проводилась в режимі безперервної реєстрації (швидкість 1° / хв.), діапазон кутів 2θ від 10° до 60°.

Експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет підтримки експерименту DifWin-1 (ТОВ «Еталон-ТЦ») для попередньої обробки. Ідентифікація кристалічних фаз проводилася за допомогою програмного пакета Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems) при накладених обмеженнях на елементний склад зразка шляхом автоматичного порівняння отриманих результатів з картками бази даних PDF-2 з наступною ручною вибіркою.

2.4 Методи дослідження «вторинних» ТВ

Дослідження складу «вторинних» ТВ, отриманих у результаті сульфатнокислотного вилучення титан(IV) оксиду зі шламів виробництва титанооксидних пігментів, проводили з використанням хімічних методів аналізу. З використанням «вторинних» ТВ було отримано зразки цегли. Фізико-хімічні дослідження зразків і визначення їх технологічних характеристик виконувалися за стандартними методиками [140, 141] та ДСТУ 530-95, ДСТУ 7025-91, ДСТУ 8462-85, ГОСТ 24816-81.

2.5 Методи дослідження продукту гідролізу

Дослідження складу отриманого зразку концентрату титан(IV) оксиду проводили за допомогою атомно-емісійного аналізу на підприємстві ПАТ «Сумхімпром» за методикою підприємства.

Визначення розміру часточок концентрату титан(IV) оксиду проводили за допомогою поляризаційного петрографічного мікроскопа МИН-8 та електронного растрового мікроскопа «РЕММА» з рентгенівським мікроаналізатором.

2.6 Програмне забезпечення

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

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

2.7 Оцінка похибок вимірювання

Експериментальні дослідження проникнення кислих розчинів, що утворюються у результаті розчинення деякої маси ТВ під час випадіння дощів, вертикальним профілем ґрунтового середовища, а також при розробці технології переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотою технологією проводили з використанням різного роду вимірювальної техніки. Точність визначення величин у ході проведення експериментальних досліджень залежить від точності вимірювання і визначається похибкою вимірювання.

Похибки вимірювання поділяють на два види: випадкові і системні. За рахунок проведення серії повторних експериментальних досліджень проводилось згладжування впливу випадкових похибок на отримані результати.

Типові системні похибки виникають у результаті [142]:

- ✓ недосконалості вимірювальної апаратури, яка використовується у ході проведення експериментальних досліджень;
- ✓ впливу навколишнього середовища;
- ✓ недосконалості методу вимірювання тощо.

Порядок оцінки похибок експериментальних досліджень: інструментальні похибки (похибки прямих вимірювань); похибки оцінювання похідних величин (похибки опосередкованих вимірювань); похибки методу вимірювання [143].

Інструментальні похибки. Для визначення мас наважок, часу, об'єму розчину, рН розчину, використовували прямі вимірювання. Межа допустимих похибок прямих вимірювань залежить від класу точності приладу і значення величини, яка вимірюється. Під час визначення відносної похибки приймали до уваги верхнє і нижнє значення вимірювальної техніки. Для визначення інструментальної похибки було проведено п'ять паралельних вимірювань.

Маси наважок визначали на аналітичній вазі серії AdventurerTM фірми Ohaus з похибкою вимірювання 0,01 та на 0,00001. Максимальна похибка під час вимірювання часу за допомогою секундоміру складає 0,1 с. Об'єм розчину

вимірювали за допомогою мірної ємності з точністю від 0,01 до 0,5 мл залежно від кількості розчину, який використовується. рН розчину вимірювали за допомогою іономіру моделі И160-М з точністю вимірювання 0,005 (табл. 2.6). Робота на приладі здійснювалась згідно з інструкцією з експлуатації.

Таблиця 2.6 – Межі можливих похибок вимірювання [143]

Вимірювана величина		Допустима похибка	
Назва	Позначення	Абсолютна	Відосна
Час, с	t	0,1	$0,1/600 = 1,667 \cdot 10^{-4}$
Вага, г	G	0,01	$0,01/300 = 3,3 \cdot 10^{-5}$
		0,00001	$0,00001/0,5 = 2 \cdot 10^{-5}$
Об'єм, см ³	V	$0,01 \cdot 10^{-6}$	$0,01 \cdot 10^{-6} / 10 = 1 \cdot 10^{-9}$
		$0,5 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6} / 250 = 2 \cdot 10^{-9}$
Водневий показник (прилад іономір моделі И160-М)	рН	0,001	$0,001 / 14000 = 7,14 \cdot 10^{-5}$

Похибки оцінювання похідних величин. Середньоквадратичне відхилення розрахункових значень від експериментально отриманих визначали за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

Відносну похибку між розрахунковими і експериментальними значеннями визначали за формулою:

$$\Delta = \left| \frac{X_e - X_m}{X_e} \right|$$

Висновки до розділу 2

1. Розглянуті основні кліматичні показники Сумської області, які необхідні при проведенні експериментальних досліджень проникності до ґрунтового середовища розчинів, що містять сульфатну кислоту.

2. Для проведення експериментальних досліджень закисленості ґрунтів та для сульфатнокислотного вилуговування у розчин титан(IV) оксиду з ТВ розроблені лабораторні установки.

3. Встановлено вміст вологовмісту у ТВ від умов зберігання. Результатами досліджень мають практичне значення, оскільки вміст залишкової кислоти і коливання по вологовмісту змінюються від партії до партії.

4. Представлено методи досліджень хімічного складу ТВ, складу технологічних розчинів, «вторинних» ТВ, отриманого у результаті переробки ТВ, а також методики проведення аналізів по розрахунку гідролітичної кислотності та коефіцієнту фільтрації.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ СТАНУ ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТІВ

3.1 Постановка проблеми

Розподіл розчинів із вмістом забруднюючих речовин, а саме сульфатної кислоти, що надходять на поверхню ґрунту і проникають у його глибину, залежить від багатьох факторів, і, щонайперше, від особливостей самих елементів, фізико-хімічних властивостей ґрунту, характеру та джерел їх надходження в ландшафти, хімічного і гранулометричного складу ґрунтоутворюючих порід [144, 145].

Інфільтрація кислих розчинів проходить за рахунок випадання атмосферних опадів, під час танення снігового покриву, що відбувається періодично у певні проміжки часу. Інфільтрація відбувається лише до певної глибини, оскільки потік води з поверхні поглинається на своєму шляху частинками ґрунтового середовища або попадає у потік ґрунтових вод, що визначає глибину його проникнення. Основною проблемою є забруднення родючого шару ґрунту, а також неможливість діагностування накопичення сульфатної кислоти у нижчих шарах ґрунтового середовища, що в кінцевому результаті спричиняє повільне забруднення басейнів підземних вод, які можуть знаходитися на досить незначній глибині від поверхні ґрунтового середовища (від 3 до 30 м і більше).

3.2 Лабораторні дослідження забруднення ґрунтових екосистем

Як зазначалося, однією із екологічних проблем сучасності є забруднення навколишнього природного середовища промисловими відходами, зокрема ТВ. До складу вказаних відходів входить залишкова сульфатна кислота, кількість

якої за зробленими нами підрахунками складає 44 % у вигляді кристалогідрату $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

Дослідження інфільтрації розчинів сульфатної кислоти проводили для сірого лісового ґрунту. Сірий лісовий ґрунт знаходиться поблизу шламонакопичувача, де зберігаються ТВ.

Під час проходження дощової вологи через товщу ТВ утворюються розчини сульфатної кислоти, концентрація яких залежить від кількості опадів, що випали. Проникнення розчинів сульфатної кислоти до повітряно-сухого ґрунтового середовища відбувається за рахунок інфільтрації. Закисленість ґрунту визначали згідно з пунктом 2.3.1. Результати лабораторних досліджень закисленості ґрунтів представлені на рис. 3.5.

Для повного опису процесу забруднення ґрунтів розчинами сульфатної кислоти, які утворюються при розчиненні деякої маси ТВ під дією випадання атмосферних опадів, необхідне розроблення моделі локального техногенного забруднення, яке викликане складуванням відходу виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією.

Водопроникність ґрунтів найтісніше пов'язана з механічним складом, що визначає розмір ґрунтових пор, що, у свою чергу, впливає на швидкість просочування води через ґрунт [118].

У табл. 3.1 показано коефіцієнт фільтрації, визначений згідно з пунктом 2.3.2.

Таблиця 3.1 – Коефіцієнт фільтрації для сірого лісового ґрунту

Об'ємна вага ґрунту у повітряно-сухому стані, $\text{кг}/\text{м}^3$	Напір води, м	Коефіцієнт фільтрації, м/с
1550	0,4	$13,8 \cdot 10^{-6} \pm 0,03 \cdot 10^{-6}$

З даних, приведених у табл. 3.2, видно, що при збільшенні вологості поверхневого ґрунтового горизонту з 20 до 45% водопроникність зменшується у 5 разів для сірих лісових ґрунтів.

Таблиця 3.2 – Залежність водопроникності від вологості ґрунту

Вологість ґрунту, % до обсягу	Водопроникність, м/с
20	$3,26 \cdot 10^{-3}$
40	$1,16 \cdot 10^{-3}$
45	$0,82 \cdot 10^{-3}$

Коефіцієнт дифузії. За даними експериментальних значень, наведених у пункті 3.2, розраховали коефіцієнт дифузії, для визначення якого використовували рівняння (3.5):

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

де $q = \frac{G}{F \cdot t}$ – щільність дифузійного потоку, $\text{кг}/\text{м}^2$, де G – вага дифундуючої

речовини, кг; F – площа поверхні, м^2 ; t – час, за який проходить кількість речовини, с;

D – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$;

n – похідна по нормалі, у нашому випадку товща ґрунту, м;

C – концентрація (у нашому випадку гідролітична кислотність ґрунту).

Експериментально визначили щільність дифузійного потоку для сірого лісового ґрунту, що становить $1,74 \cdot 10^{-10} \text{ кг}/\text{м}^2$, а на основі розрахованих даних визначили коефіцієнт дифузії, який склав $1,51 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$.

3.3 Математичне моделювання та прогнозування техногенного забруднення ТВ ґрунтових екосистем

Незважаючи на велику кількість накопичених відходів техногенного походження, що містять залишкову сульфатну кислоту, дотепер практично відсутні методи прогнозування забруднення ними навколишнього середовища, моделювання процесів геофільтрації розчинів сульфатної кислоти, існує дуже мало інформації про взаємодію отриманих розчинів з навколишнім природним середовищем.

У даний час експериментально вивчені гідродинамічні моделі геофільтрації, рух рідини в пористому середовищі за теорією фільтрації [146], токсичність сульфатної кислоти для людини і живих організмів. Однак дотепер залишилось невивченими механізми інфільтрації концентрованих розчинів сульфатної кислоти в геохімічному ландшафті.

Для наукового обґрунтування та адекватного числового дослідження закономірностей переносу в природному середовищі вологи та розчинених у ній речовин доцільно використовувати методи математичного моделювання. На теперішній час вони не втрачають свою достовірність при широкому діапазоні просторово-часових масштабів, гідрологічних та кліматичних факторів. Одним з перспективних способів вирішення цієї задачі є проведення математичних розрахунків, побудова ефективної моделі накопичення розчинів сульфатної кислоти на різних глибинах ґрунту до материнської породи, геофільтраційні процеси, що встановлюють функціональну залежність закисленості в геохімічному ландшафті від просторових координат і часу.

3.3.1 Модель процесу інфільтрації розчину сульфатної кислоти до ґрунту

Під концентрацією ми розуміємо кількість розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину. У нашому випадку вода, що містить певну кількість сульфатної кислоти, заповнює пористе середовище, причому концентрація в

ньому може змінюватися як за протяжністю, так і в часі. У цьому випадку сукупність значень концентрації у всіх точках на певний момент часу являє собою поле концентрації.

Аналітичне поле концентрації описується функціональною залежністю:

$$C = f(x, y, z, t), \quad (3.2)$$

де C – концентрація розчину солей сульфатної кислоти, у нашому випадку гідролітична кислотність, мг-екв;
 x, y, z – просторові координати;
 t – час, с.

Із запису (3.2) видно, що концентраційне поле нестационарне, якщо ж воно стаціонарне, то концентрація є тільки функцією координат:

$$C = f(x, y, z), \text{ тобто } \frac{\partial C}{\partial t} = 0. \quad (3.3)$$

Поверхню, яка проходить через точки простору, які мають однакову концентрацію, називають ізоконцентраційною; для двовимірного простору це буде ізоконцентраційна лінія.

Зміна концентрації при переході від однієї ізоконцентраційної поверхні до іншої характеризується похідною по нормалі до поверхонь, а вектор, спрямований у бік зростання концентрації, служить градієнтом концентрації, і його чисельне значення дорівнює модулю чисельного значення вищевказаної похідної.

Під дифузійним потоком q розуміється кількість речовини, що проходить через ізоконцентраційну поверхню в одиницю часу. Якщо віднести його до одиниці площі ізоконцентраційної поверхні, то отримаємо щільність дифузійного потоку. Аналітично це записується так:

$$q = \frac{dG}{Fdt}, \quad (3.4)$$

де G – вага дифундууючої речовини, кг;

F – площа ізоконцентраційної поверхні, м².

З іншого боку, відповідно до закону Фіка, для потоку речовини приймається співвідношення:

$$q = -D \cdot \frac{dC}{dn}, \quad (3.5)$$

де n – похідна по нормалі,

тобто щільність дифузійного потоку прямо пропорційна градієнту концентрації.

Знак мінус вказує, що потік спрямований у бік меншої концентрації.

Почвогрунти можуть бути нейтральні до процесу дифузії в них або ж чинити на нього помітний вплив. В останньому випадку об'єктом дослідження повинна бути суттєво неоднорідне середовище, яке складається, принаймні, з двох компонентів (пористого середовища і рідини, що заповнює поровий простір), кожен з яких активно бере участь в дифузійному процесі. Опишемо математичну модель, коли середовище статистично однорідне.

Переміщення солей сульфатної кислоти опишемо наступним рівнянням:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (3.6)$$

де v – швидкість руху, м/с;

x – вертикальна координата;

D – коефіцієнт дифузії, м/с.

При цьому в рівнянні (3.6) у явному вигляді не враховується вологовміст пористого середовища та кінетика сорбції, але передбачається, що коефіцієнт дифузії та швидкість руху мають емпіричний характер й їх значення

опосередковано враховують ряд особливостей переносу в сорбційному середовищі.

Для того, щоб знайти розв'язок рівняння (3.6), необхідно його доповнити крайовими та початковими умовами, коли концентраційне поле нестационарне, і крайовими, якщо воно стаціонарне. Граничні умови показують, якою є ситуація на границі області, де протікає процес, а початкові – всередині області до початку відліку.

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

Розглянемо рівняння (3.6) без конвективного члену. Тоді рівняння (3.6) матиме наступний вигляд:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (3.7)$$

Знайдемо розв'язок рівняння (3.8). Задаємо наступні крайові умови:

1. $C(x, t) = c_0$ при $t = 0$ (початкова умова, початкова концентрація в ґрунті);

2. $C(x, t) = c_1$ при $x = 0$ (крайова умова, концентрація на поверхні).

З урахуванням вказаних умов та згідно з [147] розв'язок рівняння (3.7) матиме вигляд:

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \int_0^\infty \left\{ \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right] - \exp\left[-\frac{(x+\xi)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right] \right\} \cdot c_1 d(\xi) + \frac{x}{2\sqrt{\pi \cdot D}} \int_0^t \exp\left[-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot (t-\tau)}\right] \frac{c_1(\tau) d\tau}{(t-\tau)^{\frac{3}{2}}}. \quad (3.8)$$

де ξ – відстань від нульового рівня, м;

τ – безрозмірна змінна (масштабований час).

За отриманими лабораторними даними, початкова гідролітична кислотність H_z , яка надходить до ґрунтового середовища, складає $c_1 = 1,68$ з-екв., коефіцієнт дифузії $D = 1,51 \cdot 10^{-8}$ м²/с, а початкову концентрацію в ґрунті приймемо $c_0 = 0$. Використовуючи пакет Mathematica 8, отримаємо розв'язок рівняння (3.6) без конвективного члену:

$$C(x, t) = \frac{1,68 \cdot x}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}}}{(t-\tau)^{3/2}} d\tau = 0,4326 \left(3,883 - 3,883 \operatorname{Erf} \left[\frac{0,4564x}{\sqrt{t}} \right] + 0,1326 \right), \quad (3.9)$$

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

Результати досліджень розв'язання рівняння (3.9), що отримані в системі Mathematica 8, представлені на рис. 3.1 та 3.2.

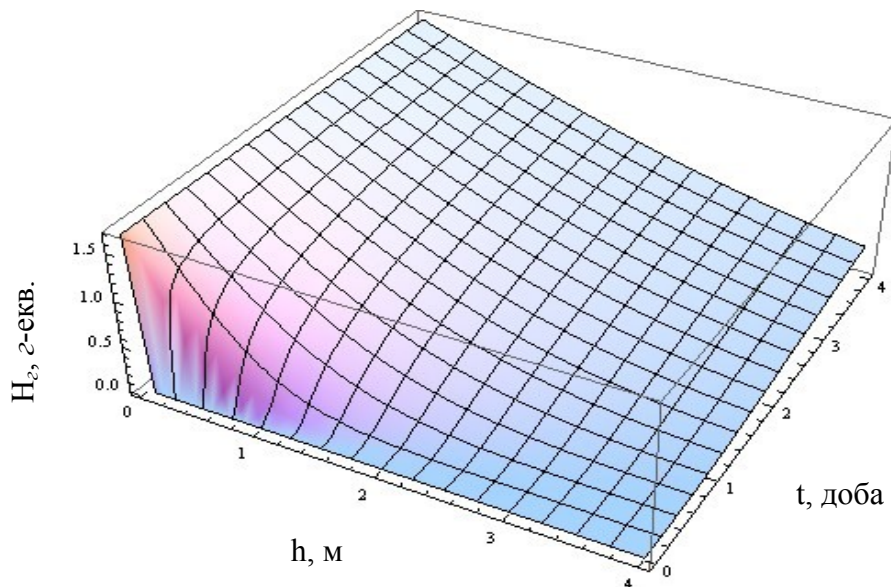


Рисунок 3.1 – Розподіл гідролітичної кислотності в 3D-проекції

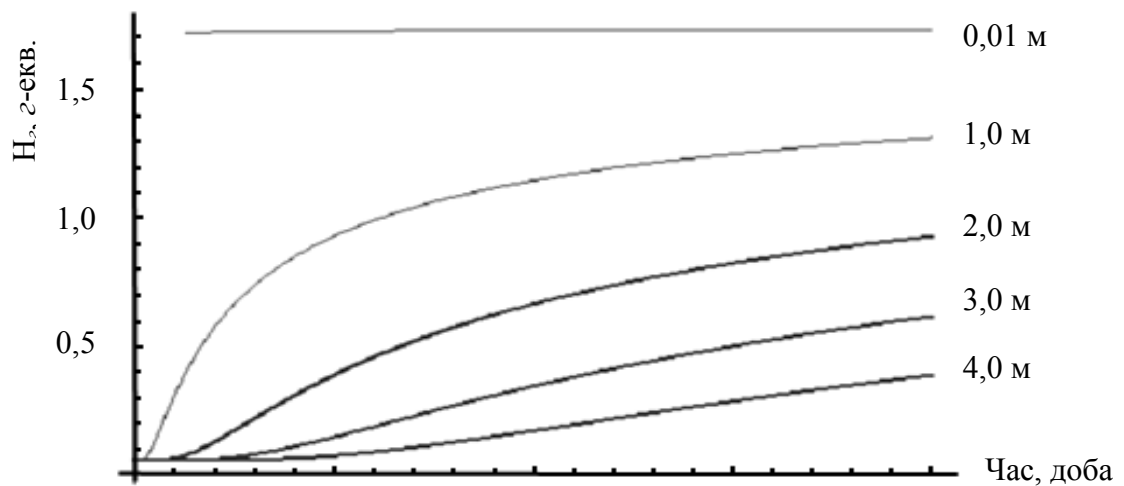


Рисунок 3.2 – Розподіл гідролітичної кислотності вглиб ґрунту

Знайдемо розв'язок рівняння (3.6) з урахуванням конвективного члену.

Задаємо крайові умови, що і були. Тоді розв'язок рівняння матиме наступний вигляд:

$$C(x, t) = \int_0^{\infty} c_0 G(x, \xi, t) d\xi + D \int_0^t c_1 \Lambda(x, t - \tau) d\tau, \quad (3.10)$$

де $G(x, \xi, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left[\frac{v(\xi - x)}{2 \cdot D} - \frac{v^2 \cdot t}{4 \cdot D}\right] \cdot \left[\exp\left(-\frac{(x - \xi)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) - \exp\left(-\frac{(x + \xi)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \right]$ – функція Грина;

$$\Lambda(x, t) = \left. \frac{\partial}{\partial \xi} G(x, \xi, t) \right|_{\xi=0}.$$

Враховуючи, що $c_0 = 0$ запишемо аналітичний розв'язок рівняння (3.10):

$$C(x, t) = D \int_0^t c_1 \Lambda(x, t - \tau) d\tau. \quad 3.11$$

Результати досліджень розв'язання рівняння (3.11), що отримані в системі Mathematica 8, представлені на рис. 3.3 та 3.4.

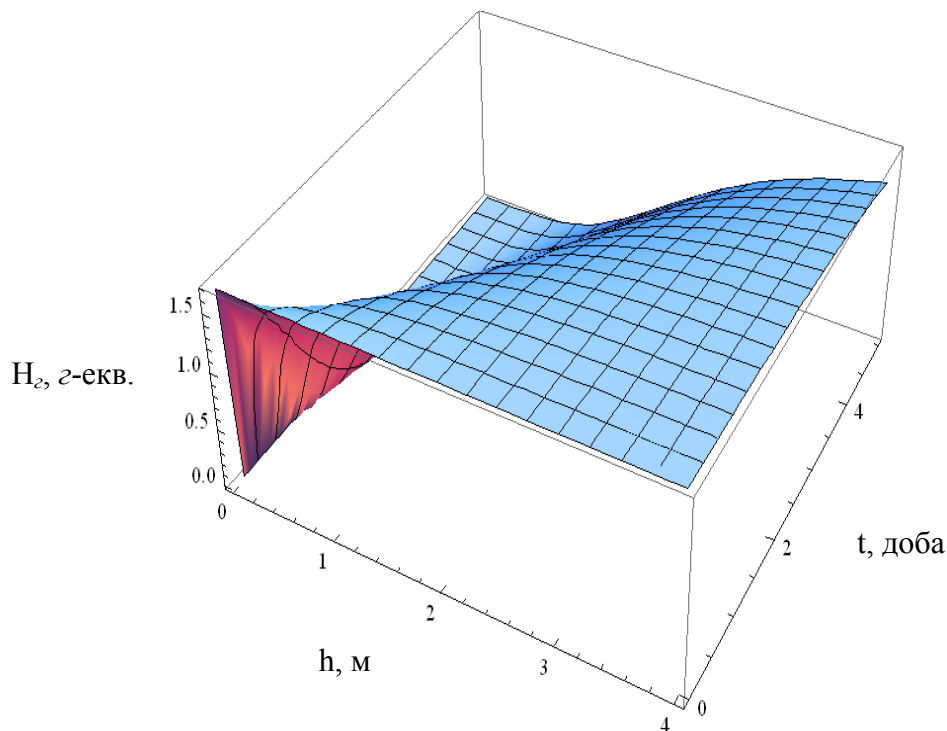


Рисунок 3.3 – Розподіл гідролітичної кислотності в 3D-проекції

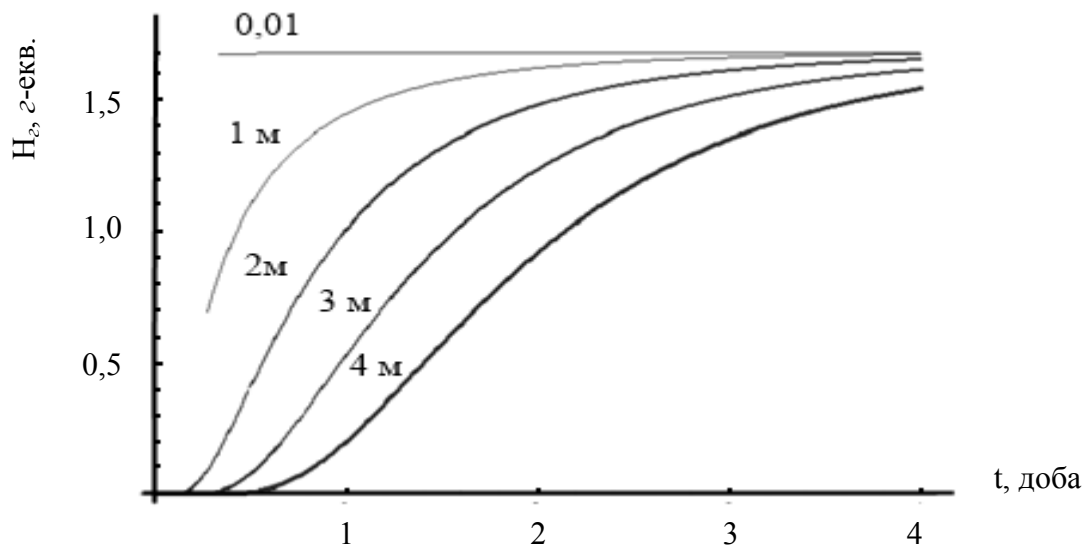


Рисунок 3.4 – Розподіл гідролітичної кислотності вглиб ґрунту

Очевидно, що за наявності навіть незначної конвекції в ґрунті збільшення закисленості ґрунту згідно з гідролітичною кислотністю відбувається швидше і спостерігається її вирівнювання на різних глибинах. Але на початковій стадії процесу практично відсутній конвективний рух вологи, якщо взяти допущення, що спочатку ґрунт є сухим. У силу цього доцільно використовувати рівняння (3.7).

3.4 Перевірка адекватності математичної моделі розподілу валового вмісту сульфатної кислоти від глибини середовища перебування

У процесі вивчення накопичення та інфільтрації водного розчину сульфатної кислоти за профілем модельних зразків ґрунту було встановлено зв'язок між величинами, отриманими дослідним шляхом, та результатами розв'язання математичної моделі (рис. 3.5).

Для визначення тісноти зв'язку між глибиною інфільтрації сульфатної кислоти проведено кореляційний аналіз. За міру зв'язку брався коефіцієнт кореляції, який обчислювався на основі вибірки пар значень (H_s , h) обсягу отриманих лабораторних даних.

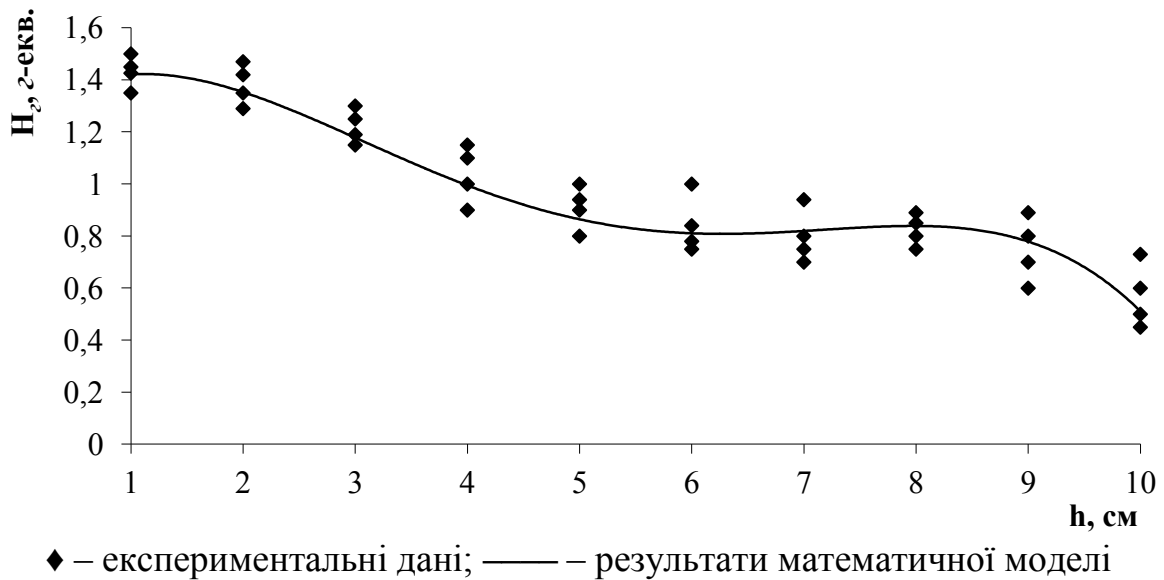


Рисунок 3.5 – Залежність розподілу гідролітичної кислотності від глибини ґрунту (коефіцієнт кореляції – 0,89)

Проведений регресійно-кореляційний аналіз вказує на те, що між розподілом валового вмісту сульфатної кислоти по профілю ґрунту за даними розрахунку математичної моделі та експериментальним аналізом спостерігався тісний кореляційний зв'язок. Коефіцієнт кореляції склав 0,89.

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що при збільшенні вологості поверхневого ґрунтового горизонту з 20 до 45% водопроникність зменшується у 5 разів. На основі експериментальних досліджень розраховані такі показники, як коефіцієнт фільтрації ($13,8 \cdot 10^{-6}$ м/с), коефіцієнт дифузії ($1,51 \cdot 10^{-8}$ м²/с) та щільність дифузійного потоку ($1,74 \cdot 10^{-10}$ кг/м).

2. При побудові математичної моделі використовувалися гідродинамічні моделі геофільтрації та основні положеннями теорії фільтрації. Розроблена модель інфільтрації розчинів сульфатної кислоти, що можуть утворитися при розчиненні деякої її маси, що міститься в ТВ, дозволяє розрахувати гідролітичну кислотність, що характеризує закисленість ґрунту.

3. За результатами математичного моделювання встановлено, що за наявності конвекції в ґрунті відбувається його швидше закиснення (рис. 4.4), ніж при її відсутності.

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

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ТВ

4.1. Дослідження складу та фізико-хімічні властивості ТВ виробництва титан(IV) оксиду

4.1.1. Хімічний склад ТВ

Склад ТВ встановлювався на підприємстві ПАТ «Сумхімпром» та в Шосткинському інституті Сумського державного університету тільки за основним компонентом. Системних досліджень щодо впливу умов зберігання та сталості складу в залежності від термінів зберігання не проводилось.

Визначення хімічного складу ТВ аналітичними методами. Для дослідження елементного та компонентного складу обрані зразки ТВ, відібрані зі шламонакопичувача підприємства ПАТ «Сумхімпром» у 2007-2009 роках. Зовнішній вигляд зразку ТВ представлений на рис. 4.1.



Рисунок 4.1 – Фотографії зовнішнього вигляду ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного

З рис. 4.1 видно, що ТВ мають неоднорідно-сірий колір з чорно-сірими крапленнями. Візуально структуру можна оцінити як кристалічну, маса схильна до комкування і твердіння при зберіганні. Значення рН водної витяжки ТВ складає 0,85.

Вміст складу ТВ визначали за допомогою хімічного аналізу, методики визначення елементів надані в розділі 2. Відносна похибка декількох рівнобіжних визначень не перевищувала 7 %. Результати досліджень хімічного складу наведені у табл. 4.1. У цій таблиці для порівняння надані результати досліджень складу ТВ, проведені на базі ПАТ «Сумихіпром».

Таблиця 4.1 – Склад ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного за даними хімічного аналізу, %

Компоненти	Дані ШІ СумДУ	Дані ПАТ «Сумихіпром»
TiO ₂	42,10	44,40 – 46,50
Fe ₂ O ₃	7,00	4,62 – 4,76
FeO	3,10	2,08 – 2,14
SiO ₂	6,90	–
SO ₄	26,90	–
CaO	0,02	–
Al ₂ O ₃	0,10	0,09 – 0,12
Коагулянт + H ₂ O (H ₂ O, що видаляється за температури 378 К)	13,90	–

Порівняльний аналіз даних табл. 4.1 свідчить про схожість щодо кількісного вмісту елементів в ТВ по основних компонентах. Різниця, що спостерігається, може бути пояснена специфікою сировини, де можливе коливання компонентів у залежності від партії сировини, часу та умов зберігання.

Визначення складу ТВ методом рентгенофлуоресцентного аналізу. Зручним для визначення складу сплавів і їх шлаків методом аналізу є метод рентгенофлуоресцентного аналізу. Метод є оптимальним для визначення вмісту елементів №№ 21 – 58 (зокрема для титану і заліза) з межами виявлення елементів 10^{-4} – 10^{-6} %. Метод достатньо простий, має достатню чутливість при визначенні елементів з великим вмістом в пробі.

Елементний склад відходів вивчався методом рентгенофлуоресцентного аналізу на приладі EXPERT 02L (Україна) за умов, описаних в пункті 2.3.6.

Результати аналізу проби ТВ методом рентгенофлуоресцентного аналізу представлені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Склад ТВ за даними рентгенофлуоресцентного аналізу

Компоненти	Вміст, %	Компоненти	Вміст, %
TiO ₂	42,20	ZrO ₂	0,80
SO ₄	22,80	CuO	0,08
Fe ₂ O ₃	9,93	Nb ₂ O ₅	0,04
FeO	4,47	As ₂ O ₅	0,03
SiO ₂	2,70	MnO	0,02

З табл. 4.2 видно, що основними компонентами складу ТВ за даними рентгенофлуоресцентного аналізу є титан(IV) оксид, оксиди феруму(III) та феруму(II), пісок та оксид сульфуру. Кількісний вміст за основним компонентом (титан(IV) оксидом) фактично збігається з даними аналітичного аналізу.

Визначення складу ТВ методом елементного атомно-емісійного аналізу. Абсолютна чутливість емісійного аналізу, тобто найменша вагова кількість речовини, що виявляється, складає мільйонні долі грама. По точності він перевершує класичний хімічний метод аналізу і рентгеноспектральний аналіз при малому вмісті елементу порядку 0,001 – 0,01 %. Найширше застосовується для експрес-аналізу сплавів, шлаків, ґрунтів, руд, мінералів.

Склад ТВ вивчали методом елементного аналізу на спектрометрі з індуктивно-зв'язаною плазмою Spectro Flame Modula ICP фірми «Spectro». Методика визначення описана в пункті 2.3.6. Результати аналізу проби ТВ методом елементного атомно-емісійного аналізу представлені в табл. 4.3.

З табл. 4.3 видно, що основними елементами складу ТВ за даними елементного атомно-емісійного аналізу титан(IV) оксид, оксиди феруму(III) та феруму(II), пісок та оксид сульфуру. Кількісний вміст за основним компонентом (титаном) фактично збігається з даними аналітичного та рентгенофлуоресцентного аналізів.

Таблиця 4.3 – Склад ТВ за даними елементного атомно-емісійного аналізу у перерахунку на оксиди

Компоненти	Вміст, %	Компоненти	Вміст, %
TiO ₂	40,20	FeO	4,87
SO ₄	17,60	CaO	0,55
Fe ₂ O ₃	10,83	MnO	0,01
SiO ₂	6,30	K ₂ O	0,01

Основні дані табл. 4.1-4.3 для наочності узагальнені та усереднені по методах аналізу і представлені на рис. 4.2.

Як видно з рис. 4.2, основними складовими ТВ за даними рентгенофлуоресцентного, елементного атомно-емісійного та хімічного аналізів є оксиди титану, феруму, силіцію та сульфору.

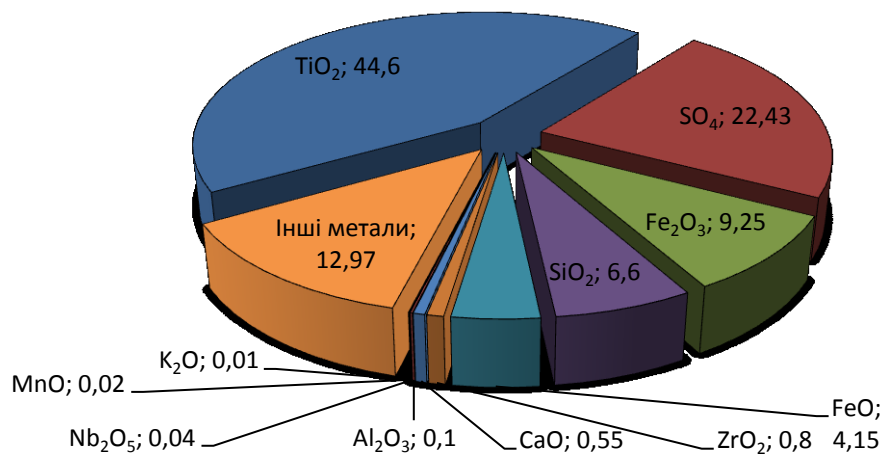


Рисунок 4.2 – Діаграма складу ТВ (% мас.)

Дослідження структури ТВ методом рентгенофазового аналізу.

Основним завданням рентгенофазового аналізу є ідентифікація різних фаз в їх суміші на основі аналізу дифракційної картинки, переданої досліджуваним зразком. Визначення речовини в суміші проводиться по наборі його міжплощинних відстаней і відносним інтенсивностям відповідних ліній на рентгенограмі. Когерентно розсіяні рентгенівські промені інтерферують між

собою, при цьому дифракційною ґраткою для рентгенівського випромінювання служить кристалічна решітка, оскільки міжплощинні відстані в кристалі порівнянні з довжиною хвилі випромінювання.

Дослідження структури ТВ були виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 (НПП «Буревісник»). Методика визначення описана в пункті 2.3.6. Результати аналізу проби ТВ методом методом рентгенофазового аналізу представлені на рис. 4.3.

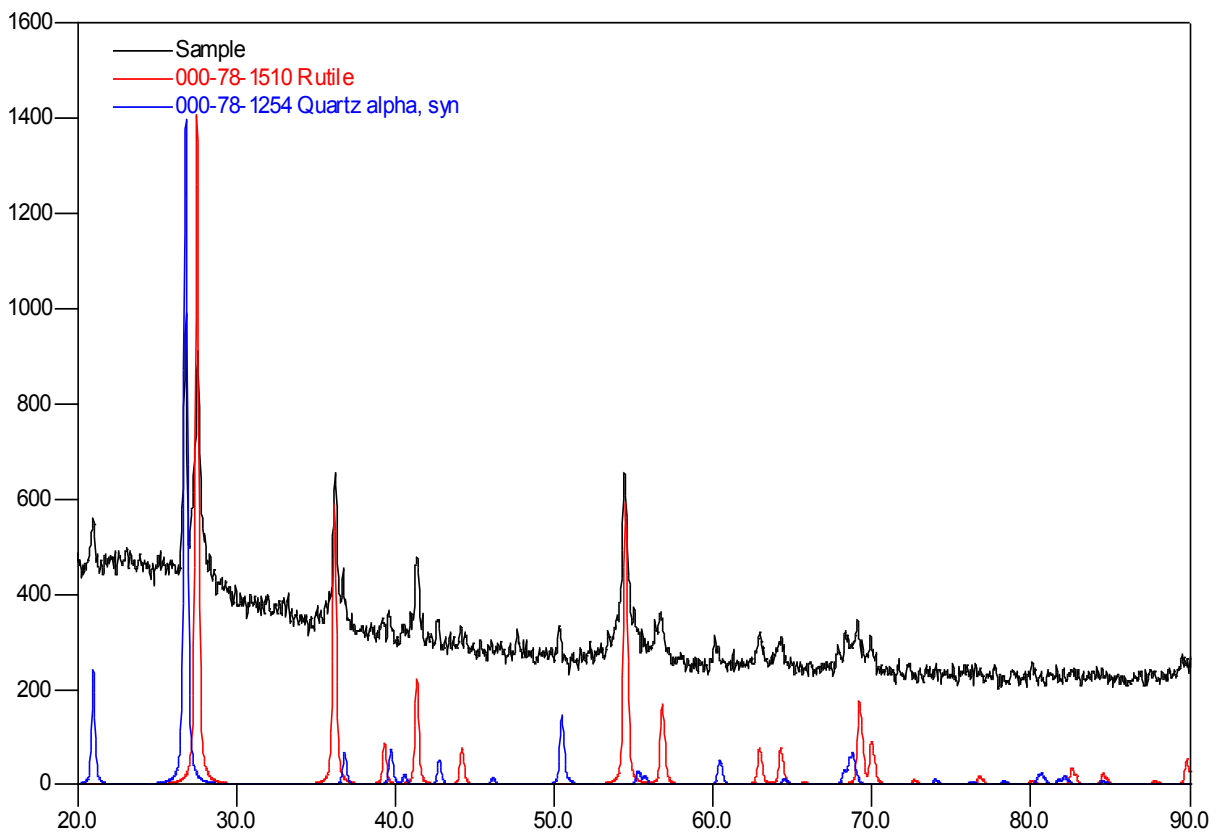


Рисунок 4.3 – Рентгенівський спектр досліджуваного зразка ТВ

Рентгенофазового аналіз показав наявність у зразку двох фаз – рутилу та кварцу в співвідношенні 50:50. Можлива наявність аморфної фази, що може бути пов'язано з органічною складовою структури зразка ТВ.

Дослідження термічних ефектів та визначення складу ТВ методом диференціально-термічного аналізу Для уточнення фазового складу ТВ та вивчення характеру термічних ефектів розкладання сполук, що містяться в ТВ, було проведено термогравіметричне дослідження згідно з пунктом 2.3.5. Для

дериватографічних досліджень обрали усереднений зразок ТВ. На рис. 4.4 приведена отримана дериватограма.

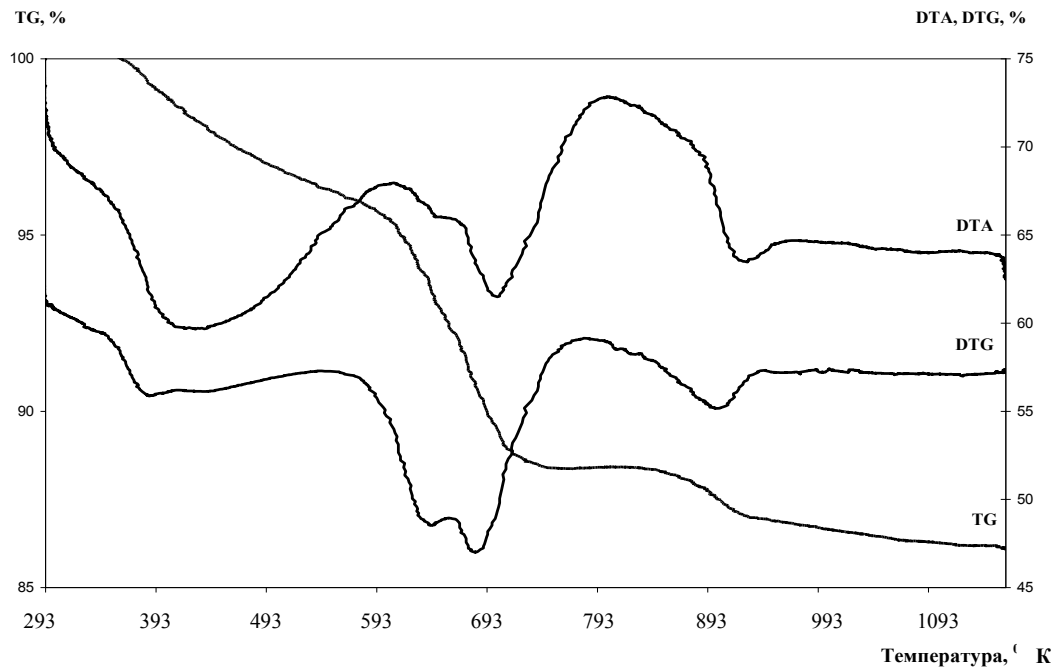


Рисунок 4.4 – Дериватограма зразку ТВ

Аналіз DTA, DTG, TG – кривих, отриманих після випробування зразку ТВ дозволив встановити, що процес розкладання в неізотермічних умовах супроводжується декількома хімічними реакціями.

З кривої TG видно, що у зразку відбувається майже постійна втрата маси. Перший етап починається за температури 373 К. На кривій DTA маємо ендотермічний ефект з максимумом за температури 413-438 К та втратою маси до 4 %. З цього можна зробити висновок, що перша втрата маси обумовлена видаленням гігроскопічної вологи.

Можна припустити, що зменшення маси (до 8 %) зразка шламу за температури 593 К відповідає періоду видалення збереженою у порах вологи. В інтервалі температур 603-873 К ТВ зневоднюються з розкладанням кристалізаційної сульфатної кислоти і проходить часткова сульфатизація оксидів. За допомогою методики визначення енергії активації, наведеної в [48], розрахували енергію активації сульфатизації оксидів, яка склала

84,46 кДж/моль. Вище 873 К відбувається розкладання сульфатів заліза і титану. За температури 923-1123 К будь-яких температурних ефектів і змін ваги не спостерігали, що свідчить про практично повний перехід металів у оксиди.

4.1.2. Структурно-механічні та фізико-хімічні властивості ТВ

Утилізація ТВ, незалежно від обраного методу, потребує технічних рішень, пов'язаних з вилученням його із заповнених шламонакопичувачів, їх транспортуванням, переміщенням, підготовкою до переробки (сушінням, подрібненням і т. д.) і дозуванням у реактори. Для того, щоб дати відповідні рекомендації щодо до технології переробки та вибору необхідного устаткування, необхідно мати дані з ряду фізико-механічних властивостей і реологічних характеристик ТВ. Оскільки літературні дані стосовно фізико-хімічних властивостей, складу ТВ від часу зберігання не знайдені, проведено визначення його основних структурно-механічних і фізико-хімічних характеристик.

Структурно-механічні та реологічні властивості ТВ вивчалися як на зразках, безпосередньо відібраних зі шламонакопичувача, так і на зразках, які попередньо позбавлені кристалогідратів сульфатної кислоти, висушених та подрібнених до порошкоподібного стану.

Порівняння значень відносної (насипної) щільності висушеного та подрібненого порошкоподібних ТВ при вільній насипці та після утрясання дозволило визначити його здатність до ущільнення. Відносну щільність шламу, відмитого від вмісту сульфатної кислоти до рН = 7,0, визначали пікнометрично у середовищі етилового спирту. Результати досліджень надані в табл. 4.4 та 4.5.

Таблиця 4.4 – Фізико-хімічні властивості ТВ (повітряно-сухі зразки)

Зразок ТВ	Гігроскопічна волога, %	Насипна щільність, г/см ³	Здатність до ущільнення, %
1	3,14	3,3223	33,16
2	3,25	3,3947	32,84
3	3,26	3,2814	33,25

Таблиця 4.5 – Характеристика вологих ТВ

Вологість ТВ, %	Відносна щільність, g/cm^3	Температура замерзання, К
19,5	2,064	278,5
18,6	1,965	278
20,8	2,202	279

Дисперсний (гранулометричний) склад ТВ (табл. 4.6) визначали за допомогою ситового аналізу.

Таблиця 4.6 – Гранулометричний склад ТВ

Розмір сит, мм	Фракційний розподіл часток, % мас.	Розмір сит, мм	Фракційний розподіл часток, % мас.
1,000	0,76	0,400	3,55
0,900	1,01	0,315	9,01
0,800	0,01	0,200	15,67
0,700	0,51	0,100	27,91
0,600	0,62	< 0,100	39,41
0,500	1,54	Всього	100,00

За даними табл. 4.6, основна маса часток (близько 92 %) зразків ТВ має розміри до 0,315 мм.

Залишковий вміст сульфатної кислоти визначали ваговим методом, шляхом порівняння маси твердого залишку, отриманого після промивання шламу водою до нейтрального середовища промивних вод. рН розчину визначали за допомогою іонометру І-160М з використанням скляного електроду.

Визначено, що орієнтовний вміст сульфатної кислоти (без урахування кристалізаційної води) склав 9,5 % від загальної маси ТВ.

4.2 Розробка технологічних основ переробки ТВ

4.2.1 Фізико-хімічне обґрунтування вибору сульфатнокислотного методу переробки ТВ

Як відзначалося вище (в розділі 1), ТВ перспективні як вторинні ресурси для виробництва титан(IV) оксиду. Розробка маловідходної технології їх переробки дозволила б знизити техногенне навантаження на ґрунти, зберегти природний стан існуючого навколишнього середовища. Для переробки титановмісної сировини може бути застосована рідкофазна взаємодія ТВ з сульфатною кислотою з подальшим переведенням у розчинний стан сполук ТВ та витягування титан(IV) оксиду з отриманих розчинів.

При виборі конкретного методу виходили у першу чергу, з якісного і кількісного складів відходів, економічної доцільності, екологічної необхідності. Враховуючи аналіз методів вилучення важкорозчинних сполук титану, проведений у розділі 1, обраний спосіб рідкофазної переробки. До уваги брали такі чинники:

- метод виробництва титан(IV) оксиду пігментного на ПАТ «Суміхімпром» заснований на сульфатнокислотній технології і тому застосування іншого кислотного або лужного середовища для розкладання ТВ приведе до утворення відходів іншого складу і, як наслідок, пошуку додаткових способів їх переробки;

- відпадає необхідність застосування додаткового обладнання для проведення технологічного процесу.

Зважаючи на те, що склад ТВ схожий значною мірою на склад ільменіту, вилучення можна проводити за сульфатнокислотною технологією з використанням обладнання на підприємствах ПАТ «Суміхімпром» та ПрАТ «Кримський ТИТАН».

Отже, є доцільним використання сульфатнокислотного методу переробки, який і розглядається в даному розділі дисертаційної роботи.

4.2.2 Дослідження щодо застосування реагентів-модифікаторів на процес вилучення сполук титану з ТВ в процесі рідкофазного розкладання

У розділі 1 (пункт 1.3.1) дисертаційної роботи показано, що при виробництві титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією значна кількість сполук титану, що входять до складу ільменіту, не переходить у розчинний стан, а залишаються у ТВ.

Слід відзначити, що вміст TiO_2 у природних мінералах наближений до ТВ, склад яких представлений в розділі 1 (пункт 1.3.2), а за елементним складом інших компонентів існує суттєва різниця (табл. 1.2). Зважаючи на це, можна зробити попередній висновок про неможливість застосування відомих технологічних підходів безпосередньо для переробки ТВ.

У всіх експериментальних дослідженнях, представлених в цьому розділі, використаний зразок ТВ, відібраний на ПАТ «Суміхімпром» у січні 2008 року. Склад зразка визначений за основними компонентами трьома методами: хімічного аналізу, рентгенофлуоресцентного аналізу та елементного атомно-емісійного аналізу. Результати наведені в табл. 4.1-4.3 і на рис. 4.2.

Враховуючи попередній аналіз літературних джерел та на основі теоретичних припущень, досліджували можливість впливу на процес рідкофазного розкладання ТВ наступних реагентів-модифікаторів: ферум(II) сульфат семиводневий та амоній сульфат. Очікували, що присутність перелічених сполук у реакційній масі дозволить вплинути на процес вилучення у розчин сполук титану.

Попередньо досліджено рідкофазне розкладання ТВ концентрованою сульфатною кислотою у присутності вказаних добавок при режимах, наближених до режимів ПАТ «Суміхімпром». Для проведення досліджень використовували лабораторне устаткування, описане в пункті 2.2.2, яке дозволяло моделювати технологічний процес.

Лабораторні дослідження проводили наступним чином: у тригорлу конічну колбу поміщали $100,0 \pm 1,0$ г наважку ТВ, додали необхідну кількість добавки понад 100 % по відношенню до наважки ТВ та приливали

концентровану сульфатну кислоту у співвідношенні ТВ : сульфатна кислота як 1:1,9-2 (по відношенню до маси). Перемішування здійснювали з моменту завантаження всіх реагентів. Процес розкладання ТВ проводили за температури 463 ± 5 К, яку плавно піднімали, у режимі постійного перемішування протягом однієї години. В період реакції розкладання ТВ спостерігають пароутворення та загустіння реакційної маси. Для проведення операції вилуговування в отриманий після розкладання ТВ розчин, який охолоджують до температури 373 К, додавали розчин $24,0 \pm 0,5$ % сульфатної кислоти у кількості 500 мл. Вилуговування проводили при постійному перемішуванні протягом шести год. за температури 338 ± 5 К.

Вміст титану у всіх розчинах після вилуговування визначали згідно з пунктом 2.3.4. Ступінь вилучення титан(IV) оксиду в розчин розраховували за вмістом титан(IV) оксиду в ТВ, який складає в середньому 44,6 %. Результати за ступенем вилучення титан(IV) оксиду в розчин розраховували як середні для п'яти паралельних лабораторних досліджень.

Результати, що дозволяють у першому наближенні оцінити ефективність різних реагентів-модифікаторів, представлені в табл. 4.7-4.8.

Таблиця 4.7 – Ступінь вилучення титан(IV) оксиду в розчин в залежності від кількості суміші амоній сульфату з залізом(II) сульфатом семиводневим

Номер зразка	Кількість амонія сульфату по відношенню до ТВ, понад 100 %, мас. %	Кількість ферум(II) сульфата семиводневого по відношенню до ТВ, понад 100 %,мас. %	Ступінь вилучення, мас. % (середнє значення для п'яти паралельних дослідів)
1	-	-	$34,0 \pm 1,8$
2	5	5	$50,0 \pm 1,4$
3	10	10	$48,0 \pm 1,5$
4	20	20	$42,0 \pm 1,9$
5	25	10	$23,0 \pm 2,1$

Таблиця 4.8 – Ступінь вилучення титан(IV) оксиду в розчин в залежності від кількості амонія сульфату та ферум(II) сульфату семиводневого

Номер зразка	Кількість добавки по відношенню до ТВ, понад 100 %, мас. %	Ступінь вилучення, мас. % (середнє значення для п'яти паралельних дослідів) для амонія сульфату	Ступінь вилучення, мас. % (середнє значення для п'яти паралельних дослідів) для ферум(II) сульфату семиводневого
1	-	34,0±1,1	34,0±1,1
2	3	52,0±1,6	44,5±2,4
3	5	60,0±1,3	56,0±1,9
5	20	50,0±1,4	49,0±1,7
6	25	48,0±1,7	47,0±1,9
7	30	46,0±2,3	45,0±1,4
8	40	42,0±1,8	40,0±1,5
9	90	3,0±0,7	2,0±0,8

Отримані дані показують, що введення модифікаторів у робочий розчин на стадії розкладання в режимі рідкофазного розкладання дозволяє збільшити ступінь вилучення титан(IV) оксиду в технологічний розчин. При додаванні амоній сульфату як реагенту-модифікатора під час проведення розкладання ступінь вилучення титан(IV) оксиду з ТВ у розчин дещо вищий, ніж при додаванні ферум(II) сульфату семиводневого. Проводили дослідження впливу сумішей вказаних добавок у різних співвідношеннях (табл. 4.7). З отриманих даних табл. 4.7 видно, що ступінь вилучення титан(IV) оксиду з ТВ в розчин є найвищою при додаванні суміші реагентів по 20 % кожного понад 100 % до маси ТВ. Введення більшої кількості вказаних компонентів є недоцільним.

4.2.3 Розробка технологічних режимів щодо рідкофазного розкладання ТВ у присутності модифікатора

З метою підвищення економічності процесу розкладання ТВ досліджували вплив концентрації сульфатної кислоти, температурного режиму, часу та режиму перемішування на процес вилучення сполук титану в розчин.

Вплив концентрації сульфатної кислоти на ступінь вилучення сполук титану в розчин у процесі розкладання. У дослідженнях застосовували методику, наведену в пункті 4.2.2. У дослідах використовували сульфатну кислоту з концентрацією в межах 60,0 – 94,0 %. Процес розкладання ТВ вели за температури 463 ± 5 К протягом однієї години, процес вилуговування – 338 ± 5 К протягом шести годин. У всіх дослідах застосовували як реагент-модифікатор амоній сульфат у кількості $5 \pm 0,05\%$ мас. (понад 100% по відношенню до маси ТВ).

Результати проведення експериментів досліджень впливу концентрації сульфатної кислоти на процес витягання сполук титану з ТВ у розчин представлений на рис. 4.5.

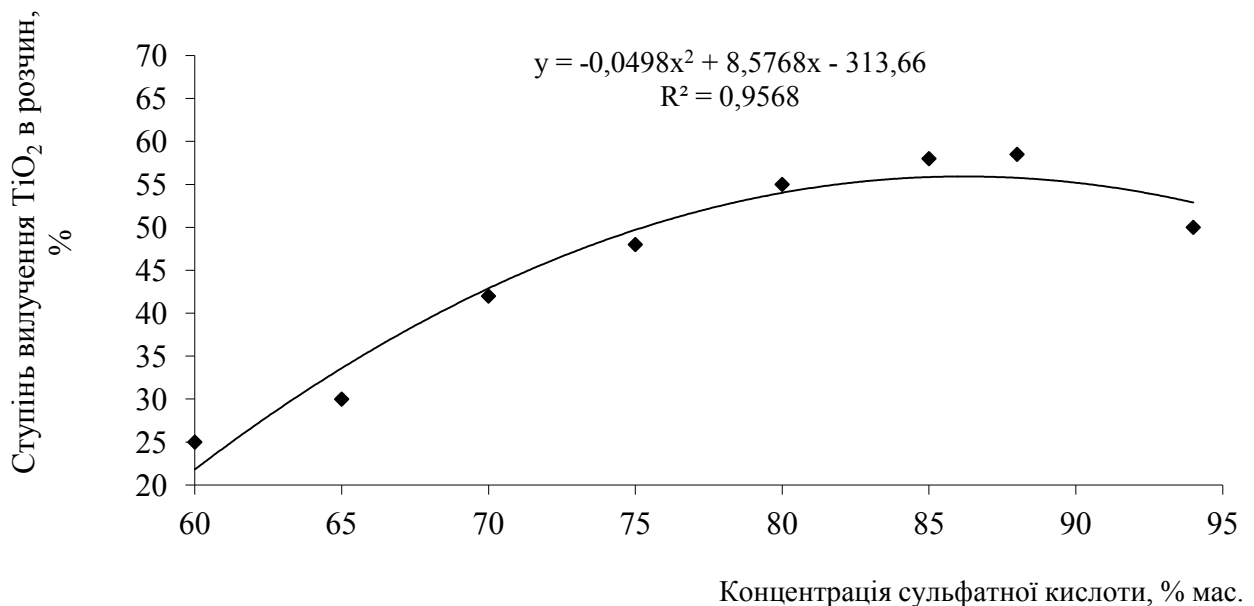


Рисунок 4.5 – Вплив концентрації сульфатної кислоти на ступінь вилучення сполук титану з ТВ в розчин в процесі його розкладання

Результати експериментів свідчать про те, що процес розкладання є чутливим до концентрації кислоти. Найбільша ступінь витягання досягнута при концентрації сульфатної кислоти $88,0 \pm 1,0$ %. Незначні відхилення концентрації сульфатної кислоти, котра вводиться на операції розкладання, призводять до значного зниження ступеню витягання сполук титану. У подальших серіях експериментів вважали за доцільне застосовувати сульфатну кислоту $87,0$ - $89,0$ % концентрації (за умови вологовмісту в зразку $18,6 \pm 0,5$ %).

Вплив концентрації сульфатної кислоти на ступінь вилучення сполук титану з ТВ в розчин в процесі вилуговування. Для вивчення впливу концентрації сульфатної кислоти в процесі вилуговування, процес розкладання проводили за методикою, описаною в пункті 4.2.2, з використанням 88 ± 1 % сульфатної кислоти та при додаванні в якості реагента-модифікатора $5 \pm 0,05$ % амонія сульфату (понад 100 % по відношенню до маси ТВ). Процес вилуговування проводили протягом шести годин за температури 338 ± 2 К. Дані лабораторних досліджень представлені на рис. 4.6.

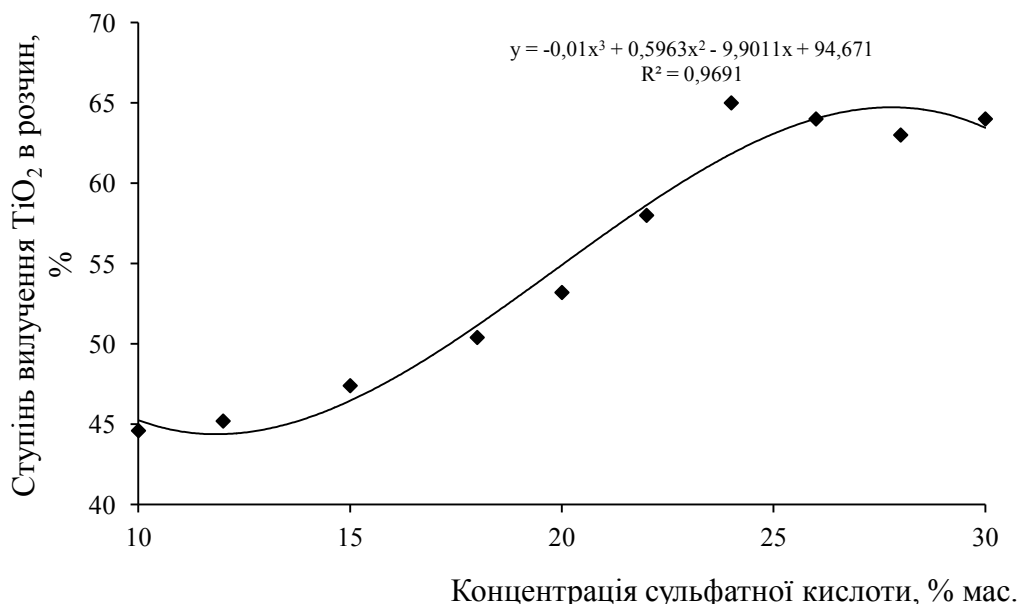


Рисунок 4.6 – Вплив концентрації сульфатної кислоти на ступінь вилучення сполук титану з ТВ у процесі вилуговування

З рис. 4.5 видно, що при проведенні процесу вилуговування необхідно застосовувати сульфатну кислоту з концентрацією $24,0 \pm 1,0$ %. Для проведення

процесу вилуговування в заводських умовах можливо застосовувати гідролізу сульфатну кислоту.

Вплив температурного режиму на стадії розкладання ТВ. Як показано в літературному огляді, термічні ефекти, які супроводжують реакцію сировини з концентрованою сульфатною кислотою у випадку природного ільменіту та ТВ, використаних у якості вторинної сировини, суттєво різняться. Цей факт підтверджується результатами термографічних досліджень розкладання ТВ в неізотермічних умовах (рис. 4.4). Хоча процес розкладання в цих дослідженнях був умовно твердофазним, проте в ТВ була присутня залишкова сульфатна кислота і можна говорити про аналогію в термодинамічних процесах з рідкофазним розкладанням.

На рис. 4.4 представлені диференційно-термічні криві, що дозволяють проаналізувати термодинаміку процесів розкладання і спостерігати процеси, що протікають переважно з ендотермічними ефектами за температури 463-503 К, 573-633 К, 743-823 К, що свідчать про необхідність примусового нагріву для досягнення температури 458 ± 2 К на стадії розкладання ТВ.

При вивченні впливу температури на процес розкладання та ступінь вилучення сполук титану з розчину проводили експерименти з використанням таких добавок як амоній сульфат та ферум(II) сульфат семиводневий, а також суміш вказаних реагентів. Процес розкладання проводили протягом однієї години з використанням $88,0 \pm 1,0$ % сульфатної кислоти. Процес вилуговування проводили за температури 338 ± 5 К протягом однієї години, для проведення процесу використовували $24,0 \pm 1,0$ % сульфатну кислоту. Результати досліджень представлені в табл. 4.9.

Дані табл. 4.9 свідчать про те, що найвища ступінь вилучення сполук титану в розчин при проведенні процесу розкладання досягнута за температури 458 ± 2 К. Для підтвердження даного факту проведені дослідження кінетики процесу в залежності від температури з використанням в якості добавки амоній сульфат в кількості $5 \pm 0,05$ % понад 100 % до маси ТВ. Процес проводили з використанням 88 ± 1 % сульфатної кислоти.

Таблиця 4.9 – Вплив температурного режиму процесу на ступінь вилучення титану в розчин з ТВ з використанням різних добавок

Номер зразка	Добавка	Маса добавки до маси вологих ТВ (понад 100%), % мас.	Добавка	Маса добавки до маси вологих ТВ (понад 100%), % мас.	Температура процесу, К	Ступінь вилучення, % мас.
1	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	FeSO ₄ ·7H ₂ O	5	468±2	46,8±1,3
2	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	FeSO ₄ ·7H ₂ O	5	458±2	60,8±0,8
3	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	FeSO ₄ ·7H ₂ O	5	448±2	62,5±1,2
4	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	FeSO ₄ ·7H ₂ O	5	438±2	45,2±1,1
5	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	-	-	458±2	65,4±1,4
6	-	-	FeSO ₄ ·7H ₂ O	5	458±2	58,6±0,9

Реакційну масу нагрівали до температури 403 К та починали відбір реакційної суміші за допомогою мірної піпетки. Об'єм проби складав 10 см³. Відбір проб здійснювали через проміжки часу 5 хв., при цьому спостерігали зростання температури реакційної маси приблизно на 10 К. Процес припиняли при загустінні реакційної суміші. До об'єму кожної проби, температура якої становила 263-273 К, додавали по 40 см³ 24,0 % сульфатної кислоти. Кожну пробу відфільтровували та аналізували на вміст титан(IV) оксиду за методикою ПАТ «Сумихімпром» [139]. Результати кінетичних досліджень зображені на рис. 4.7.

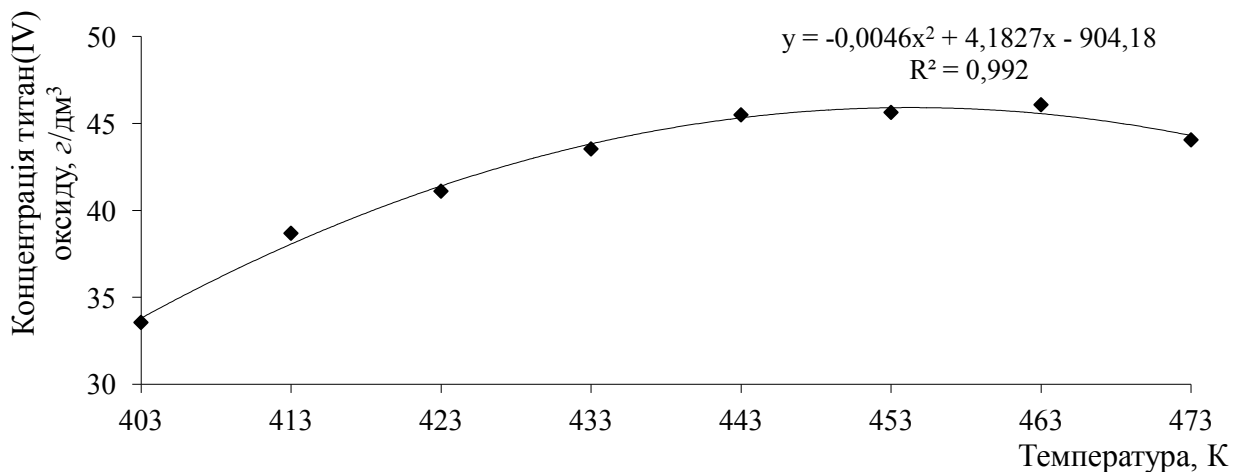


Рисунок 4.7 – Вплив температури процесу розкладання на концентрацію титан(IV) оксиду в розчині

Результати свідчать, що за температури 458 ± 5 К вдається досягти найбільшої концентрації титан(IV) оксиду в розчині з ТВ. Зниження температури нижче вказаної температури, а також і збільшення, призводить до зниження концентрації в розчині, тобто знижується ступінь вилучення титан(IV) оксиду.

Вивчення часу протікання процесу розкладання ТВ. Експериментальні дослідження з кінетики протікання процесу розкладання проводили за методикою, описаною в пункті 4.2.2, за температури 458 ± 2 К. Експериментальні дані графічно зображені на рис. 4.8.

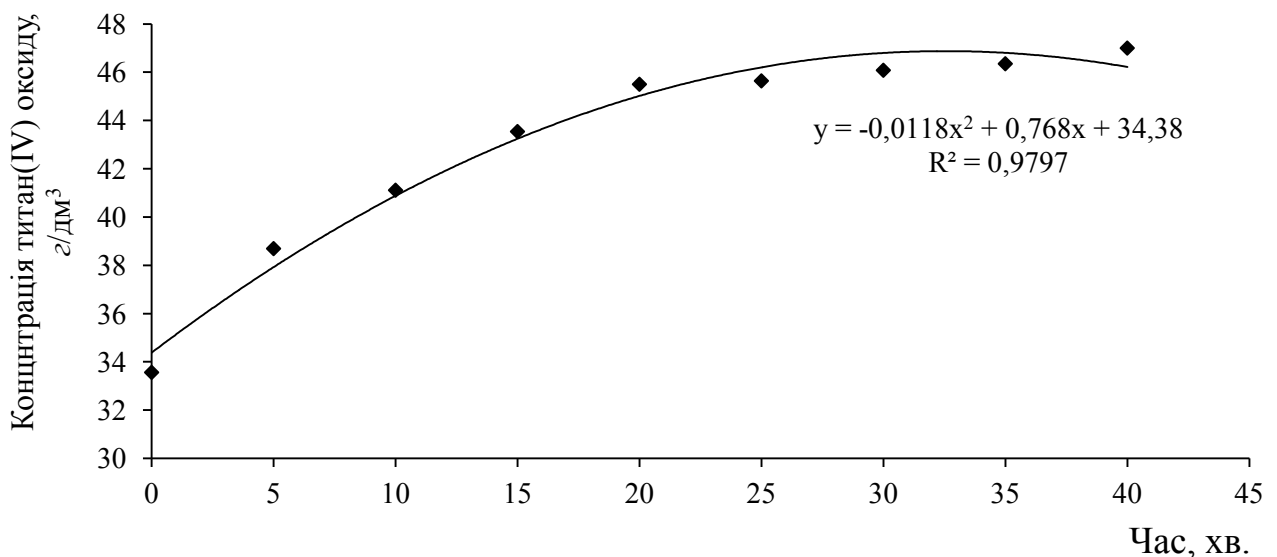


Рисунок 4.8 – Вплив часу протікання процесу розкладання на зміну концентрації титан(IV) оксиду в розчині

З експериментальних даних видно, що концентрація титан(IV) оксиду в розчині залишається практично на постійному рівні після 20-25 хв. розкладання ТВ. Отже, час, необхідний для проведення процесу розкладання, може складати 30-40 хв. за температури 458 ± 2 К.

Вивчення режиму перемішування на ступінь витягання сполук титану. Процес перемішування реакційної маси може бути здійснений різними шляхами. У попередніх розділах ми проводили стадії технологічного

процесу з використанням пропелерної мішалки для перемішування реакційної маси. Режим перемішування проводили з використанням пропелерної мішалки при різних обертах мішалки і з використанням для перемішування маси стиснутого повітря. Повітря нагнітали за допомогою компресора. Технологічний процес проводили за методикою, описаної в пункті 4.2.2, за наступних умов: процес розкладання проводили з використанням $88,0 \pm 1,0$ % сульфатної кислоти протягом 30 хв. з додаванням $5 \pm 0,05$ % понад 100 % по відношенню до маси ТВ амоній сульфату, процес вилуговування проводили з використанням $24,0 \pm 1,0$ % сульфатної кислоти протягом шести год. Результати експериментів представлені в табл. 4.10.

Таблиця 4.10 – Вплив режиму перемішування на ступінь вилучення сполук титану в розчин

Номер зразка	Режим перемішування	Число обертів, об./хв.	Ступінь вилучення, мас. % (середнє значення для п'яти паралельних дослідів)
1	За допомогою пропелерної мішалки	100 ± 10	$43,0 \pm 1,9$
2	За допомогою пропелерної мішалки	200 ± 10	$57,6 \pm 2,4$
3	За допомогою повітря	-	$51,0 \pm 2,1$

Дані експериментальних досліджень свідчать про те, що такі технологічні процеси, як розчинення та вилуговування, які необхідні для вилучення сполук титану з ТВ, слід проводити за допомогою пропелерної мішалки з частотою обертання 200 ± 10 об./хв.

4.2.4 Дослідження режиму гідролізу розчинів титан оксосульфату

При виробництві титан(IV) оксиду пігментного після операцій розкладання та вилуговування ільменітових концентратів титан оксосульфату. переводять у титан(IV) оксид за допомогою гідролізу. Солі титану мають схильність до гідролізу і утворення колоїдних розчинів.

Гідроліз – одна з найважливіших стадій при отриманні титан(IV) оксиду. При проведенні процесу гідролізу розчинів титан оксосульфату закладаються основні властивості готового продукту залежно від того, яким чином будуть сформовані первинні частинки сполук титану. Стадія гідролізу суттєво визначає якість кінцевого продукту, а саме чистоту та розмір кристалів титан(IV) оксиду. Дослідження в галузі ультрадисперсних матеріалів показують, що із зменшенням розмірів частинок у готовому продукті з'являються нові властивості і характеристики, які дозволяють істотно розширити спектр їх використання в промисловості [148].

Склад передгідролізного розчину та методика експерименту. Склад передгідролізного розчину титану оксосульфату, отриманого з ТВ, суттєво відрізняється від складу розчину, отриманого в промисловому процесі, який наведений в пункті 1.3.2. Передгідролізні розчини титан оксосульфату, отримані з ТВ основного виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією, мають такі параметри*:

– вміст TiO_2 , г/дм ³	19-22;
– кислотний фактор	10,9-11,6;
– стабільність розчину, см ³	більше 1000;
– вміст Ti^{3+} , г/дм ³	до 3,5;
– колір розчину	коричневий.

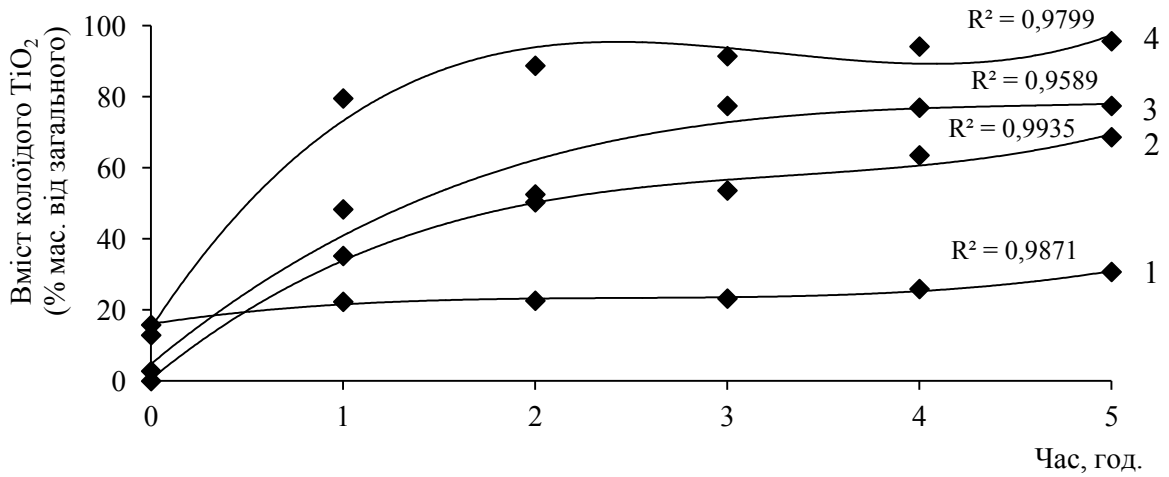
* визначені за допомогою методики ПАТ «Сумихімпром»

Як видно, особливістю складу отриманого розчину є низька початкова концентрація титанілульфату, тому для осадження додаткової кількості гідратованого титану(IV) найбільш доцільним є беззародковий метод гідролізу, що значно здешевлює процес. Трудомістка стадія приготування зародків може бути виключена з процесу, оскільки розчини з низькою початковою концентрацією титанілульфату легше піддаються гідролізу [149], а утворенню великих частинок перешкоджає високий кислотний чинник.

Відомо [150], що на процес гідролізу титанілсульфату та якість готового продукту мають істотний вплив домішки сполук феруму(II) та феруму(III). За висновками авторів [150], залізо у нижчій оксидній формі є каталізатором гідролізу титанілсульфату до гідратованого титан(IV) оксиду, а залізо у вищій оксидній формі є сповільнювачем цієї конверсії. Встановлено [150], що вміст феруму(II) не повинен перевищувати 1,63 мас. %, а феруму(III) – 1,44 мас. %. Вміст феруму(III) в отриманому нами розчині титанілсульфату не перевищує 1,44 мас. %, тобто не матиме суттєвого впливу на процес гідролізу.

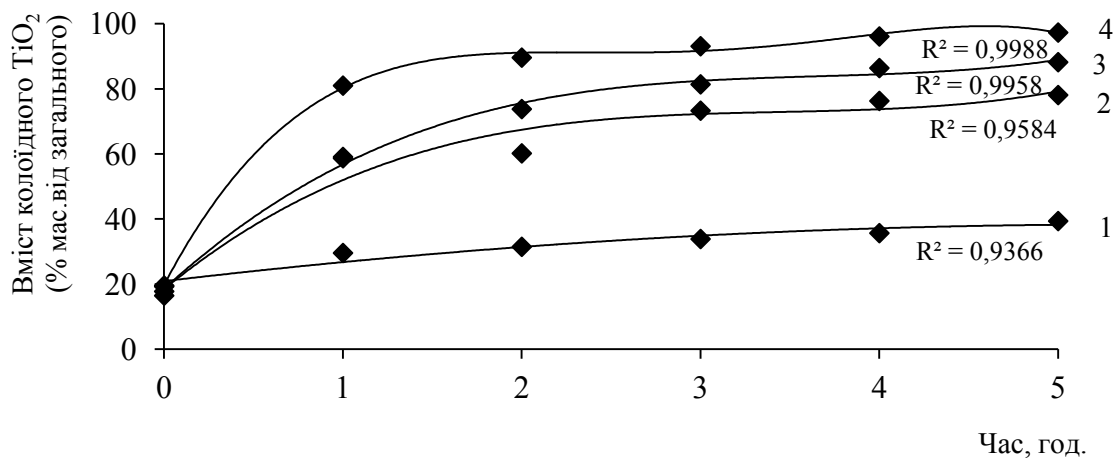
Для комплексного рішення проблеми вилучення титан(IV) оксиду з розчинів, отриманих при переробці ТВ, необхідне проведення досліджень з визначення умов перебігу гідролізу розчину титана оксосульфату та можливості інтенсифікації стадій процесу. Тому нами було проведено у лабораторних умовах гідроліз вказаних розчинів за методикою ПАТ «Сумхімпром» без введення зародків [13]. За результатами досліджень вилучення титан(IV) оксиду не перевищувало 60-70 %, що є досить низьким показником.

Вивчення впливу амоній сульфату на перебіг гідролізу. Відомо [151], що добавка амоній сульфату може впливати на повноту вилучення титан(IV) оксиду з розчинів титан оксосульфату. Цільове дослідження щодо вказаного впливу амоній сульфату в гідролізному розчині вивчали в лабораторних умовах за температур 333-363 К. Відношення $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ в розчині складало 1:2 та 2:1. До вихідного розчину TiOSO_4 , отриманого з ТВ основного виробництва титан(IV) оксиду, нагрітого до заданої температури, додавали амоній сульфат та воду тієї ж температури. Зразок реакційної маси відбирали через кожну годину протягом 5 год. та визначали в ній реакційно-активну, повільно-реагуючу та колоїдну форми сполук титану. Зміна вмісту титан(IV) оксиду в процесі гідролізу розчину титан оксосульфату в присутності амоній сульфату та без нього наведена в табл. 4.11 та для наочності представлено на рис. 4.9-4.11.



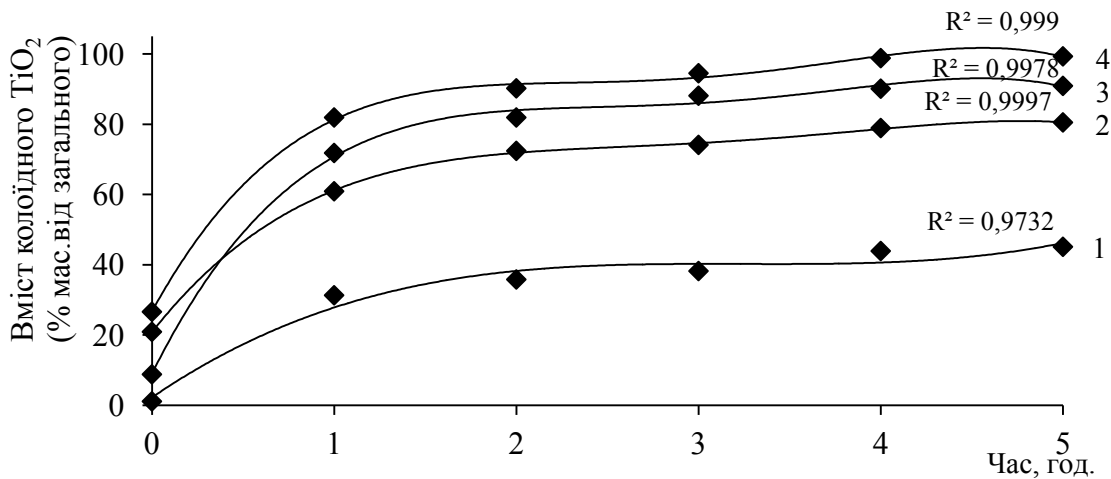
1 – 333K; 2 – 343 K; 3 – 353 K; 4 – 363 K

Рисунок 4.9 – Зміна вмісту колоїдного титану від часу без додавання амонія сульфату за різних температур



1 – 333K; 2 – 343 K; 3 – 353 K; 4 – 363 K

Рисунок 4.10 – Зміна вмісту колоїдного титану від часу з додаванням амоній сульфату за співвідношення $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ (в розчині) 1:2 за різних температур



1 – 333K; 2 – 343 K; 3 – 353 K; 4 – 363 K

Рисунок 4.11 – Зміна вмісту колоїдного титану від часу з додаванням амоній сульфату за співвідношення $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ (в розчині) 2:1 за різних температур

Таблиця 4.11 – Вилучення титан (IV) оксиду з гідролітичних розчинів з використанням амоній сульфату

Температура, К	Час відбору зразка рідкої фази, год	Вміст TiO ₂ (% мас. від загального)								
		без додавання амоній сульфату			з додаванням амоній сульфату за співвідношення (NH ₄) ₂ SO ₄ :TiO ₂ (в розчині)					
					1:2			2:1		
		реакційно-активний титан (IV)	повільно-реакуючий титан (IV)	колоїдний титан (IV)	реакційно-активний титан (IV)	повільно-реакуючий титан (IV)	колоїдний титан (IV)	реакційно-активний титан (IV)	повільно-реакуючий титан (IV)	колоїдний титан (IV)
333	0	81,8	2,4	15,8	79,4	1,3	19,3	95,8	3,1	1,1
	1	77,1	0,6	22,3	67,0	1,5	29,6	67,8	0,9	31,3
	2	76,9	0,6	22,6	60,0	0,5	31,5	63,4	0,8	35,8
	3	76,2	0,5	23,2	65,1	1,0	33,9	60,6	1,2	38,2
	4	73,0	1,1	25,9	63,49	0,9	35,7	55,2	1,0	43,9
	5	67,1	2,2	30,7	59,9	0,7	39,4	54,0	1,0	45,1
343	0	99,0	1,0	0,0	80,8	2,6	16,5	76,4	2,6	20,9
	1	63,2	1,6	35,2	39,6	1,7	58,7	38,7	0,4	60,9
	2	41,7	7,9	50,3	38,6	1,2	60,2	27,5	0,0	72,4
	3	40,1	4,3	53,6	26,1	0,7	73,3	25,9	0,0	74,1
	4	33,9	2,6	63,5	22,6	1,1	76,3	21,1	0,0	78,9
	5	31,4	0,0	68,6	21,1	0,9	78,1	19,6	0,0	80,5
353	0	94,8	2,4	2,8	81,1	1,1	17,8	90,3	0,9	8,8
	1	50,7	1,1	48,3	40,2	0,8	59,1	24,7	3,5	71,8
	2	46,3	1,2	52,5	26,0	0,2	73,8	17,1	1,0	81,9
	3	20,6	2,0	77,4	17,4	1,1	81,4	10,1	1,8	88,1
	4	21,8	1,2	76,9	13,6	0,0	86,4	8,7	0,8	90,1
	5	22,6	0,0	77,4	11,8	0,0	88,2	8,8	0,4	90,9
363	0	81,9	5,2	12,9	74,6	5,6	19,6	67,4	6,0	26,6
	1	17,6	2,9	79,5	15,7	3,2	81,0	13,9	4,2	81,9
	2	10,1	1,2	88,7	9,1	1,3	89,6	7,4	2,4	90,2
	3	8,1	0,5	91,4	6,3	0,6	93,1	4,7	0,8	94,5
	4	3,4	0,5	94,1	3,7	0,2	96,1	0,9	0,3	98,8
	5	3,9	0,5	95,6	2,4	0,3	97,3	0,5	0,2	99,3

За отриманими експериментальними даними видно, що вміст колоїдного титану за температури 363 К у всіх експериментах становить до 100 % (час проведення – 5 год.), тоді як за температури 333 К – від 30 до 45 %, тобто процес гідролізу пройшов частково.

На підставі отриманих експериментальних даних розраховали енергію активації процесу гідролізу (результати наведені в табл. 4.12).

Таблиця 4.12 – Енергія активації процесу гідролізу титан оксосульфату, кДж/моль

без додавання амоній сульфату	з додаванням амоній сульфату за співвідношення $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ (в розчині)	
	1:2	2:1
69,5	42,9	79,7

Дані табл. 4.11 та табл. 4.12 свідчать, що присутність амоній сульфату у співвідношенні до титан(IV) оксиду в розчині 1:2 підвищує ступінь висадження титан(IV) оксиду з розчину титан оксосульфату та інтенсифікує перебіг процесу гідролізу.

Визначення розміру часточок отриманого титан(IV) оксиду та його складу. Авторами [13, 14] показано, що розмір часточок титан(IV) оксиду пігментного впливає на його основні споживчі характеристики. Визначення розміру часточок титан(IV) оксиду проводили за допомогою поляризаційного петрографічного мікроскопа МИН-8 та електронного растрового мікроскопа «РЕММА» з рентгенівським мікроаналізатором. Отримані результати наведені в табл. 4.13, а на рис. 4.12 представлено зображення отриманого продукту.

Таблиця 4.13 – Розміри частинок титан(IV) оксиду, одержаного з розчинів титан оксосульфату $TiOSO_4$

Температура проведення процесу гідролізу, К	Розмір частинок, мкм		
	без додавання амоній сульфату	з додаванням амоній сульфату за співвідношення $(NH_4)_2SO_4:TiO_2$ (в розчині)	
		1:2	2:1
333	1,60	1,60	1,50
343	1,50	1,30	1,25
353	1,30	1,20	1,20
363	0,90	0,90	0,90

За даними табл. 4.17 видно, що присутність амоній сульфату за вказаних умов незначно впливає на розмір отриманих кристалів.



Рисунок 4.12 – Зовнішній вигляд отриманого продукту титан(IV) оксиду

Визначення складу продуктів гідролізу, отриманих з ТВ основного виробництва титан(IV) оксиду пігментного, проводили за допомогою рентгенофлуоресцентного методу аналізу. Встановлено, що головним компонентом усіх зразків продуктів гідролізу є титан(IV) оксид, також присутня сірка, наявні домішки заліза, хрому, мангану, калію та кальцію. Після прожарювання з одночасним видаленням сірки орієнтовний склад продукту гідролізу був наступним: TiO_2 – 96,0%; Fe_2O_3 – 6,0%; Cr_2O_3 – 0,9%; Mn_2O_3 –

0,9%; K₂O – 0,5%, CaO – 0,3 %. Зразок продукту проаналізований за допомогою атомно-емісійного аналізу, який проводився на ПАТ «Сумихімпром» за методикою підприємства. Результати досліджень представлені в табл. 4.14.

Таблиця 4.14 – Результати випробувань дослідного зразка титан(IV) оксиду

Масова частка, %	Вміст	Масова частка, %	Вміст
Рутил	96,70000	V	0,01424
TiO ₂	94,60000	Cu	0,01018
Fe	1,33000	Cr	0,00582
P ₂ O ₅	0,08797	Al	0,00449
Ca	0,05440	Zn	0,00431
Na	0,03836	Ba	0,00145
Mo	0,02435	Ni	0,00110
Mg	0,01830	Cd	0,00068
Pb	0,01800	Sr	0,00065
Mn	0,01789	Co	0,00064
Zr	0,01557	Hg	Не визначена

За даними рентгенофлуоресцентного методу аналізу та атомно-емісійного аналізу можна зробити висновок, що отриманим продуктом гідролізу є наповнювач титан(IV) оксиду переважно рутильної модифікації. За даними табл. 4.14 видно, що вміст важких металів є досить незначним. Отриманий продукт може бути розглянутий як наповнювач та використаний для очищення та отримання товарної продукції більш високої якості. Позитивним моментом є також високий вміст TiO₂, що відповідає рутильній модифікації.

4.2.5 Технологічна модель вилучення титан(IV) оксиду з ТВ

Переробка ТВ полягає в його розкладанні концентрованою сульфатною кислотою за високої температури у присутності реагенту – амоній сульфату, що інтенсифікує процес, наступному вилуговуванні отриманої реакційної маси сульфатною кислотою концентрації 24,0±1,0 % й відділенні розчину, що утворився, від твердої фази фільтруванням. Отриманий розчин титан оксосульфату далі поступає на операцію гідролізу для утворення гідратованого титан(IV) оксиду (метатитанової кислоти), який потім піддають «білій»

фільтрації. Утворений гідратований титан(IV) оксид прожарюють, розмелюють для отримання готової продукції як наповнювача.

Головним апаратом комплексу переробки ТВ є реактор розкладання періодичної дії 3 (додаток А). Реактор 3 являє собою ємнісний апарат, який оснащений рубашкою та обігривається за допомогою рідкого високотемпературного теплоносія або водяної пари підвищеного тиску. Перемішування реакційної маси здійснюється за допомогою стиснутого повітря. У кришці реактору є люки для завантаження ТВ та реагентів. До реактору підключені мірник для дозування концентрованої кислоти 4 та мірник води 5, а також система підігріву реактору рідким високотемпературним теплоносієм (поліметилсилоксанова рідини марки ПМС-5).

Система підігріву реактора складається з ємності 6 з електронагрівачами, розширювального баку 7 та насосу 8. Для підігріву реактора рідкий високотемпературний теплоносій нагрівається електронагрівачами в ємності 6 та насосом 8 подається в теплообмінний пристрій реактора. Теплоносій, що виходить з теплообмінного пристрою реактору, повертається в ємність 6. Розширювальний бак 7 слугує для прийому теплоносія при його розширенні у результаті нагрівання.

Реактор 3 з'єднаний з фільтр-пресом 10, куди подається за допомогою насосу 9 суспензія, що утворилася після вилуговування. До фільтру підключена ємність 11, в яку надходить твердий залишок, який потім направляєється на переробку «вторинних» ТВ.

Переробка ТВ пропонується проводити на заводській дослідній установці в такій послідовності (додаток А).

З мірника 4 у реактор 3 заливають 95,0 % сульфатну кислоту, а з мірника 5 заливають воду (з розрахунку доведення до 88,0±1,0% сульфатної кислоти). Включають перемішуючий пристрій реактора й, при перемішуванні, у реактор завантажують ТВ, які з бункера 1 подають на конвеєр стрічковий 2, та кристалічний амоній сульфату (5% від маси ТВ).

По закінченні завантаження в теплообмінний пристрій реактора подають теплоносії, реакційну масу нагрівають до температури 458 ± 2 К та, продовжуючи перемішувати, витримують її при цій температурі 30-35 хв. Потім обігрів і перемішування відключають і маса визріває протягом 1-1,5 год., температура протягом цього часу знижується до 373-393 К.

Після охолодження реакційної маси проводять процес вилуговування. Вилуговування проводять 24,0% розчином сульфатної кислоти. Для цього з мірника 4 заливають сульфатну кислоту та з мірника 5 воду, а отриману суспензію перемішують стиснутим повітрям протягом 6 год. за температури 338 ± 2 К. Вказаний температурний режим підтримують подачею теплоносія в теплообмінний пристрій реактора 3. Замість 95,0% сульфатної кислоти може бути використана гідролізна кислота з основного виробництва титан(IV) оксиду за відповідного її доведення до масової частки 24,0 %. Після завершення вилуговування обігрів відключають і суспензію витримують, знижуючи температуру до 298-303 К (за необхідності суспензія може бути залишена на визрівання без нагрівання до 24 год.).

Охолоджену суспензію з реактора 3 за допомогою насоса 9 подають на фільтрпрес 10. Одержуваний при фільтруванні розчин титан оксосульфату (фільтрат) направляють до гідролізеру 12 для проведення гідролізу. До гідролізеру 12 подають воду та кристалічний амоній сульфату, включають мішалку, включають обігрів та підігрівають отриманий розчин до температури 363 ± 2 К і витримують за цієї температури протягом 5 год.

Суспензію, отриману в результаті гідролізу, охолоджують до температури 343-348 К і фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах 13. Гідролізна кислота, відокремлена при фільтруванні, при вмісті 20,0-25,0% H_2SO_4 направляється на утилізацію, а осад методом багатоступінчастої репульпації водою промивається на барабанних або листових вакуум-фільтрах.

Після барабанного вакуум-фільтру пасту подають у піч 13 шестерним насосом 14. Паста продукту гідролізу подається безперервно в піч 15, при безпосередньому контакті з продуктами горіння палива зневоднюється і при

високій температурі набуває необхідних властивостей. Гази, що відходять з печі, містять сірчистий газ, пари води і невелику кількість TiO_2 , надходять у мокрий уловлювач і електрофільтри.

Продукт прожарювання охолоджують у холодильному барабані 16 до температури 523-573 К, а потім подають на сухий помел, який проводять у млині 17, після чого отримують готовий продукт.

Після розвантаження реактора 3 й завершення процесу фільтрації реактор оглядають, за необхідності проводять його чищення. Потім реактор знову завантажують й технологічний цикл повторюють.

Реактор розкладання ТВ має наступний технологічний цикл:

завантаження 95% сульфатної кислоти	0,1 год.;
завантаження ТВ й реагенту	0,25 год.;
нагрівання реакційної суміші	3,0 год.;
витримка за температури 458 ± 2 К	0,5-0,6 год.;
охолодження реакційної маси	1-1,5 год.;
завантаження реагенту	0,25 год.;
вилуговування	6,0 год.;
охолодження суспензії	0,5 год.;
фільтрація	1-2 год.;
огляд і чищення реактора	0,3 год.;
повний цикл реактора	12,7 – 14,5 год.

Вторинні розчини сульфатної кислоти, що утворюються при утилізації титаноокисидних шламових відходів, нейтралізуються за допомогою аміаку з отриманням амоній сульфату, який використовується у якості добрива.

Функціональна схема переробки ТВ, отриманих під час виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотою технологією, наведена на рис. 4.13.

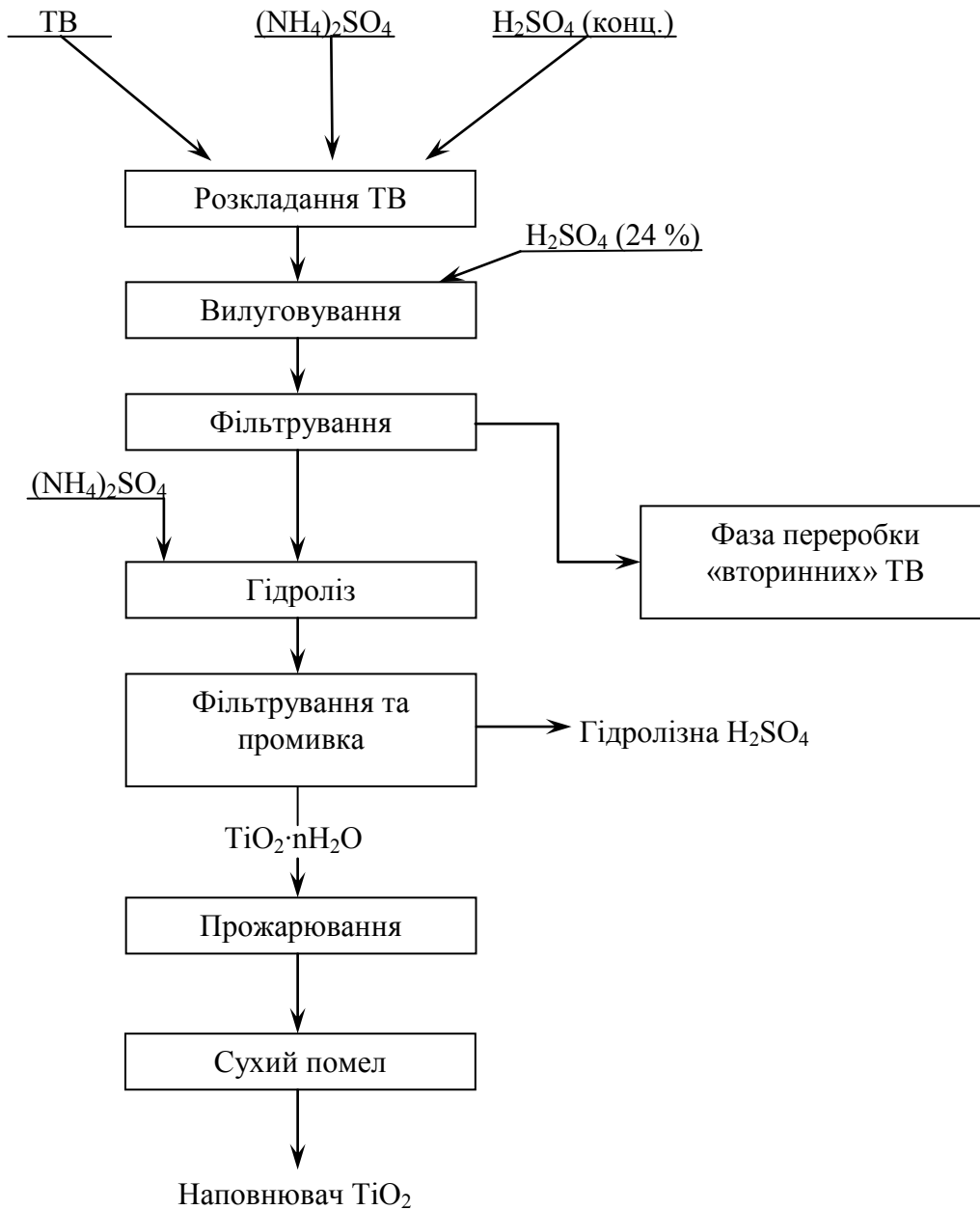


Рисунок 4.13 – Функціональна схема переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду

За еколого-економічними розрахунками економічний ефект переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотою технологією у кількості 30 000 т складає 4 876 930 грн. Розрахунки приведені у додатку Б.

Висновки до розділу 4

1. На підставі комплексного вивчення складу ТВ хімічними, атомно-емісійним, рентгенофазовим та диференціально-термічним методами аналізу встановлено його склад. До складу ТВ входять титан(IV) оксид, оксиди феруму(III) та феруму(II), пісок, оксид сульфуру та інші оксиди.

2. Досліджено фізико-хімічні та фізико-механічні властивості ТВ, а саме: насипну щільність ($3,3328 \text{ г/см}^3$), здатність до ущільнення (33,08 %) та дисперсність для повітряно-сухих зразків, вологість, відносну щільність та температуру замерзання для вологих зразків ТВ (табл. 4.5).

3. Для переробки ТВ обраний сульфатнокислотний спосіб. Експериментально досліджено технологічні режими вилучення титан(IV) оксиду з ТВ, а саме: вплив реагентів-модифікаторів, концентрації сульфатної кислоти, температури, часу перебігу, режиму перемішування. За результатами досліджень обрані наступні оптимальні технологічні режими: кількість добавки амоній сульфату – 5 % до маси ТВ; концентрація H_2SO_4 для розкладання – $88,0 \pm 1,0$ %, концентрація H_2SO_4 для вилуговування – $24,0 \pm 1,0$ %; температура розкладання – 458 ± 2 К, температура вилуговування – 338 ± 2 К; час розкладання – 30 хв., час вилуговування – 6 год.; частота обертання мішалки – 200 ± 10 об/хв. За вказаними технологічними режимами можна досягти ступінь вилучення титан(IV) оксиду в розчин до 55-60 % та зробити технологію маловідходною.

4. Проведення процесу гідролізу з додаванням в якості реагента-модифікатора амоній сульфату за температури 363 К у співвідношенні $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ в розчині 1:2 дозволяє отримати наповнювач титан(IV) оксиду із вмістом 96,7 % рутилу з масовою часткою TiO_2 94,6 %. Розраховано кінетичні характеристики процесу гідролізу (табл. 4.12).

5. Розроблено технологічну схему вилучення титан(IV) оксиду з ТВ. За еколого-економічними розрахунками економічний ефект переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотою технологією у кількості 30 000 т складає 4 876 930 грн.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ «ВТОРИННИХ» ТВ

5.1 «Вторинні» ТВ переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду

Необхідно відзначити, що після добування з ТВ титан(IV) оксиду утворюється деяка кількість відходів як твердих так і розчину сульфатної кислоти. Відходи розчину сульфатної кислоти, як і в основному виробництві, заплановано застосовувати для використання на стадії вилуговування після попереднього корегування концентрації. Зовнішній вигляд «вторинних» ТВ наданий на рис. 5.1. Склад так званих «вторинних» титановмісних відходів (далі «вторинні» ТВ) визначений за допомогою хімічних методів аналізів та наданий в розділі 5.1.2, рН водної витяжки $\sim 1,0-2,0$.

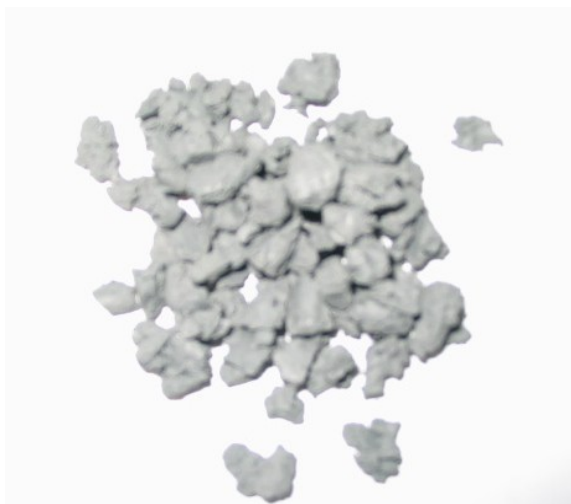


Рисунок 5.1 – Зовнішній вигляд «вторинних» ТВ

Аналіз складу «вторинних» ТВ показав, що основними елементами є оксиди титану, феруму, сульфур та силіцію. Судячи зі співвідношення основних компонентів можна зробити припущення, що після попередньої нейтралізації кислого середовища відходи є перспективними для введення їх до складу будівельної кераміки.

5.1.1 Аналіз складу «вторинних» ТВ

З метою уточнення фазового складу «вторинних» ТВ були проведені дослідження зразків ТВ хімічними методами аналізу.

Якісний та кількісний хімічний аналіз виконували згідно з пунктом 2.3.3 та проведений на ПАТ «Сумихімпром». Усереднений хімічний склад «вторинних» ТВ наведений у табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Склад «вторинних» ТВ, %за результатами хімічного аналізу

Елементи	Хімічний склад, %	Елементи	Хімічний склад, %
TiO ₂	15,600-17,800	ZnO	0,058
SO ₄	20,700	P ₂ O ₅	0,046
SiO ₂	6,050	NaO	0,040
Fe ₂ O ₃	3,520	MgO	0,033
FeO	2,580	CaO	0,010
CrO ₃	2,780	PbO ₂	0,010
ZrO ₂	0,430	CoO ₄	0,009
Al ₂ O ₃	0,350	CuO	0,006
V ₂ O ₅	0,077	Ni ₂ O ₅	0,005
Mn ₂ O ₇	0,060	MoO ₃	0,002

За результатами аналізу видно, що основними елементами «вторинних» ТВ є оксиди титану, феруму, силіцію та сульфуру, а вміст інших металів є незначним.

Оксиди титану, феруму й інших металів впливають на цілий ряд найважливіших властивостей керамічних виробів. Найбільший вплив мають оксиди феруму, що знаходяться у вигляді ферум(III) оксиду Fe₂O₃ і ферум гідроксиду Fe(OH)₃. Вони поліпшують спіктивість виробів і надають їм забарвлення [152, 153]. Сполуки сульфуру, що присутні в ТВ у вигляді сульфатів та вільної сульфатної кислоти, можуть привести до руйнування виробів під час випалу за рахунок виділення SO₃, а також до утворення на поверхні виробів висолів розчинних сульфатнокислих солей [154.].

Зважаючи на це, було проведено попередній випал «вторинних» ТВ за температури 773, 873 К та 973 К до розкладення сульфатнокислих сполук. Зовнішній вигляд випаленого зразку приведений на рис. 5.2.



Рисунок 5.2 – «Вторинні» ТВ, випалені за температури 873 К

Випал лабораторних зразків «вторинних» ТВ проводився в електричній муфельній печі за температури 873-973 К за наступним режимом:

- підйом від 293 К до максимальної температури
зі швидкістю 373 К/год. 5-7 год.;
- витримка при кінцевій температурі 2 год.;
- охолодження 24 год.

Аналіз випалених зразків проводили за допомогою диференціально-термічного методу аналізу згідно з пунктом 2.3.5.

Проведений аналіз зразків після випалу свідчить про зменшення у складі «вторинних» ТВ незв'язаної сульфатної кислоти (рис. 5.3). За температури 873 К відбувається розкладання кристалогідратів сульфатної кислоти та розпад утворених сульфатів.

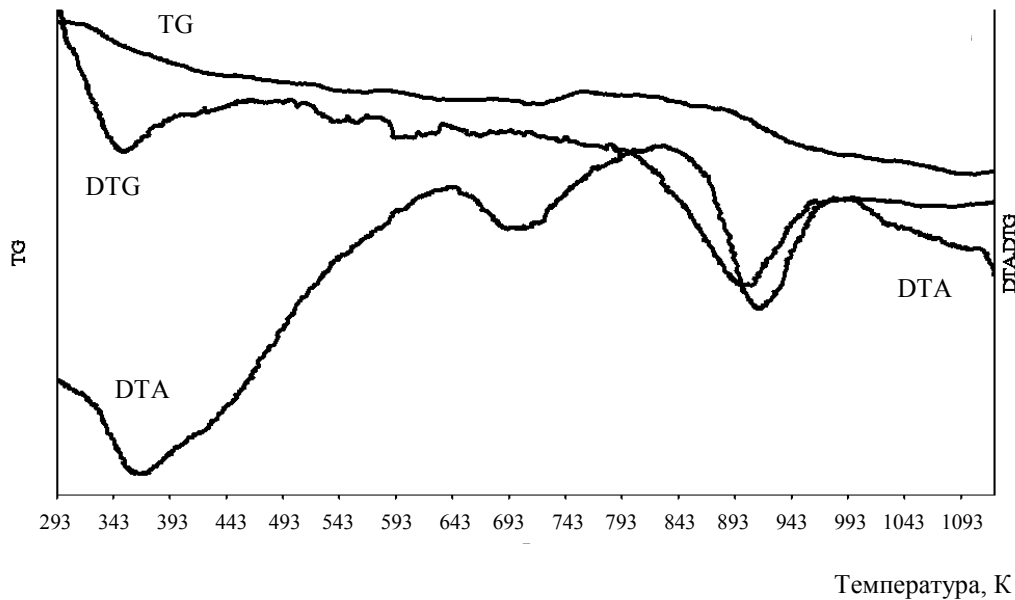


Рисунок 5.3 – Дериватограма «вторинних» ТВ після випалу за температури 873 К

5.1.2 Отримання зразків будівельної кераміки з використанням «вторинних» ТВ та дослідження їх властивостей

Підготовка зразків глинистої сировини. З метою підтвердження висунутої пропозиції та вибору оптимальних режимів було отримано зразки керамічних виробів з добавкою вищевказаних відходів та проведено дослідження їх властивостей.

У якості основи було обрано спонділову глину Ірпенського родовища. Спонділова глина є цінною сировиною для одержання ефективної будівельної цегли [155]. На її основі складаються сировинні суміші з добавками наглинку (40-50 %), лісів і лісовидних суглинків (20-30 %), що перекривають спонділову глину в більшості районів її залягання. Оптимальними складами сировинних сумішей є такі, що мають добавку наглинку, однак зараз не завжди є можливість одержати такий склад у зв'язку з виробітком наглинку на окремих ділянках родовищ. Проте цегла, відформована на шнекових пресах зі спонділової глини, нерідко має дефекти структури: розшарування, нерівну щільність, а обпалені вироби – високе водопоглинення (18..26 %), що знижує довговічність і погіршує зовнішній вигляд. Виходячи з цього, існує доцільність

у розробці раціональних складів сировинних сумішей на основі спонділових глин саме з добавками відходів промисловості, які здатні поліпшити якісні показники готової продукції. З метою вивчення властивостей подібних композицій було досліджено суміші з додаванням 5-30 % «вторинних» ТВ до складу шихти, а також суміші стандартного складу з кварцовим піском (табл. 5.2). Фізико-хімічні дослідження зразків і визначення їх технологічних характеристик виконувалися з пунктом 2.4.

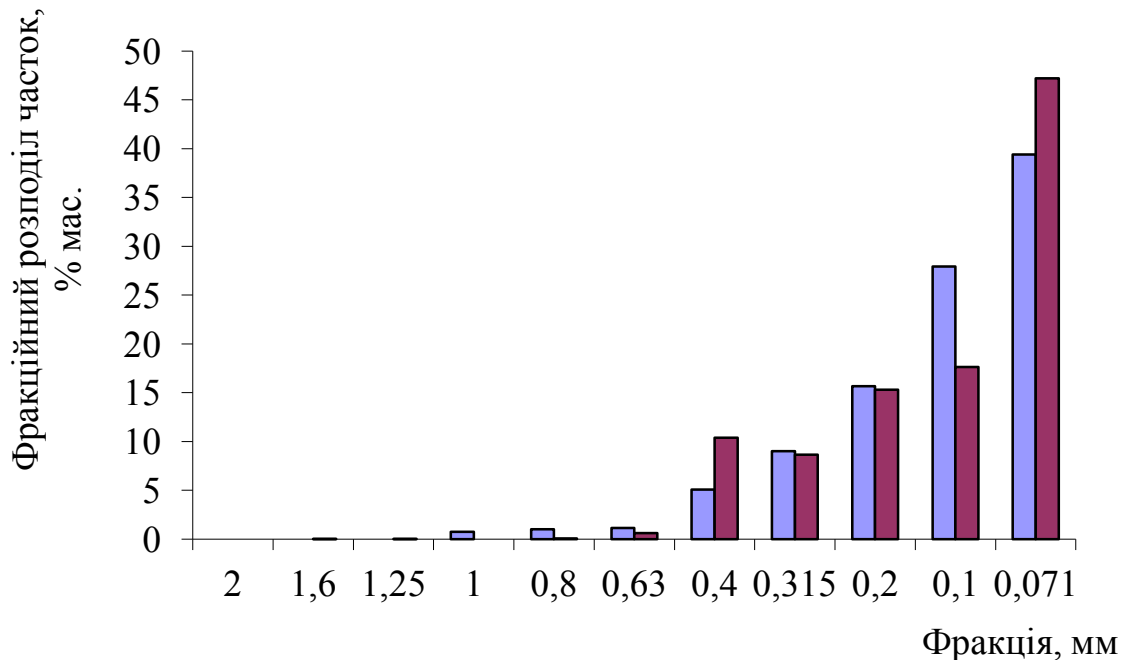
Таблиця 5.2 – Склад зразків глинистої сировини

Компоненти	Вміст компонентів (мас. %) у зразках 1-6					
	1	2	3	4	5	6
Спонділова глина	100	95	90	85	70	90
«Вторинні» ТВ	-	5	10	15	30	-
Кварцовий пісок	-	-	-	-	-	10

Визначення дисперсності компонентів глинистої сировини. Результати дисперсного аналізу зразків «вторинних» ТВ та спонділової глини (ситовим методом [156]) наведені в табл. 5.3 та представлені на рис. 5.4.

Таблиця 5.3 – Дисперсний склад компонентів

Фракція, мм	Фракційний розподіл часток, % мас.	
	«Вторинні» ТВ (висушені та подрібнені)	Спонділова глина
2,00	0	0
1,60	0	0,01
1,25	0	0,02
1,00	0,76	0,03
0,80	1,02	0,05
0,63	1,13	0,61
0,40	5,09	10,38
0,315	9,01	8,66
0,20	15,67	15,29
0,10	27,91	17,63
0,071	39,41	47,2
Усього	100	100



■ – «вторинні» ТВ (заздалегідь висушені); ■ – спонділова глина

Рисунок 5.4 – Дисперсний склад компонентів:

З результатів аналізу можна зробити висновок, що за вмістом грубозернистих включень використання глинистої сировини у виробництві цегли не повинно викликати проблем. Грубозернисті включення у зразках представлені переважно кварцом розміром 0,5..2 мм та польовими шпатами розміром 0,5..2 мм.

5.1.3 Лабораторні випробування сировини для одержання цегли методом пластичного формування

Підготовка мас. Підготовку мас для виконання лабораторних випробувань проводили з урахуванням фізико-хімічних властивостей глини і її керамічних характеристик [157].

За фізико-хімічними властивостями можливо буде додавання в шихту сполук барію або нанесення захисних покриттів на свіжо сформований сирець із метою запобігання появи висолів на поверхні виробів після випалу. За сушильними властивостями добавка вторинних ТВ при виготовленні цегли сприяла зменшенню чутливості до сушіння. Для порівняння були виготовлені

зразки з добавкою кварцового піску. Пісок додавали в шихту без відсівання великих фракцій, у зв'язку з тим, що максимальний розмір часток зразка піску, як і вторинних ТВ, становить не більше 3 мм (вміст фракції 3-2 мм – 0,03 %).

Підготовку дослідних мас для формування зразків цеглинок і повнотілих кубиків виконували пластичним способом. За цим способом глинисту сировину піддавали грубому здрібнюванню, змішували й зволожували до формувальної вологості в глиномішалці.

Формування лабораторних зразків. Формування зразків проводилися на лабораторному вакуумному пресі «Verdes». З кожної маси були відформовані повнотілі зразки-кубики розміром 20x20x20 мм. Формування зразків проводилося при значенні вакууму 0,9-0,95. Розігрів головки преса й бруса залежно від формувальної вологості й складу мас становив 303-315 К.

Дослідження характеристик дослідних зразків виробів. Після сушіння були відібрані зразки для проведення випалу. У цьому плані було проведено дилатометричні дослідження, які показали, що збільшення об'єму зразків відбувається за максимальної температури випалу. Така дилатометрична крива характерна для карбонатомісних глин [114]. Величина розширення зразків досягає 0,25-0,75 %.

Випал лабораторних зразків проводився в електричній печі за температури 1173 К за наступним режимом:

- підйом від 273 К до максимальної температури
зі швидкістю 393 К/год. 7,5 – 8 год.;
- витримка при кінцевій температурі 2 год.;
- зменшення температури (охолодження) 24 год.

Після випалу зразки із глини з добавкою шламу мають чистий дзвінкий звук.

При виготовленні зразків з додаванням вторинних відходів можливе отримання керамічних виробів світло-жовто-червоного кольорів. Фотографії отриманих зразків приведені на рис. 5.5.



Рисунок 5.5 – Зовнішній вигляд зразків сформованих кубиків (розмір 2х2х2 см)

Керамічні вироби досліджували за такими основними показниками, як щільність, водопоглинення та міцність при стисканні.

Результати фізико-механічних випробувань будівельної кераміки зі складених мас наведені в табл. 5.4 (приведені середні значення для п'яти зразків).

Таблиця 5.4 – Фізико-хімічні характеристики зразків цегли

№ п/п	Температура спікання ТВ, К	Добавка сульфату амонію, %	Добавка глини, %	Характеристики			
				Середня щільність, г/см ³	Водопоглинення, %	Морозостійкість, цикли	Міцність при стисканні, МПа
1	2	3	4	5	6	7	8
1	773	-	95	1,592	23,16	20	10,1
2	773	-	90	1,501	23,16	21	11,06
3	773	5	95	1,49	22,2	19	10,2
4	773	5	90	1,545	30,78	22	11,68
5	873	-	85	1,633	21,39	25	14,91
6	873	-	70	1,557	24,65	20	10,48
7	873	5	95	1,480	22,58	19	10,19
8	873	5	90	1,491	22,59	15	8,15

Продовження табл. 5.4

1	2	3	4	5	6	7	8
9	873	5	85	1,574	24,30	15	5,01
10	873	5	70	1,534	25,29	16	9,72
11	973	-	95	1,261	28,21	16	9,44
12	973	-	90	1,449	22,21	20	10,7

Випробування виробів на пропарювання показали, що на всіх зразках відколи після пропарювання відсутні.

На всіх виробках, незалежно від вмісту «вторинних» ТВ, білий наліт водорозчинних солей практично відсутній. Відзначається висока міцність при стиску обпалених виробів. Виготовлена цегла відповідає вимогам ДСТУ 530-95 і ДСТУ 7484-78 «Цегла й камені керамічні лицьові». Марки цегли – 75, 100, 125 і 150.

5.2 Отримання зразків будівельної кераміки з використанням «вторинних» ТВ й техногенних відходів та дослідження їх властивостей

Для отримання зразків будівельної кераміки з використанням «вторинних» ТВ у якості сировини нами були проведені лабораторні дослідження з попередньою їх нейтралізацією. У якості лужного агенту для нейтралізації відходів було обрано золу Сумської теплоелектростанції. Склад золи представлений в табл. 5.5.

За табличними видно, що основними компонентами золи Сумської теплоелектростанції є оксид силіцію та оксид алюмінію.

Для отримання керамічних зразків було використано глину Верхнесироватського родовища, яка використовується для виробництва будівельної кераміки ВАТ «Керамея», м.Суми. Глина є чутливою до сушіння. За числом пластичності (від 15 до 25) глина належить до середньо пластичної сировини.

Таблиця 5.5 – Хімічний склад золи Сумської теплоелектростанції

Оксиди	Вміст оксидів, % мас.	Оксиди	Вміст оксидів, % мас.
SiO ₂	61,35	SO ₃	0,07
Al ₂ O ₃	28,15	K ₂ O	0,39
Fe ₂ O ₃	4,68	Na ₂ O	0,12
TiO ₂	1,04	pH	10,30
CaO	2,27	в.п.п.*	2,29
MgO	0,38		

* В.п.п. – Втрати при прокалюванні

Зразки глини Верхнесироватського родовища характеризуються:

- повітряна усадка – 9,9 %;
- при випалі в інтервалі температур – 1173 – 1373 К;
- загальна усадка – 11,1-14,9 %;
- міцність при стискуванні – 15,23-27,80 МПа;
- водопоглинення – 9,77-3,72 %;
- щільність – 1,98-2,18 г/см³.

Фізико-хімічні дослідження компонентів глинистої сировини. Хімічний склад глини Верхнесироватського родовища наведений у табл. 5.6.

Таблиця 5.6 – Хімічний склад глини Верхнесироватського родовища

Оксиди	Вміст оксидів, % мас.	Оксиди	Вміст оксидів, % мас.
SiO ₂	62,26	K ₂ O	1,82
Al ₂ O ₃	12,80	Na ₂ O	0,84
Fe ₂ O ₃	5,85	MnO	0,09
TiO ₂	0,86	P ₂ O ₅	0,07
CaO	1,27	H ₂ O	7,04
MgO	0,75	pH	6,70
SO ₃	0,02	в.п.п.*	5,93

* В.п.п. – Втрати при прокалюванні

З наведених даних видно, що глина Верхнесироватского родовища у своєму складі містить такі основні компоненти, як пісок, оксиди алюмінію(III) та феруму(III)

5.2.1 Розробка методу нейтралізації «вторинних» ТВ з використанням техногенних відходів

Нейтралізація вільної сульфатної кислоти, що міститься у «вторинних» ТВ, проводилася реагентним способом, тим самим виключивши стадію попереднього прожарювання «вторинних» ТВ. Для нейтралізації використовували лужні відходи, зокрема золу теплоелектростанції м. Суми, у співвідношенні «вторинні» ТВ:зола 1:1-1:2. Нейтралізацію проводили у водній суспензії наступним чином: у колбу поміщали необхідну кількість «вторинних» ТВ, приливали воду та проводили перемішування за допомогою мішалки до повного «вторинних» ТВ. Потім поступово додавали необхідну кількість золи ТЕЦ, спостерігали «спінювання», а також збільшення об'єму суміші. Отримана суміш витримувалась при кімнатній температурі до повітряно-сухого стану.

Отримані суміші з метою виявлення на скільки повністю пройшов процес нейтралізації вільної сульфатної кислоти досліджували за допомогою диференціально-термічного методу аналізу в неізотермічному режимі на дериватографі системи Паулік-Паулік-ЕРДЕЙ, Q – 1500D згідно з пунктом 2.3.5. Результати досліджень продуктів зображені на рис. 5.6 та 5.7.

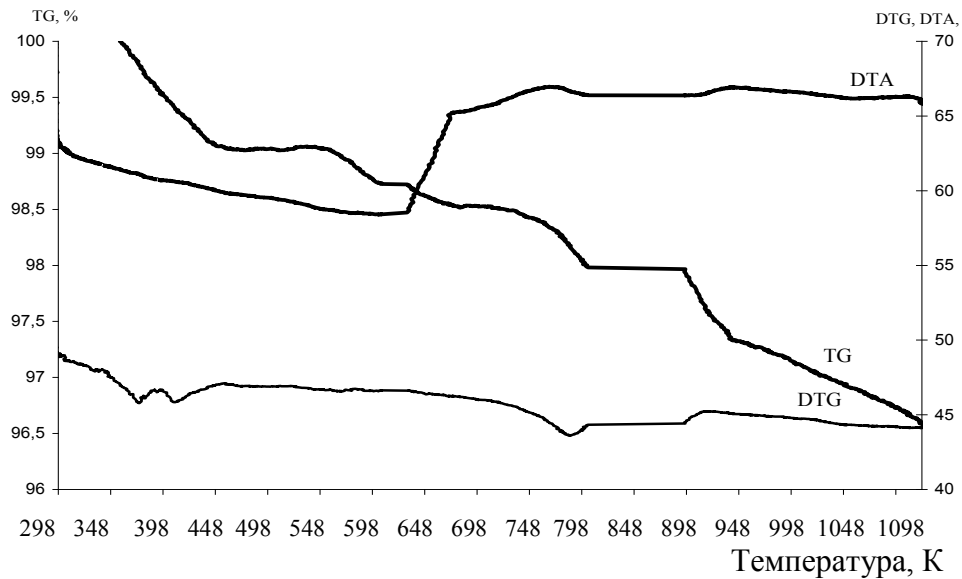


Рисунок 5.6 – Дериватограма суміші ТВ:зола теплоелектростанції у відношенні 1:1

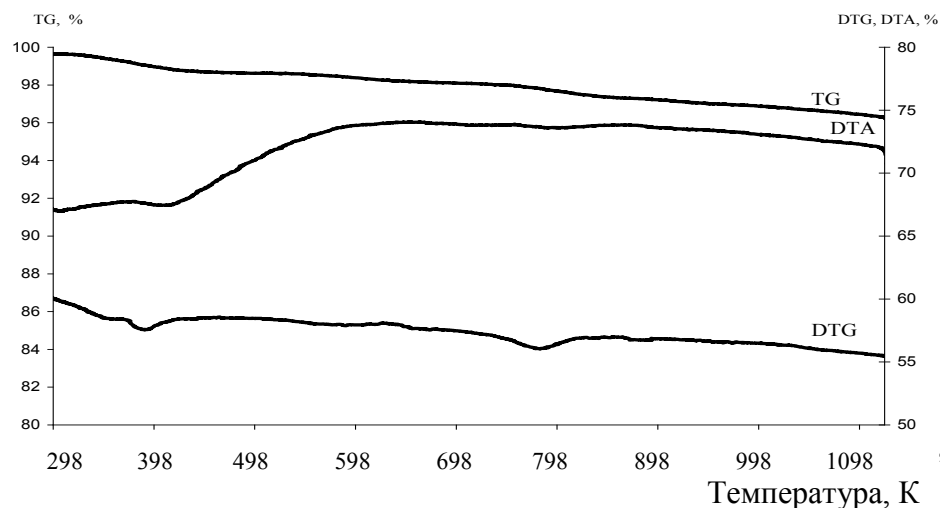


Рисунок 5.7 – Дериватограма суміші ТВ:зола теплоелектростанції у відношенні 1:2

Аналіз DTA, DTG, TG – кривих показав, що в суміші «вторинні» ТВ : зола теплоелектростанції у відношенні 1:2 практично відсутні екзотермічні ефекти і можна зробити висновок, що у даному продукті пройшла повна нейтралізація «вторинних» ТВ.

5.2.2 Лабораторні випробування сировини для одержання цегли методом пластичного формування

Підготовку мас, формування лабораторних зразків, дослідження характеристик дослідних зразків виробів для виконання лабораторних випробувань проводили згідно з пунктом 5.1.3 дисертаційної роботи.

Випал лабораторних зразків проводився в електричній печі за температури 1223-1273 К за наступним режимом:

- підйом від 293 К до максимальної температури
зі швидкістю 293 К/год. 7,5 – 8 год.;
- витримка при кінцевій температурі 2 год.;
- зменшення температури (охладження) 24 год.

Після випалу зразки із глини з добавкою «вторинних» ТВ мають чистий дзвінкий звук.

При виготовленні зразків з добавкою «вторинних» нейтралізованих ТВ можливе одержання керамічних виробів світло-жовтого кольорів. Фотографії отриманих зразків приведені на рис. 5.8.

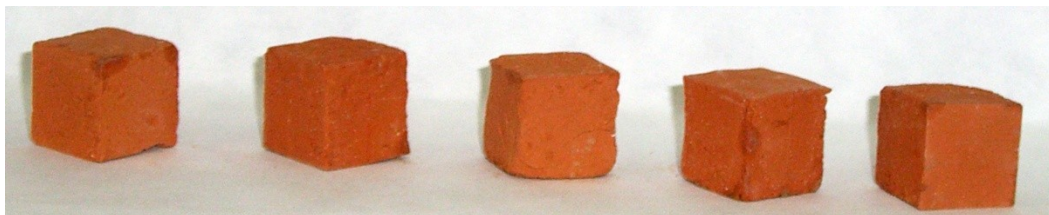


Рисунок 5.8 – Зовнішній вигляд зразків сформованих зразків (розмір 2х2х2 см)

Керамічні вироби досліджували за такими основними показниками, як щільність, водопоглинення та міцність при стисканні.

Результати фізико-механічних випробувань будівельної кераміки зі складених мас наведені в табл. 5.7 (приведені середні значення для п'яти зразків).

Таблиця 5.7 – Фізико-хімічні показники будівельної кераміки

№ п/п	Добавка суміші шлам:зола	Кількість суміші, % по масі	Температура прокалювання, К	Щільність зразку, г/см ³	Водопоглинення, %	Міцність при стиску, МПа
1	1:1	5	1223	1,89	12,96	45
2	1:1	10	1223	1,85	17,60	35
3	1:1	15	1223	1,50	16,93	30
4	1:1	5	1273	1,77	14,06	50
5	1:1	10	1273	1,58	18,70	35
6	1:1	15	1273	1,67	17,25	25
7	1:2	5	1223	1,80	4,68	53
8	1:2	10	1223	1,89	14,66	45
9	1:2	15	1223	1,72	15,44	33
10	1:2	5	1273	1,70	16,50	51
11	1:2	10	1273	1,68	17,18	35
12	1:2	15	1273	1,45	21,54	30
13	Пісок	5	1223	2,05	9,55	55
14	Пісок	10	1223	2,00	10,94	45
15	Пісок	15	1223	1,69	16,76	18
16	Пісок	5	1273	1,71	14,48	25
17	Пісок	10	1273	1,68	16,71	23
18	Пісок	15	1273	1,79	18,56	13

Для наочного представлення результати таблиці показані на рис. 5.9 та 5.10.

Як видно з рис. 5.9 при додаванні нейтралізованої суміші у відношенні ТВ:зола 1:2 досягається більша міцність при стиску, ніж при відношенні шлам:зола 1:1 та з додаванням до глинистої сировини піску. Згідно з рис. 5.10 при відношенні шлам:зола 1:1 та 1:2 міцність при стиску за одними й тими самими показниками майже однакова, але більша, ніж з додаванням піску.

Випробування виробів на пропарювання показали, що на всіх зразках відколи після пропарювання відсутні.

На всіх виробках, незалежно від вмісту вторинного шламу, білий наліт водорозчинних солей відсутній. Відзначається висока міцність при стиску обпалених виробів. Одержувана цегла відповідає вимогам ДСТУ 530-95 і ДСТУ 7484-78 «Цегла й камені керамічні лицьові». Марки цегли – 75, 100, 125 і 150.

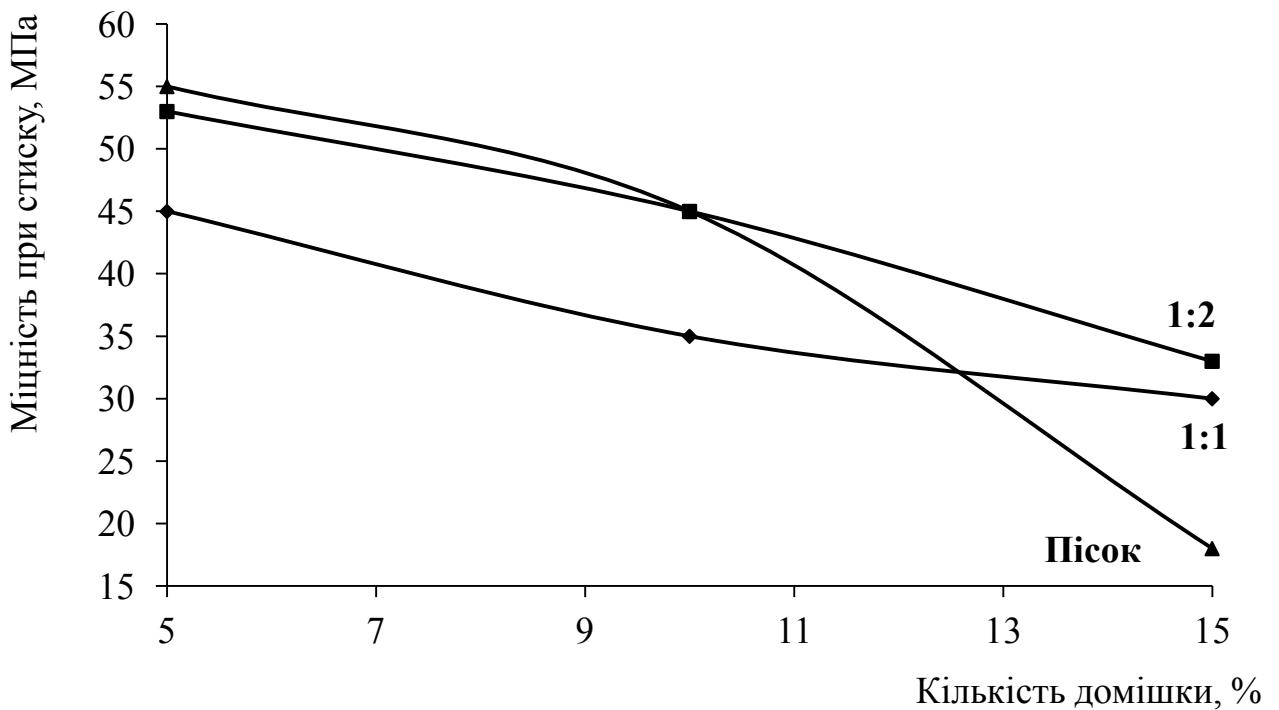


Рисунок 5.9 – Залежність міцності при стиску від кількості добавки за температури 1223 К для зразків: №№ 1-3 (співвідношення 1:1); №№ 7-9 (співвідношення 1:2); №№ 13-15 (пісок)

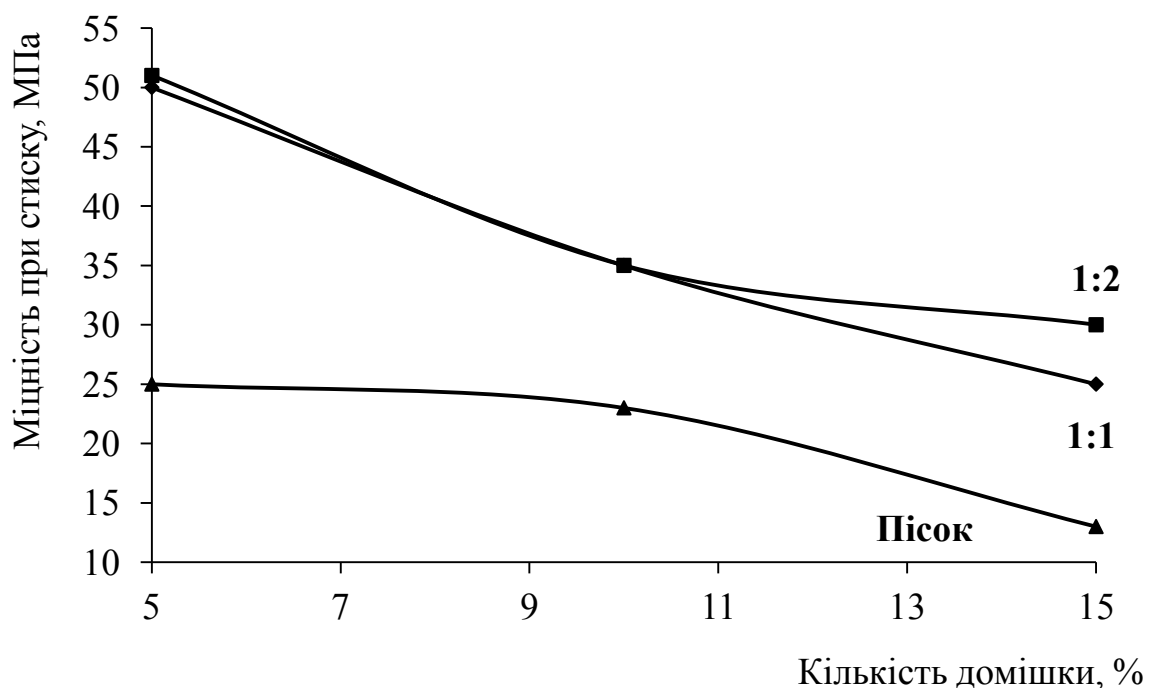


Рисунок 5.10 – Залежність міцності при стиску від кількості добавки за температури 1273 К для зразків: №№ 4-6 (співвідношення 1:1), №№ 10-12 (співвідношення 1:2), №№ 14-16 (пісок)

На рис. 5.11 приведено близьку до типової технологічну схему виробництва цегли з використанням глини та «вторинних» ТВ переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією.

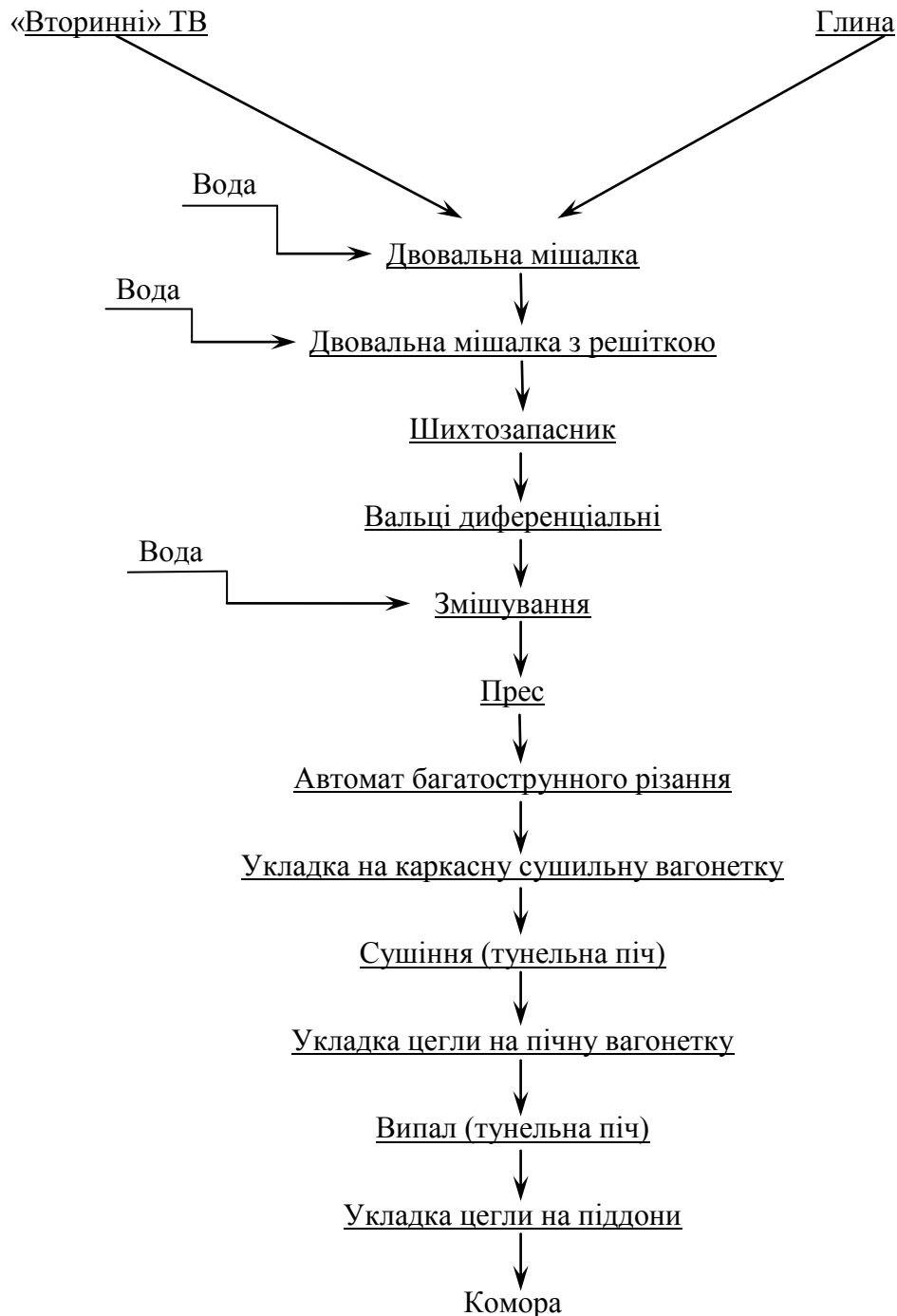


Рисунок 5.11 – Функціональна схема виробництва цегли з використанням відходів переробки ТВ

Висновки до розділу 5

1. Встановлено склад «вторинних» ТВ після вилучення титан(IV) оксиду за сульфатнокислотною технологією. Вказані відходи складаються переважно з оксидів титану, феруму, силіцію та залишків адсорбованої сульфатної кислоти.

2. Запропоновано технологічні засади знешкодження залишкової сульфатної кислоти, яка міститься у «вторинних» відходах з ТВ, що передбачають попередню термічну обробку відходів або хімічну нейтралізацію з утворенням кристалічних сполук, які під час отримання керамічних виробів спікаються, конденсовані шкідливі речовини при цьому повністю іммобілізуються і не становлять екологічної небезпеки.

3. «Вторинні» ТВ, які пройшли попередню нейтралізацію від вмісту сульфатної кислоти, доцільно використовувати у якості домішки в кількості від 5 до 10 % по масі до складу шихти у виробництві будівельної кераміки.

4. При виборі режимів для виготовлення керамічних виробів з додаванням у якості домішки до шихти «вторинних» ТВ було проведено дослідження їх властивостей. Одержувана цегла відповідає вимогам ДСТУ 530-95 та ДСТУ 7484-78 «Цегла і камені керамічні лицьові». Марки цегли – 75, 100, 125 та 150 (табл. 5.4 та табл. 5.7).

5. Запропоновано методи переробки «вторинних» ТВ, що дають можливість одержувати керамічну продукцію (цеглу) з використанням знешкоджених від залишкової сульфатної кислоти «вторинних» ТВ, як спосіб утилізації. Розроблені підходи майже ідентичні за технологічними параметрами основним виробництвам і можуть бути реалізовані на типовому обладнанні для промисловості керамічних будівельних матеріалів.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено актуальне науково-технічне завдання в напрямку підвищення рівня екологічної безпеки техногенного регіону. Розроблена комплексна технологія утилізації ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією.

1. Критичний аналіз сучасного стану проблеми утилізації шламів виробництва титанооксидних пігментів і підвищення рівня екологічної безпеки дозволяє визначити актуальність досліджень розробки технології їх переробки.

2. Аналіз літературних джерел показав, що ТВ із вмістом основного компоненту TiO_2 до 35-42 % може бути класифіковані як вторинна мінеральна сировина. Враховуючи присутність важкорозчинних сполук в сировині і специфічний склад, жоден з відомих підходів переробки та утилізації не може бути застосованим з економічною ефективністю.

3. Розроблена математична модель забруднення ґрунтових екосистем у результаті надходження до них кислих розчинів, які утворюються при розчиненні кристалогідратів сульфатної кислоти з титановмісних відходів під впливом опадів, дозволила наявно та прогнозовано оцінити явище техногенної руйнації ґрунтів.

4. Проведені системні дослідження з вивчення хімічного складу накопичених за тривалий час у шламонакопичувачі ПАТ «Сумхімпром» твердих відходів виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією за допомогою хімічного, атомно-емісійного, рентгенофазового та диференціально-термічного методів аналізу. Основними компонентами ТВ є TiO_2 у вигляді рутилу, Fe_2O_3 , SiO_2 та H_2SO_4 .

5. У лабораторних умовах досліджено процес переробки ТВ за сульфатнокислотною технологією. За результатами досліджень обрані наступні оптимальні технологічні режими: кількість добавки амоній сульфату – 5 % до маси ТВ; температура розкладання – 458 ± 2 К, температура вилуговування – 338 ± 2 К; час розкладання – 30 хв., час вилуговування – 6 год. За вказаними

технологічними режимами можна досягти ступінь вилучення титан(IV) оксиду в розчин до 55-60 % та зробити технологію маловідходною.

6. Проведення процесу гідролізу з додаванням в якості реагента-модифікатора амоній сульфату за температури 363 К у співвідношенні $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ в розчині 1:2 дозволяє отримати наповнювач титан(IV) оксиду із вмістом 96,7 % рутилу з масовою часткою TiO_2 94,6 %. Вміст важких металів в продукті не перевищує норм.

7. Встановлений склад «вторинних» ТВ після вилучення титан(IV) оксиду за сульфатнокислотою технологією. Вказані відходи складаються переважно зі сполук титану, заліза та залишків сульфатної кислоти.

8. Запропоновані технологічні засади знешкодження залишкової сульфатної кислоти, яка міститься у «вторинних» ТВ: термічна обробка ТВ або хімічна нейтралізація з утворенням кристалічних сполук, які під час отримання керамічних виробів спікаються, конденсовані шкідливі речовини при цьому повністю іммобілізуються.

9. Знешкоджені від вмісту сульфатної кислоти «вторинні» ТВ доцільно використовувати у якості домішки в кількості від 5 до 10 % по масі до складу шихти у виробництві будівельної кераміки. Одержувана цегла відповідає вимогам ДСТУ 530-95 та ДСТУ 7484-78 «Цегла і камені керамічні лицьові». Марки цегли – 75, 100, 125 та 150.

10. Спираючись на результати проведеного дослідження, розроблено функціональну та технологічну схеми переробки ТВ за сульфатнокислотою технологією. За попередніми еколого-економічними розрахунками економічний ефект переробки 30 000 т титановмісних відходів виробництва титан(IV) оксиду пігментного складає 4 876 930 грн., строк окупності – 2,1 рік. Завдяки запропонованій схемі використання вторинних продуктів досягається значне збільшення екологічної безпеки від зберігання відповідних відходів у шламонакопичувачах та отримання економічного ефекту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Проблеми державного регулювання у сфері поводження з відходами та шляхи їх вирішення. Аналітична записка [Електронний ресурс] / Доповідь Національного інституту стратегічних досліджень при Президентові України. – Режим доступу: <http://www.niss.gov.ua/articles/1386/>.

2. Розпорядження Кабінету Міністрів України від 3 січня 2013 р. № 22-р «Про схвалення Концепції Загальнодержавної програми поводження з відходами на 2013-2020 роки». [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon1.rada.gov.ua/laws/show/22-2013-%D1%80>.

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

4. Хоменко С. В. Проблеми і перспективи вторинного використання твердих промислових відходів [Електронний ресурс] / С. В. Хоменко // Экологические и метеорологические проблемы больших городов и промышленных зон. – Режим доступу: http://www.rusnauka.com/8_NMIW_2008/Ecologia/27538.doc.htm.

5. Астрелін І. М. Кислі шлами виробництва титану (IV) діоксиду. Склад та шляхи перероблення / І. М. Астрелін, О. Ю. Мараховська, О. В. Павленко, Н. О. Круглова, Г. В. Крimeць // Хімічна промисловість України. – № 5 (88). – 2008. – С. 33-37.

6. Круглова Н. О. Аналіз можливості розкладання важкорозчинних сполук титану / Н. О. Круглова, О. В. Павленко, О. Ю. Мараховська // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – № 1. – 2010. – С. 139-141.

7. Мараховська О. Ю. Застосування шламів виробництва титан діоксиду для отримання будівельних матеріалів / О. Ю. Мараховська, О. В. Павленко,

Н. О. Круглова, Г. В. Платоненко // Вісник Сумського державного університету, серія технічні науки. – № 4. – 2011. – С. 179-185.

8. Мараховська О. Ю. Титан оксосульфат, отриманий зі шламів виробництва титан діоксиду. Гідроліз / О. Ю. Мараховська, О. В. Павленко, Н. О. Круглова, І. М. Астрелін // Хімічна промисловість України. – № 3. – 2011. – С. 36-41.

9. Круглова Н. А. Моделирование процесса негативного влияния отходов производства титан (IV) оксида на почвы / Н. А. Круглова // Сборник научных трудов SWorld «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте, 2013». – Выпуск 4. Том 10. – Иваново : МАРКОВА АД, 2013. – С. 3-9.

10. Пат. 64790 Україна, МПК C04B 33/00 Спосіб виготовлення керамічних виробів з додаванням відходів хімічного виробництва / Круглова Н. О., Мараховська О. Ю., Павленко О. В., Акуленко В. Л., Платоненко Г. В.; заявник та власник Шосткинський інститут Сумського державного університету. – № u 2011 01670 ; подано 14.02.2011 ; опубл. 25.11.2011. Бюл. № 22.

11. Пат. 67469 Україна, МПК B09B 3/00 Спосіб нейтралізації кислих промислових відходів з використанням вторинних реагентів / Круглова Н. О., Мараховська О. Ю., Павленко О. В., Акуленко В. Л., Пепеляєв І. О., Пляцук Л. Д.; заявник та власник Шосткинський інститут Сумського державного університету. – № u 2011 08465; подано 06.07.2011 ; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 4.

12. Пат. 71114 Україна, МПК B28C 5/00 C04B 33/02 Спосіб виготовлення керамічних виробів з додаванням нейтралізованих відходів / Круглова Н. О., Мараховська О. Ю., Павленко О. В., Акуленко В. Л., Пепеляєв І. О., Пляцук Л. Д.; заявник та власник Шосткинський інститут Сумського

державного університету. – № и 2011 12125 подано 17.10.2011 ; опубл. 10.07.2012, Бюл. № 13.

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

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

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

16. Техническая двуокись титана и ее получение из изменного ильменита серноокислотным методом / Ответственный редактор доктор химических наук, профессор И. А. Шека. – К. : Наукова думка, 1968. – 178 с.

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

18. Калинин В. Т. Перспективы использования титаноредкоземельного сырья Кольского полуострова / В. Т. Калинин, А. И. Николаев // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69 – № 4. – С. 547-554.

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

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

21. Плышевский Ю. С. Использование железного купороса – отхода, образующегося в процессе получения диоксида титана и травления железа для получения сульфата калия и «железного» коагулянта / Ю. С. Плышевский, К. В. Ткачов, Н. В. Гаркунова и др. // Техноген 98 : Тез. докл. 2-й выставки и

науч.-техн. конф. по переработке техногенных образований, 1998 г., г. Екатеринбург. – Екатеринбург, 1998. – С. 110.

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

23. Фоменко А. И. Научное обоснование технологий утилизации твердых отходов производств промышленного комплекса : автореферат дис. ... д-ра техн. наук : 25.00.36 / А. И. Фоменко. – Череповец, 2006. – 41 с.

24. Карпович Э. А. Об освоении технологии переработки гидролизной серной кислоты на сульфат аммония / Э. А. Карпович, М. Д. Степененко // Матер. науч.-техн. конф. «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», 2001 г. – Щелкино : АРК, 2001. – 250 с.

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

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

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

28. Защита окружающей среды от токсичных отходов промышленности : монография / П. Б. Таукин. – СПб. : Гуманистика, 2004. – 208 с.

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

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

31. Кроїк Г. А. Токсикологічні аспекти накопичення та розподілу важких металів у ґрунтах промислових агломерацій / Г. А. Кроїк // Матер. VI Межд. науч. конф. «Биоразнообразие и роль животных в экосистемах», 2011 г., г. Днепропетровск. – Днепропетровск, 2011. – С. 15-18.

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

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

34. Кундас С. П. Перспективы применения методов компьютерного моделирования для анализа и прогнозирования миграции радионуклидов в окружающей среде / С. П. Кундас, И. А. Гишкелюк [и др.] // Сборник тез. Межд. конф. «Чернобыль 20 лет спустя. Стратегия восстановления и устойчивого развития пострадавших регионов», 2006 г., г. Минск. – Минск : КомЧернобыль, 2006. – Ч. 2. – С. 82-87.

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

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

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

38. Бровка Г. П. Тепло- и массоперенос в природных дисперсных системах при промерзании / Г. П. Бровка. – Минск : Наука и техника, 1991. – 191 с.
39. Overland water flow and solute transport: Model development and field-data analysis / F. Abbasi [et al.] // J. of Irrig. and Drainage. – 2003. – No. 129. – Vol. 2. – P. 71-81.
40. Безак-Мазур Е. Транскордонні проблеми токсикології довкілля: переклад з польської к.філол.н. Н. О. Ярошенко / Е. Безак-Мазур, Т. Шендрік. – Донецьк : ГП «ІАЦ «Донбассинформ»». – 2008. – 300 с.
41. Экологическая химия. Основы и концепции / Под ред. Ф. Корте. – М. : Мир, 1997. – 396 с.
42. Булыгин С. Ю. Агрофизическая характеристика почв и проектирование их противэрозионной защиты / С. Ю. Булыгин // Почвоведение. – 1990. – № 5. – С. 107-117.
43. Круглов Ю. В. Микрофлора почвы и пестициды / Ю. В. Круглов. – М. : Агропромиздат, 1991. – 128 с.
44. Гумницький Я. М. Міграція важких металів у ґрунтовому середовищі / Я. М. Гумницький, В. В. Сабадаш, Г. А. Тижбір // Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Л. : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. Політехніка», 2008. – С. 211-213.
45. Тарасова Т. Ф. Оценка воздействия кислотных дождей на элементы экосистемы промышленного города [Электронный ресурс] / Т. Ф. Тарасова, О. В. Чаловская // Вестник ОГУ. Естественные и технические науки. – 2005. – № 10. – Т. 2. – Режим доступа: http://vestnik.osu.ru/2005_10/47.pdf.
46. Илькун Г. М. Загрязнения атмосферы и растения / Г. М. Илькун. – К. : Наукова думка, 1978. – 147 с.
47. Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей / Л. С. Ивлев. – Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. – 365 с.

48. Середина В. П. Влияние разлива серной кислоты на экологические функции почв [Электронный ресурс] / В. П. Середина, Н. Ф. Протопопов // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307 – № 5 – С. 58-62. – Режим доступа: <http://www.duskyrobin.com/tpu/2004-05-00012.pdf>.

49. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. А. К. Большакова. – В 2-х томах. – Т. 2. – М. : Высшая школа, 1965. – 348 с.

50. Беккерман Л. И. Состав и свойства продуктов сульфатизации измененных ильменитовых и рутиловых концентратов / Л. И. Беккерман, И. Н. Забродин // Журн. прикл. химии. – 1973. – №7. – С. 1427-1430.

51. Беккерман Л. И. Фазовый состав и растворение продукта сульфатизации рутилизованного сырья / Л. И. Беккерман, А. И. Шейкман // Журн. прикл. химии. – 1973. – №1. – С. 176-178.

52. Барам И. И. Кинетика растворения двуокиси титана в плавиковой кислоте / И. И. Барам // Журн. прикл. химии. – 1973. – №4. – С. 834-837.

53. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашов, В. Г. Савельев. – М. : Высшая школа, 1981. – 333 с.

54. Коптев И. В. Влияние фосфорной кислоты на полиморфное превращение анатаза в рутил / И. В. Коптев, Д. Г. Клещев, И. П. Добровольский, Р. М. Садыков, Ю. Г. Распопов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – 26, № 4. – С. 793-797.

55. А. с. 1249047 СССР, МПК С 09 1/36. Способ получения пигментного диоксида титана из перовскита / Ж. Ю. Заонегина, Г. Ф. Лясников, В. Б. Петров, А. Г. Бабкин, Л. Г. Герасимова, Д. Л. Мотов, Г. Б. Авсаратов, Н. А. Мельник (СССР). – № 3768410 ; заявл. 17.06.1984 ; опубл. 07.08.1986.

56. Шариков Ф. Ю. Механизм и кинетика формирования диоксида титана в гидротермальных условиях / Ф. Ю. Шариков, В. К. Иванов, Ю. В. Шариков, Ю. Д. Третьяков // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51. – №12. – С. 1957-1962.

57. Лыков Е. П. Влияние сульфата аммония на кинетику мицеллообразования при гидролизе титанилсульфата / Е. П. Лыков, Я. Г. Горощенко, М. А. Горникова // Журн. прикл. химии. – 1974. – №6. – С. 1203-1206.

58. Lee Chul Tae, Sohn H.Y. Recovery of synthetic rutile and iron oxide from ilmenite ore by sulfation with ammonium sulfate // Ind. And Eng. Chem. Res. – 1989. – Vol. 28. – № 12. – P. 1802-1808.

59. Сикорская Э. К. Очистка сернокислотных растворов титана от примеси железа(III) кристаллизацией двойных аммонийных солей / Э. К. Сикорская, Я. Г. Горощенко // Журн. прикл. химии. – 1977. – Т. L. – №6. – С. 1389-1390.

60. Справочник по растворимости / Под ред. Л. Б. Когана – Ленинград : Наука. – 1969. – Т. 3. – С. 295.

61. Мотов Д. Л. Изучение четверной системы $TiO_2-H_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ методом растворимости (изотерма 20^0) / Д. Л. Мотов // Журн. неорг. химии. – 1957. – Т. 2. – № 12. – С. 2797-2806.

62. Мотов Д. Л. Изучение четверной системы $TiO_2-H_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ методом растворимости (изотерма $0, 40$ и 80^0) / Д. Л. Мотов // Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР. – 1958. – № 3. – С. 139-151.

63. Мотов Д. Л. Исследование двойных сульфатов титанила и аммония / Д. Л. Мотов // Журн. неорг. химии. – 1959. – Т. 4. – № 9. – С. 2026-2033.

64. Мотов Д. Л. Сфен и его химическая переработка на титановые пигменты / Д. Л. Мотов, Г. К. Максимова. – Л. : Наука, 1983. – 88 с.

65. Максимова Г. К. Изучение реакции взаимодействия сфена с серной кислотой / Г. К. Максимова, Д. Л. Мотов, Б. М. Фрейдин // Журн. прикл. химии. – 1976. – Т. 49. – №5. – С. 1345-1346.

66. Мотов Д. Л. Кислотная обработка сфена как фактор его депассивации при химической переработке / Д. Л. Мотов, Г. К. Максимова,

А. Г. Артеменков // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1981. – Вып. 3. – № 7. – С. 48-50.

67. А. с. 1611909 СССР, МКИ⁵ С 09 С1/36. Способ переработки сфенового концентрата / Д. Л. Мотов, А. Г. Артеменков, Г. Н. Дубошин, Л. Г. Герасимова, О. С. Афанасьева, Б. М. Фрейдин; заявитель и патентообладатель институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского филиала им. С. М. Кирова АН СССР. – № 1331828 ; заявл. 07.03.89; опубл. 07.12.90. Бюл. № 45.

68. Артеменков А. Г. Кинетика взаимодействия сфенового концентрата и 65-70%-ной серной кислоты с растворением титана(IV) / А. Г. Артеменков, Д. Л. Мотов // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69. – № 3. – С. 373-377.

69. Патент РФ на изобретение 2178769, (51) МПК⁷ С01G23/00, С22В3/08. Способ переработки сфенового концентрата / В. Н. Лебедев, А. В. Руденко ; заявитель и патентообладатель институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. – № 2000115098/12 ; заявл. 09.06.2000 ; опубл. 27.01.2002.

70. Патент РФ на изобретение 2179528, (51) МПК⁷ С01G23/00, С22В3/08. Способ переработки сфенового концентрата / М. В. Маслова, Л. Г. Герасимова, Р. Ф. Охрименко, В. А. Матвеев, Д. В. Майоров, Н. М. Жданова ; заявитель и патентообладатель институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. – № 2000117888/12 ; заявл. 05.07.2000; опубл. 20.02.2002.

71. А. с. 1229179 СССР, МКИ⁵ С 01 G 23/00, 1950. Способ разложения перовскитового концентрата / Ф. П. Шейкман, И. Н. Забродин, В. Б. Петров ; заявитель и петентообладатель институт химии и технологи редких элементов и минерального сырья КФ АН СССР. – № 92951 ; заявл. 09.08.84 ; опубл. 07.05.86. Бюл. № 17.

72. Мотов Д. Л. Изучение взаимодействия азотной кислоты с перовскитом / Д. Л. Мотов, В. Б. Петров // Журн. прикл. химии. – 1977. – Т. 50. – № 9. – С. 1926-1929.

73. Патент РФ на изобретение 2149908, (51) МПК⁷ С22В3/10, С22В34/12, С22В34/24. Способ разложения минерального и техногенного сырья / Г. С. Скиба, В. Н. Коровин, Н. Б. Воскобойников, В. Т. Калинин, В. И. Захаров, Л. А. Носова, Ю. А. Савельев, Н. И. Козин ; заявитель и патентообладатель институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук. – № 98119910/02 ; заявл 03.11.1998 ; опубл. 27.05.2000.

74. Герасимова Л. Г. Переработка отходов обогащения апатито-нефелиновых руд [Электронный ресурс] / Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев, М. В. Маслова. – Режим доступа : http://www.kolasc.net.ru/russian/innovation_ksc/3.3.pdf.

75. Брыляков Ю. Е. Перспективы комплексного использования апатит-нефелиновых руд / Ю. Е. Брыляков, Н. Я. Васильев, А. А. Петровский // Горный журнал. – 1999. – № 9. – С. 42-45.

76. Григорьев А. В. Экологические аспекты развития ОАО «Апатит» / А. В. Григорьев, Э. Э. Шалль // Горный журнал. – 1999. – № 9. – С. 68-70.

77. Мотов Д. Л. Гидролиз серноокислых титановых растворов, полученных при переработке сфеновых концентратов / Д. Л. Мотов, Г. К. Максимова, Л. А. Илюшкина // Химия и химическая технология редких металлов. – Апатиты : Кол. фил. АН СССР. – 1977. – С. 76-86.

78. Химия и технология минерального сырья Кольского полуострова : Сборник научных трудов / Ред. П. Б. Громов – Санкт-Петербург : Наука, 1992. – 116 с.

79. Долматов Ю. Л. О зародышевом действии частиц гидроксида титана при термогидролитическом получении двуокиси титана / Ю. Л. Долматов, З. Н. Булавина // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т. 44. – Вып. 12. – С. 2725-2727.

80. Долматов Ю. Л. К исследованию структуры частиц зародышевого гидролиза / Ю. Л. Долматов, З. Н. Булавина, В. П. Пахолков // Журн. прикл. химии. – 1975. – Т. 48. – Вып. 6 – С. 1184-1187.

81. Герасимова Л. Г. Изучение термогидролиза серноокислых титановых растворов, содержащих Fe(II) / Л. Г. Герасимова, Д. Л. Мотов, Л. А. Сафонова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1990. – № 3. – С.37-40.

82. Герасимова Л. Г. Исследование в области химии и технологии минерального сырья Кольского полуострова / Л. Г. Герасимова, Д. Л. Мотов, Р. И. Щёголева, Л. А. Сафонова. – Л. : Наука, 1987. – 196 с.

83. Герасимова Л. Г. Получение пигментного диоксида титана при солянокислой переработке перовскита / Л. Г. Герасимова, Р. Ф. Охрименко, Ю. Г. Бычеля // Журнал лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 4. – С. 7-10

84. Герасимова Л. Г. Исследования по получению пигментной двуокиси титана из сульфата титанила и аммония / Л. Г. Герасимова, Д. Л. Мотов, Л. П. Тюркина // Природные и техногенные силикаты для производства строительных и техничешких материалов. – Л. : Наука, 1977. – С. 198-201.

85. Герасимова Л. Г. Изучение термогидролиза титана(IV) в системе TiO_2 - H_2SO_4 - H_2O при получении диоксида титана / Л.Г. Герасимова, Д.Л. Мотов, Н.М. Жданова и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1989. – № 3. – С. 32-34.

86. А. с. 753873 СССР, МПК С 09 С 1/36. Способ получения пигментной двуокиси титана / Д. Л. Мотов, Л. Г. Герасимова ; заявитель и патентообладатель ИХТРЭМС Кол. фил. АН СССР. – № 2553266/23-26 ; заявл. 12.12.77 ; опубл. 07.08.80. Бюл. № 29.

87. Заявка 10106539 Германия, МПК⁷ С 01 G 23/047. Способ извлечения диоксида титана из отходов, образующихся при получении этого оксида сульфатным способом, 2002. [РЖ Химия. – 2004. – Т. 4. – 19Л49П].

88. А. с. 1527165 СССР, МПК⁴ С 01 G 23/00. Способ разложения титанового шлака / Г. И. Агафонов, И. П. Добровольский, В. А. Тюстин, В. Ю. Первушин, С. Я. Корниловских, В. И. Томилин, Л. П. Перцов. – № 4271506/23-26 ; заявл. 29.06.1987 ; опубл. 07.12.1989. Бюл. № 45.

89. Андреев А. А. Разработка фторидного метода получения пигментного диоксида титана из ильменита : автореф. дис. ... на соискание ученой степени кандидата технических наук : 05.17.02 / А. А. Андреев – Томск, 2008. – 22 с.

90. Андреев А. А. Фтороаммонийная технология получения пигментного диоксида титана из ильменита // Тез. докл. VIII-й всерос. науч.-практ. конф. студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск. – Томск, 2007. – С. 6.

91. Андреев А. А. Технология получения пигментного диоксида титана из ильменита переработкой фторидом аммония / А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко // Сборник тезисов докладов IV-ой межд. науч.-практ. конф. «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» – Томск : Изд. ТПУ, 2007. – С. 78.

92. Патент РФ на изобретение 2130428, (52) МПК⁶ С01G23/047. Способ получения диоксида титана / П. С. Гордиенко, Н. А. Диденко, В. К. Гончарук, Н. Г. Бакеева, Е. В. Пашнина ; заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения РАН. – № 97120780/25 ; заявл 10.12.1997 ; опубл. 20.05.1999.

93. Горячев А. А. Сернокислотная переработка кальцийсодержащего титанового сырья через двойной сульфат титана-кальция / А. А. Горячев, Н. С. Двегубский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1990. – № 4. – С. 31-34.

94. Ализаде Заур Ислам Оглы. Разработка технологии комплексной переработки прибрежных и шельфовых рассыпных титаномагнетитов / Заур Ислам Оглы Ализаде // 16 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: «Состояние и развитие производства химических продуктов. Материалы будущего и нетрадиционные химические технологии. Химические источники энергии», Москва, 1998. – М. : ПИК ВИНТИ, 1998. – С. 7-9.

95. Патент США 7008602, МПК⁷ С 01 G 23/00. Millennium Inorganic Chemicals, Inc., Smith Earl, Robinson Michael, Talati Kirit №10/126241, 2006. [РЖ Химия. – 2006. – 06.24 – 19Л62П.].

96. Кожевников Г. Н. Комплексная переработка шлаков доменной плавки титаномагнетитов / Г. Н. Кожевников, А. Г. Водопьянов, С. В. Шаврин, Л. И. Леонтьев // Ресурсы. Технология. Экономика. – 2004. – № 3. – С. 24-26.

97. Уракаев Ф. Х. Перспективы применения методов механической активации для получения пигментов на основе диоксида титана из отходов титаномагнетитового производства / Ф. Х. Уракаев, Е. С. Орынбеков, Ш. Н. Назаркулова, О. А. Тюменцева [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 2. – С. 317-323.

98. Акуленко В. Л. Сернокислотная переработка титаносодержащих шламов производства двуокиси титана / В. Л. Акуленко, А. Ю. Мараховская, И. А. Пепеляев // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – Дніпродзержинськ, 2008. – 2(10). – С. 88-92.

99. Хазин Л. Г. Двуокись титана : монография / Л. Г. Хазин. – М. : Химия, 1970. – 412 с.

100. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов // Н. А. Шабанова В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М. : Академкнига, 2006. – 309 с.

101. А. с. 1406136 СССР, МКИ⁴ С 09 С 1/36, 3/12. Способ модифицирования пигментного диоксида титана [Электронный ресурс] /

А. А. Гузаирова, С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, В. А. Тюстин, Т. Г. Холоденко, В. П. Марченко, Л. И. Травников, Н. И. Лобко, Л. П. Доля, Н. А. Ситко – № 976247/2-26 ; заявл. 18.11.1985 ; опубл. 0.06.1988. Бюл. № 24. – Режим доступа: <http://patentdb.su/2-1406136-sposob-modificirovaniya-pigmentnogo-dioksida-titana.html>.

102. А. с. 1604822 СССР, МКИ⁵ С 09 С1/36. Способ получения пигментной двуокиси титана рутильной модификации [Электронный ресурс] / В. П. Марченко, В. А. Герман, С. Г. Ларина, Р. М. Садыков, Л. И. Травников, Н. И. Лобко – № 4636507/2-26 ; заявл. 13.01.1989 ; опубл. 07.11.1990, Бюл. № 41. – Режим доступа: <http://patentdb.su/2-1604822-sposob-polucheniya-pigmentnoj-dvuokisi-titana-rutilnoj-modifikacii.html>.

103. А.с. 1604820 СССР, МКИ⁵ С 09 С1/36, С 01 G 23/053. Способ получения пигментного диоксида титана анатазной структуры [Электронный ресурс] / Л. И. Бекерман, М. М. Шнайдер, И. Н.Быкова. – № 4482100/2-26 ; заявл. 12.07.1988 ; опубл. 07.11.1990. Бюл. № 41. – Режим доступа: <http://patentdb.su/3-1604820-sposob-polucheniya-pigmentnogo-dioksida-titana-anataznoj-struktury.html>.

104. Заявка 3524053, ФРГ. Получение высококачественного диоксида титана сульфатным способом, 1987. [РЖ Химия. – 1987. – Т. 6. – 21Л98П.]

105. А. с. СССР № 1406136, (51) МПК⁴ С09С1/36, С09С3/12. Способ модифицирования пигментного диоксида титана / А. А. Гузаирова, С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, В. А. Тюстин, Т. Г. Холоденко, В. П. Марченко, Л. И. Травников, Н. И. Лобко, Л. П. Доля, Н. А. Ситко ; заявитель и патентообладатель предприятие п/я г-4855, институт физической химии АН СССР. – № 3976247 ; заявл. 18.11.1985 ; опубл. 30.06.1988, Бюл. № 24.

106. А. с. СССР № 1604822, (51) МПК⁵ С 09 С1/36, 3/12. Способ получения пигментной двуокиси титана рутильной модификации /

В. П. Марченко, В. А. Герман, С. Г. Ларина, Р. М. Садыков, Л. И. Травников, Н. И. Лобко ; заявитель и патентообладатель предприятие п/я г-4855. – № 4636507; заявл. 13.01.1989; опубл. 07.11.1990, Бюл. № 41.

107. А. с. СССР № 1604820, (51) МПК⁵ C09C1/36, C01G23/053. Способ получения пигментного диоксида титана анатазной структуры / Л. И. Бекерман, М. М. Шнайдер, И. Н. Быкова ; заявитель и петентообладатель предприятие п/я г-4855. – № 4482100 ; заявл. 12.07.1988; опубл. 07.11.1990, Бюл. № 41.

108. Заявка ФРГ № 3524053. Получение высококачественного диоксида титана сульфатным способом, 1987. [РЖ Химия. – 1987. – Т. 6. – 21Л98П.].

109. Боженев П. И. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности / П. И. Боженев, И. В. Глибина, Б. А. Григорьев. – М. : Стройиздат, 1986. – С. 7-30.

110. Фірсов К. М. Відходи збагачення апатит-ільменітових руд – перспективна сировина для отримання вітрифікованих керамічних матеріалів / К. М. Фірсов, М. А. Чиркіна, С. А. Зозуля // Збірка тез допов. I Міжн. (III Всеукр.) наук.-практ. конфер. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 2008 р., м. Київ. – К. : НТУУ «КПІ», 2008. – С. 191.

111. Шугайло Р. А. Влияние скорости нагрева на свойства керамики с золошлаковыми отходами / Р. А. Шугайло, О. А. Шмелева, Е. Г. Богатырева, И.С. Субота // Збірка тез допов. I Міжн. (III Всеукр.) наук.-практ. конфер. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 2008 р., м. Київ. – К. : НТУУ «КПІ», 2008. – С. 175.

112. Подболотов К. Б. Влияние отощителей различного типа на термомеханические характеристики керамического кирпича / К. Б. Подболотов, С. К. Белинко, Е. М. Дятлова // Збірка тез допов. I Міжн. (III Всеукр.) наук.-практ. конфер. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 2008 р., м. Київ. – К. : НТУУ «КПІ», 2008. – С. 199.

113. Абдрахимов В. З. Влияние железосодержащего металлургического шлака на физико-механические показатели кирпича / В. З. Абдрахимов, В. П. Долгий, Е. С. Абдрахимова // 8-е академические чтения РААНС. Современное состояние и перспектива развития строительного материаловедения. – Самара, 2004. – С. 14-15.

114. Ситалло А. В. Влияние скорости нагрева на свойства глинисто-шлаковых масс / А. В. Ситалло // Збірка тез доповідей I Всеукр. наук.-практ. конф. з хімії та хім. технології студентів, аспірантів та молодих вчених, 2006 р., м. Київ. – К. : НТУУ «КПІ», 2006. – С. 94.

115. Глинина Л. А. Использование гидроксидных осадков машиностроительных заводов в производстве строительной керамики / Л. А. Глинина, В. С. Миронов, С. Ф. Тумашов, В. Н. Шапкин. – М. : 1985. – 248 с.

116. Дуденкова Г. Особенности производства керамического кирпича с добавкой золы от сжигания осадков сточных вод / Г. Дуденкова, И. Левит // Строительные материалы. – 2003. – № 2. – С. 20-21.

117. Дворкин Л. И. / Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов н/Д. : Феникс, 2007. – 368 с.

118. Горшков Р. К. Использование вторичных ресурсов в промышленности строительных материалов: методология и практика / Р. К. Горшков. – М. : Экслибрис-Пресс, 2004. – 258 с.

119. Найденко В. В. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства / В. В. Найденко, Л. Н. Губанов – Новгород : «ДЕКОМ», 1999. – 368 с.

120. Тимофеева С. С. Комплексная оценка технологий утилизации сточных вод гальванических производств / С. С. Тимофеева, А. Н. Баранов и др. // Химия и технология воды – 1991. – Т. 13. – № 1. – С. 15-19.

121. Фахратов М. А. Применение золы и шлаков в целях экономии цемента в организациях Минсевзапстроя РСФСР / М. А. Фахратов // Научно-технический информационный сборник. – Москва, 1990. – №3. – С. 11–12.

122. Фахратов М. А. Опыт использования золы-уноса и золошлаковых отходов ТЭС на предприятиях строительной индустрии концерна «Россевзапстрой» / М. А. Фахратов, А. А. Кальгин, В. Б. Горшков, С. И. Красненков, Р. А. Апрайлов, Х. Ю. Юсупов // Научно-технический информационный сборник. – Москва, 1991. – № 2. – С. 28–32.

123. Павлюк В. В. Оцінка способів збагачення золошлакових відходів для подальшого використання при виготовленні будівельних розчинів / В. В. Павлюк, С. В. Терещенко, Є. С. Балабан // Тези допов. наук. конф. молодих вчених, аспірантів і студентів КНУБА. – У 2-х частинах. – Ч. 2. – К. : КНУБА, 2012. – С. 12-13.

124. Кизильштейн Л. Я. Компоненты зол и шлаков / Л. Я. Кизильштейн, И. В. Дубов, А. П. Шпицгауз, С. Г. Парада. – М. : Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.

125. Применение зол уноса и золошлаковых смесей в дорожном строительстве. – Сайт «Иркутскзолопродукт», 2008. – Режим доступа: <http://www/zolprod.irkutskenergo.ru/qa/2228.html/>.

126. Целыковский Ю. К. Опыт промышленного использования золошлаковых отходов ТЭС / Ю. К. Целыковский // Электронный журнал «Новое в российской энергетике». – 2000. – № 2. – С. 22-31.

127. Усманов Н. В. Производство силикатного кирпича и других строительных материалов из золы-уноса шлаков энергогенерирующих компаний [Электронный ресурс] / Н. В. Усманов. // Научно-исследовательская лаборатория материаловедения компании «Технополис». – Казань, 2008. – Режим доступа: <http://www.haiyuan-group.ru/content/view/37/>.

128. Шищенко П. Г. Агроекологічна оцінка ґрунтів України / П. Г. Шищенко // Екологічний вісник. – 2002. – №3/4. – С. 11-12.
129. Ґрунти України: властивості, генезис, менеджмент родючості: навчальний посібник / В. І. Купчик, В.В. Іваніна, Г. І. Нестеров та ін. ; Спільний Європейський проект ТЕМПУС ТАСІС. – К. : Кондор, 2007. – 414 с.
130. Судницын И. И. Движение почвенной влаги и водопотребление растений : монография / И. И. Судницын. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 255 с.
131. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення : підручник / Д. О. Мельничук, М. М. Мельников, Д. Хофман, О. Ван Клімпут, М. Бьоме ; Спл. європ. проект. – К. : Арістей, 2004. – 488 с.
132. Кучерявий В. П. Екологія : навчальний підручник / В. П. Кучерявий. – Львів: Світ, 2001. – 500 с.
133. Панас Р. М. Ґрунтознавство: навчальний посібник / Р. М. Панас. – Львів : Новий світ, 2006. – 372 с.
134. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Е. В. Аринушкина – М. : Издательство МГУ, 1970. – 488 с.
135. Довбиш Л. Л. Забруднення важкими металами дерново-підзолистих ґрунтів лісоаграрних ландшафтів полісся : автореф. дис. ... канд.техн.наук : 03.0016 / Л. Л. Довбиш. – Житомир, 2002. – 19 с.
136. Дытнерский А. Ю. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов : изд. 2. / А. Ю. Дытнерский // Часть 1 : Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. – М. : Химия, 1995. – 400 с.
137. Ляликов Ю. С. Анализ железных марганцевых руд и агломератов: изд. 2-е, доп. и перераб. / Ю. С. Ляликов, Н. С. Ткаченко, А. В. Добржанский, В. И. Сакунов. – М. : Металургия, 1966. – 312 с.

138. Марченко З. Фотометрическое определение элементов : перевод с польского И. В. Матвеевой и А. А. Немодрука / З. Марченко : под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Мир, 1971. – 504 с.

139. Сборник методик аналитического контроля производства пигментной двуокиси титана и концентрации серной кислоты ОАО «Сумыхимпром» от 13 января 2003 года.

140. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, И. Я. Гузман. [и др.] – М. : Стройиздат, 1972. – 350 с.

141. Технический анализ и контроль производства керамики: Учеб. пособие для техникумов / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов // Изд. 2-е, пер. и доп. – М. : Стройиздат, 1986. – 272 с.

142. Кунце Х.-И. Методы физических измерений / Х.-И. Кунце // пер. с нем. Б. Б. Страумала. – М.: Мир, 1989. – 214 с.

143. Кудряшова Ж. Ф. Методы обработки результатов наблюдений при косвенных измерениях / Ж. Ф. Кудряшова, С. Г. Рабинович // Методы обработки результатов наблюдений при измерениях. – Л. : ВНИИМ, 1975. – № 172 (234). – С. 3-58.

144. Глазовская М. А. О классификации почв по их устойчивости к химическому загрязнению // Методы и проблемы экотоксикологического моделирования и прогнозирования. – М., 1979. – С. 6-20.

145. Алексеенко В. А. Экологическая геохимия / В. А. Алексеенко. – М. : Логос, 2000. – 627 с.

146. Гладкий А. В. Основи математичного моделювання в екології : навчальний посібник / А. В. Гладкий, І. В. Сергієнко, В. В. Скопечкий, Ю. А. Гладка. – К. : НТУУ «КПІ», 2009. – 240 с.

147. Полянин А. Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики / А. Д. Полянин. – М. : Издательская фирма «Физико-математическая литература», 2001. – 576 с.

148. Тихонов В. А. Влияние параметров процесса гидролиза титанилсульфата на размер частиц метатитановой кислоты / В. А. Тихонов, О. Е. Ермакова, С. В. Лановецкий, В. З. Пойлов // Вестник Пермского государств. Те хнич. ун-та. Химическая технология и биотехнология. – 2009. – Т. 9. – С. 56-62.

149. Becker H. Farbe and Lack / H. Becker, E. Klein, H Rechner. – 1964. – 70. – P. 779.

150. Grzmil B. The influence of admixtures on the course of hydrolyses of titanyl sulfate / B. Grzmil, D. Grela, B. Kic, M. Podsiadly // Pol. J. Chem. Tech. – 2008. – No. 3. – Vol. 10. – P. 4-12.

151. Герасимова Л. Г. Изучение гидролиза титана(IV) в аммонийно-сульфатных растворах при получении перламутровых пигментов на основе слюды / Л. Г. Герасимова, Р. Ф. Охрименко // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70. – С. 1944-1947.

152. Слюсарев Р. Розробка кольорових керамічних мас для виготовлення лицевої цегли // Збірка тез допов. I Всеукр. наук.-практ. конф. з хімії та хім. технології студентів аспірантів та молодих вчених, 2006 р., м. Київ. – К. : НТУУ «КПІ», 2006. – С. 115.

153. Коледа В. В. Ангобные покрытия красно-коричневого цвета для лицевой поверхности керамического кирпича / Коледа В. В, Зайчук А. В, Алексеев Е. В. // Збірка тез допов. I Всеукр. наук.-практ. конф. з хімії та хім. технології студентів аспірантів та молодих вчених, 2008 р., м. Київ. – К. : НТУУ «КПІ», 2008. – С. 243.

154. Теміргаліна Г. Ф. Одержання теплоефективної поруватої будівельної кераміки як теплоізоляційно-конструкційного матеріалу / Г. Ф. Теміргаліна // Збірка тез допов. I Всеукр. наук.-практ. конф. з хімії та хім. технології студентів аспірантів та молодих вчених, 2006 р., м. Київ. – К. : НТУУ «КПІ», 2006. – С. 98.

155. А. с. 1539185 СССР, МКИ С 04 В 33/00. Керамическая масса для изготовления кирпича [Электронный ресурс] / В. З. Абдрахимов. – № 4305901/23-33; заявл. 04.08.87; опубл. 30.01.90. Бюл. № 4. – Режим доступа : <http://patentdb.su/2-1539185-keramicheskaya-massa-dlya-izgotovleniya-kirpicha.html>.

156. Нагибин Г. В. Основы технологии строительных материалов / Г. В. Нагибин. – М. : «Высшая школа», 1969. – 352 с.

157. Мороз И. И. Технология строительной керамики / И. И. Мороз. – К. : Высшая школа, 1980 – 384 с.

158. Свояк Н. І. Екологічне інспектування / Н. І. Свояк. – Черкаси : Вертикаль, 2008. – 464 с.

Технологічна схема переробки ТВ

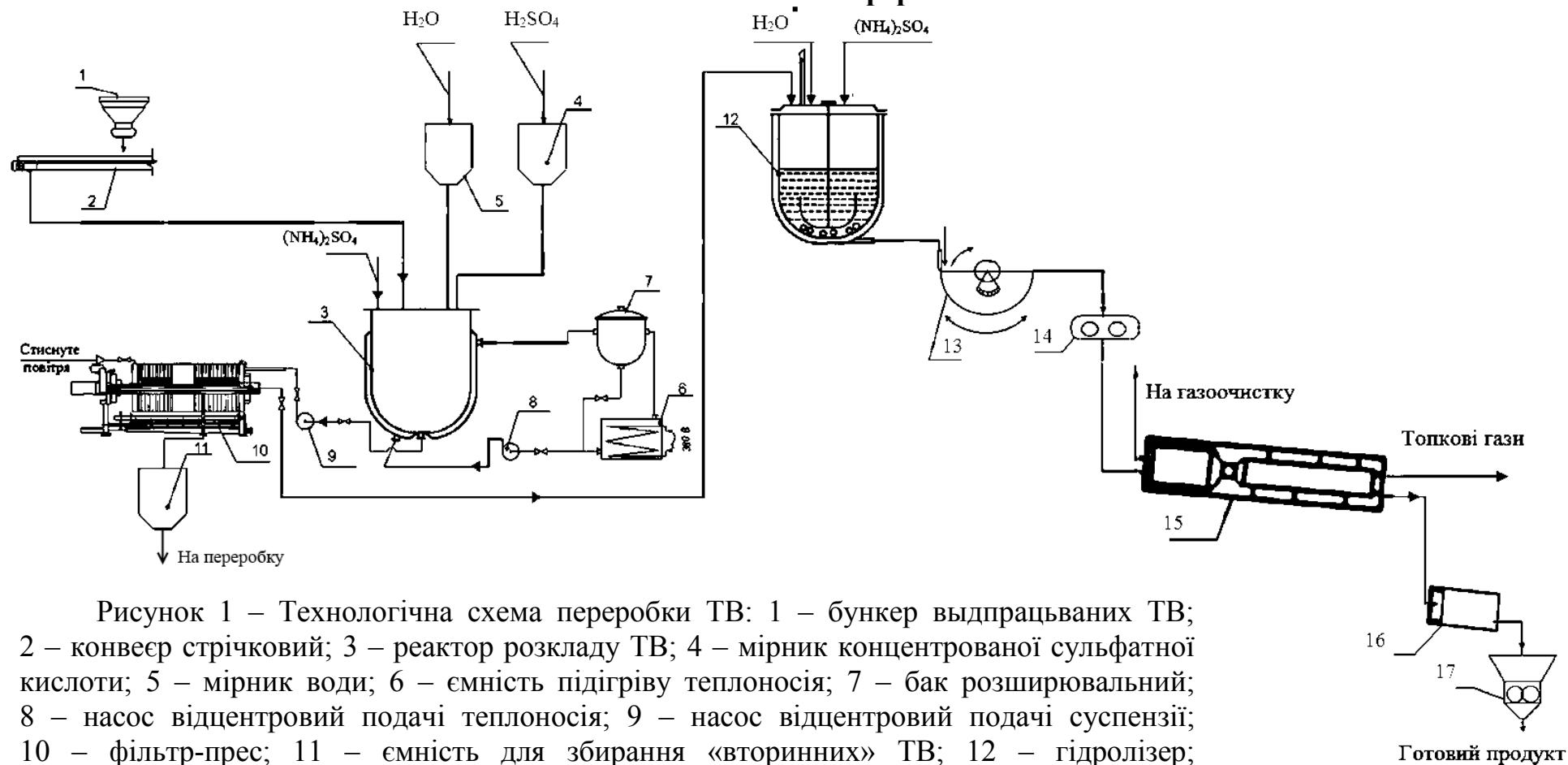


Рисунок 1 – Технологічна схема переробки ТВ: 1 – бункер видпрацьованих ТВ; 2 – конвеєр стрічковий; 3 – реактор розкладу ТВ; 4 – мірник концентрованої сульфатної кислоти; 5 – мірник води; 6 – ємність підігріву теплоносія; 7 – бак розширювальний; 8 – насос відцентровий подачі теплоносія; 9 – насос відцентровий подачі суспензії; 10 – фільтр-прес; 11 – ємність для збирання «вторинних» ТВ; 12 – гідролізер; 13 – барабаний вакуум-фільтр; 14 – шестерний насос; 15 – піч прокалювання; 16 – холодильний барабан; 17 – млин

МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ЗА СТАДІЯМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Стадія розкладання ТВ

Вихідні дані:

- маса ТВ 1000 кг;
- вологість ТВ 19,5% (мас.);
- кислотність ТВ (на моногідрат) 9,5% (мас.);
- вміст сполук титану в перерахуванні на TiO_2 44,6% (мас.);
- концентрація вихідної сульфатної кислоти 88% (мас.);
- кількість амонія сульфату, що вводиться 5% (мас.) від ТВ;
- ступінь перетворення 0,6.

Таблиця матеріального балансу стадії розкладання ТВ

Прихід, кг			Витрата, кг		
1) ТВ, у тому числі: вода сполуки титану (TiO_2) кислота залишкова (на моногідрат) домішки	195,0 446,0 95,0 290,0	1000,0	1) Реакційна маса, у тому числі: розчинні сполуки титану ($TiOSO_4$) сполуки титану, що не перейшли в розчин кислота й домішки (у т. ч. сполуки, що утворилися)	535,2 178,4 2336,4	3050,0
2) Кислота сульфатна (масова частка 88%) у тому числі: моногідрат вода	1760,0 240,0	2000,0			
3) Амоній сульфат		50,0			
РАЗОМ		3050,0	РАЗОМ		3050,0

Кількість розчинних сполук титану приймалися за реакцією, виходячи з молекулярних мас $TiO_2(80)$ і $TiOSO_4(160)$.

Стадія вилуговування

Вихідні дані:

концентрація сульфатної кислоти	24% (мас.)
модуль змішування за ТВ	5,85

Таблиця матеріального балансу стадії вилуговування

Прихід, кг			Витрата, кг		
1. Реакційна маса, у тому числі: розчинні сполуки титану (TiOSO ₄)	535,2	3050,0	1. Суспензія, у тому числі: розчинні сполуки титану (TiOSO ₄)	535,2	8900,0
сполуки титану, що не перейшли в розчин	178,4		сполуки титану, що не перейшли в розчин	178,4	
кислота й домішки (у т. ч. сполуки, що утворилися)	2336,4		кислота й домішки (у т. ч. сполуки, що утворилися)	8186,4	
2. Кислота сульфатна (масова частка 24%) у тому числі: моногідрат	1404,0	5850,0			
вода	4446,0				
РАЗОМ		8900,0	РАЗОМ		8900,0

Стадія фільтрації

Вихідні дані:

маса вологого осаду, що утвориться,
на 1000 кг вихідних ТВ
(усереднене значення, отримане за дослідними даними) 500 кг
вологість осаду 20% (мас)

Таблиця матеріального балансу стадії фільтрації

Прихід, кг			Витрата, кг		
1. Суспензія, у тому числі: розчинні сполуки титану (TiOSO ₄) сполуки титану, що не перейшли в розчин кислота й домішки (у т. ч. сполуки, що утворилися)	535,2 178,4 8186,4	8900,0	1. Фільтрат, у тому числі: розчинні сполуки титану (TiOSO ₄) Кислота й розчинні домішки 2. Осад, у тому числі: сполуки титану, що не перейшли в розчин вода домішки	535,2 7864,8 178,4 100,0 221,6	8400,0 500,0 8900,0
РАЗОМ		8900,0	РАЗОМ		8900,0

Стадія гідролізу

Вихідні дані:

- кількість амонія сульфату, що вводиться 111,5 кг;
- ступінь перетворення 97%.

Таблиця матеріального балансу стадії гідролізу

Прихід, кг			Витрата, кг		
1. Фільтрат, у тому числі: розчинні сполуки титану (TiOSO ₄) кислота й розчинні домішки	535,2 7864,8	8400,0	1 Суспензія, у тому числі: TiO ₂ кислота і розчинні домішки	259,57 89366,23	89625,8
2. Амоній сульфат		133,8			
3. Вода		81092,0			
РАЗОМ		89625,8	РАЗОМ		89625,8

З урахуванням втрат при проведенні процесу гідролізу, подальшому прокалюванні, сухому розмелі та при фасуванні готового продукту приймемо масу отриманого наповнювача 250 кг.

ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ЗАХОДІВ ЩОДО ПЕРЕРОБКИ ТВ ВИРОБНИЦТВА ТИТАН(IV) ОКСИДУ ПІГМЕНТНОГО

У роботі [158] запропонований методичний підхід по визначенню загального економічного й екологічного ефекту при переробці відходів. Економічний ефект полягає в забезпеченні галузі поворотними матеріалами та зменшенні шкоди на навколишнє середовище. Економічний ефект від утилізації твердих відходів виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотою технологією визначається за наступною формулою:

$$E_y = E_{заг.} + P_{вв} \quad (1)$$

де E_y – ефект від утилізації відходів, грн.;

$E_{заг.}$ – загальний економічний ефект від переробки ТВ, грн.;

$P_{вв}$ – відвернена шкода від розміщення ТВ, грн.

Розрахунок економічного ефекту отримання наповнювача титан(IV) оксиду з твердих відходів виробництва титан (IV) оксиду пігментного

1. Розрахунок потреби у сировині

1.1. Витрата сульфатної кислоти на 1 т ТВ:

на стадії розкладання – 2000 кг, концентрація сульфатної кислоти 88 %, у перерахунку на товарний продукт 95 % H_2SO_4 витрати кислоти складають 1852,63 кг;

на стадії вилуговування – 5850 кг, концентрація сульфатної кислоти 24 %, у перерахунку на товарний продукт 95 % H_2SO_4 витрати кислоти складають 1477,89 кг:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1852,63 + 1477,89 = 3330,52 \text{ кг/т.}$$

1.2. Витрати амоній сульфату на 1 тону ТВ:

на стадії розкладання – 50 кг;

на стадії гідролізу – 133,8 кг:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 50 + 133,8 = 183,8 \text{ кг/т.}$$

1.3. Витрати вапняного молока для нейтралізації кислих стоків за підрахунками складають 4,10 м³.

1.4. Витрати промислової води:

На стадії розкладання – 147,34 кг;

На стадії вилуговування – 4372,11 кг.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 147,34 + 4372,11 = 4519,45 \text{ кг/т.}$$

1.5. Витрати хімічно-очищеної води на стадії гідролізу за підрахунками складають 81092 кг.

2. Витрати на електроенергію

Початкові дані для розрахунку приймаємо відповідно до технологічного регламенту за існуючою технологією отримання титан(IV) оксиду на ПАТ «Сумихімпром», а також з урахуванням витрат відповідно до характеристик запропонованого заводського дослідного устаткування. Витрати на електроенергію для переробки 1 т ТВ за підрахунками складають 328 кВт.

3. Витрати на вартість устаткування та монтаж

Початкова вартість устаткування наведена в таблиці 1.

Таблиця 1 – Вартість устаткування

Устаткування	Ціна устаткування, грн.	30 % монтаж та транспортування, грн.	Вартість устаткування, грн.
Реактор розтину ТВ	750 000,00	225 000,00	975 000,00
Ємність підігріву теплоносія	25 000,00	7 500,00	32 500,00
Бак розширювальний	25 000,00	7 500,00	32 500,00
Насос відцентровий подачі теплоносія	80 000,00	24 000,00	104 000,00
Насос відцентровий подачі суспензії	100 000,00	30 000,00	130 000,00
Ємність для збирання «вторинних» ТВ	50 000,00	15 000,00	65 000,00
Всього			1 339 000,00

Амортизація устаткування тоді дорівнює:

$$0,15 \cdot 1\,339\,000,00 = 200\,850,00 \text{ грн./рік.}$$

При потужності переробки 4000 т/рік ТВ (кількість отриманого продукту складе 1000 т) амортизація устаткування на 1 т готового продукту дорівнює:

$$200\,850,00 / 1000 = 200,85 \text{ грн.}$$

З урахуванням амортизації при одержанні 1 т титан(IV) оксиду на підприємстві:

$$200,85 + 254,09 = 454,94 \text{ грн.}$$

4. Витрати на теплоносій

У якості теплоносія обрано поліметилсилоксанову рідину марки ПМС-5. За підрахунками витрати теплоносія при складанні калькуляції собівартості продукту складають 12,70 кг.

5. Калькуляція собівартості

Калькуляція собівартості 1 т продукту наведена в таблиці 2, за основу були взяті вартісні показники ПАТ «Сумхімпром».

Таблиця 2 – Калькуляція собівартості продукту

Найменування статей витрат	Од. вим.	На одиницю продукції (на 1 т)			На весь обсяг (7 500 т)	
		к-сть	ціна	сума	к-сть	сума
1. Сировина						
Сульфатна кислота	т	13,332	440,80	5872,34	99990,00	440042550,00
Амоній сульфат	т	0,735	880,00	646,80	5512,50	4851000,00
Вапняне молоко	м ³	16,400	291,13	4774,53	123000,00	5808990,00
Разом	грн.			11293,67		84702540,00
2. Енергоресурси						
Вода хім. очищена знесолена	м ³	324,368	6,17	2001,35	2432760,00	15010129,20
Вода промислова	м ³	18,078	1,18	21,33	135583,00	159990,30
Електроенергія	кВт	328,00	0,96	314,88	2460000,00	2361600,00
Газ природний	тут	0,335	4497,65	1506,71	2512,50	11300345,63
Теплоносій	кг	12,70	13,30	168,91	95250,00	1266825,00
Разом	грн.			4013,18		30098890,13
3. Прямі витрати на оплату праці						
Основна заробітна плата	грн.			170,26		1276950,00
Допоміжна заробітна плата	грн.			140,39		1052925,00
Відрахування на соц. страх.	грн.			117,96		884700,00
Разом	грн.			428,61		3214575,00
Амортизація	грн.			454,94		3412050,00
Всього собівартість виробництва	грн.			16190,40		121428055,13

6. Розрахунок очікуваного економічного ефекту від переробки ТВ

Виведемо необхідні розрахункові дані:

➤ Загальна кількість одержаного від переробки продукту $M_{\text{заг.}} = 7500$ т (з урахуванням, що для отримання 1 т готового продукту необхідно переробити 4 т ТВ).

➤ Вартість 1 т одержаного продукту ($C_{\text{пр.}}$):

$$C_{\text{пр.}} = CC_{\text{пр.}} \cdot K_{\text{пр.}} = 16190,40 \cdot 1,05 = 16999,92 \text{ грн.},$$

де $CC_{\text{пр.}}$ – собівартість одержаного при переробці ТВ продукту, грн./т;

$K_{\text{пр.}}$ – умовний коефіцієнт рівня прибутку для формування вартості отриманого продукту.

➤ Питомі капітальні витрати на 1 т одержуваного продукту ($KЗ_{\text{уд.}}$):

$$KЗ_{\text{уд.}} = \frac{BV}{M_{\text{заг.}}} = \frac{1399000,00}{7500,00} = 178,53 \text{ грн.}$$

Загальний економічний ефект від переробки всієї кількості ТВ з урахуванням капітальних витрат складе:

$$E_{\text{заг.}} = (C_{\text{пр.}} - CC_{\text{пр.}} - KЗ_{\text{уд.}}) \cdot 7500 = (16999,92 - 16190,40 - 178,53) \cdot 7500 = 4\,732\,425,00 \text{ грн.}$$

При продуктивності обладнання по переробці 4000 т ТВ в рік, період переробки всієї кількості буде дорівнювати:

$$30\,000 / 4000 = 7,5 \text{ років.}$$

Середньорічний економічний ефект $E_{\text{річ.}}$ складе:

$$E_{\text{річ.}} = 4\,732\,425,00 / 7,5 = 630\,990,00 \text{ грн./рік}$$

Строк окупності при даній продуктивності установки складе:

$$T = \frac{KЗ}{E_{\text{річ.}}} = \frac{1399000,00}{630990,00} = 2,1 \text{ роки.}$$

**7. Розрахунок екологічних збитків від забруднення земель ТВ
виробництва титан(IV) оксиду пігментного**

Показник	Позначення показника	Джерела одержання або розрахунок показника	Значення показника
1	2	3	4
Площа забрудненої ділянки, м ²	P_0	За актом з приводу забруднення земельних ресурсів та за матеріалами спеціальних досліджень	10000
Вид земельного угіддя	—		Шламонакопичувач
Глибина просочування забруднюючої речовини, м	G_n		-
Забруднююча речовина			Титановмісні відходи
Вага забруднюючої речовини, т	$B_{зр}$		30000
В тому числі: залишилося на поверхні, т			30000
Проникло в землю, т			-
Відносна щільність забруднюючої речовини, т/м ³	$\Pi_{зр}$	Результати досліджень	2,064
Об'єм забруднюючої речовини, м ³	$O_{зр}$	За актом з приводу забруднення земельних ресурсів, або $O_{зр} = B_{зр} / \Pi_{зр}$	14534,88
В тому числі: залишилося на поверхні, м ³			14534,88
проникло в землю			-
Площі агровиробничих груп ґрунтів земельної ділянки за шифрами, м ² а) 45г б) 53г	Π_{agr}	Із матеріалів грошової оцінки земель щодо конкретних власників (землекористувачів) за даними земельного кадастру районного відділу земельних ресурсів	6700
Бали бонітету агровиробничих груп ґрунтів земельної ділянки за шифрами а) 45г б) 53г	B_{agr}		3300
Бал бонітету 1 га сільськогосподарських угідь підприємства	B_y		47
Грошова оцінка 1 м ² сільськогосподарських угідь, грн.	G_y		65
Грошова оцінка агровиробничих груп ґрунтів земельної ділянки за шифрами а) 45г б) 53г	G_{agr}		42
Грошова оцінка земельної ділянки до забруднення, грн.	G_0		0,34
Розмірна одиниця для розрахунків коефіцієнту забрудненості землі, м	T_z		$G_{agr} = G_y \cdot B_{agr} / B_y$
Індекс поправки до витрат на ліквідацію забруднення	I_n	$\Sigma(\Pi_{agr} \cdot G_{agr})$	4295
		Постійна величина	0,2
		Довідкові дані	0,054

1	2	3	4
Коефіцієнт забрудненості землі (при $K_3 < 1$ він не враховується)	K_3	$K_3 = O_{зр}/(T_3 \cdot \Pi_\delta \cdot I_n)$	67,29
Коефіцієнт небезпечності	K_n	Довідкові дані	1
Показник шкали еколого-господарського значення земель	$Ш_{егз}$	Довідкові дані	1
Показник доцільності ліквідації наслідків забруднення	A	Постійна величина	0,5
Розмір відшкодування шкоди, грн.	$P_{вв}$	$P_{вв} = A \cdot \Gamma_\delta \cdot K_3 \cdot K_n \cdot Ш_{егз}$	144505,27 грн

Загальний економічний ефект складає:

$$E_y = 4\,732\,425,00 + 144\,505,27 = 4\,876\,930,27 \text{ грн.}$$

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ІІІ СумДУ



В. Л. Акуленко

«21» січня 20 14 р.

АКТ

**впровадження результатів виконання НДР
«Утилізація шламів виробництва титанооксидних пігментів як засіб
зниження техногенного навантаження на довкілля»
у навчальний процес**

Комісія у складі:

1. Заступник директора з науково-педагогічної роботи, кандидат технічних наук Проценко О.М.
2. Заступник директора з наукової роботи, доцент, кандидат технічних наук Пепеляєв І.О.;
3. Кандидат технічних наук Павленко О.В.

встановила, що результатом НДР «Утилізація шламів виробництва титанооксидних пігментів як засіб зниження техногенного навантаження на довкілля», науковий керівник доцент, кандидат технічних наук Мараховська О.Ю., було впровадження у навчальний процес наступного:

1. При виконанні курсових робіт з дисципліни «Аналітична хімія» введено тематику курсової роботи «Визначення масової концентрації титан (IV) оксиду TiO_2 у технологічних розчинах», «Визначення масової концентрації феруму (II) та феруму (III) у технологічних розчинах з використанням розроблювальних аналітичних методик.

2. При виконанні дипломних робіт введено тематику науково-дослідної дипломної роботи «Дослідження процесу отримання будівельних матеріалів з відходів виробництва діоксиду титану» за розроблювальною методикою.

_____ О. М. Проценко

_____ І. О. Пепеляєв

_____ О. В. Павленко