

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Круглова Наталія Олександрівна

УДК 661.882/221

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

21. 06. 01 – екологічна безпека

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Суми – 2014

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фундаментальних і загальнонаукових дисциплін Шосткинського інституту Сумського державного університету Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник – кандидат технічних наук, доцент
Мараховська Олександра Юріївна,
державний науково-дослідний інститут хімічних
продуктів, м. Шостка,
інженер технологічної лабораторії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Дмитриков Валерій Павлович,
Полтавська державна аграрна академія
Міністерства аграрної політики і продовольства України,
професор кафедри машини та обладнання
агропромислового виробництва

кандидат технічних наук, доцент
Бахарєв Володимир Сергійович,
Кременчуцький національний університет
імені Михайла Остроградського
Міністерства освіти і науки України,
доцент кафедри екологічної безпеки та організації
природокористування

Захист відбудеться «28» листопада 2014 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 55.051.04 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корп. Ц, ауд. 204.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розісланий «___» жовтня 2014 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради



Гурець Л. Л.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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. 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.

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 Межиричного, 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 тонну 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 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.

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-160М 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, наведений у списку праць за темою дисертації.

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовану її мету та завдання, представлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі наведений огляд літератури за темою дисертації, в якому проаналізовано критичний аналіз сучасного стану екологічної проблеми накопичення та переробки твердих відходів, зокрема титановмісних.

На теперішній час в Україні спостерігається збіднення родовищ, з яких добувають титан(IV) оксид, та значне накопичення титановмісних відходів (ТВ), які утворюються у результаті переробки природної сировини. Аналіз літературних джерел показав, що титановмісна сировина (природна або техногенного походження) зі значним вмістом основного компонента TiO_2 до 35-42 % може бути класифікована як вторинна мінеральна сировина. Враховуючи специфічний склад відходів, жоден з відомих підходів переробки та утилізації не може бути застосованим з економічною ефективністю. Раціональними слід визнати рідкофазне розкладання шламів з використанням сульфатної кислоти.

Враховуючи значне накопичення відходів, розв'язання проблеми утилізації ТВ сульфатнокислотного виробництва титан(IV) оксиду пігментного можна вважати важливою науково-практичною задачею, розв'язання якої дозволить вирішити як

екологічну проблему їх накопичення, так і отримати економічний ефект за рахунок переробки вторинної мінеральної сировини.

У другому розділі визначено об'єкти дослідження – ґрунтові екосистеми та тверді відходи виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією, а саме ТВ підприємств ПАТ «Суміхімпром» та ПрАТ «Крим ТИТАН».

У розділі наведено опис приладів та методів дослідження 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, показано зміну вологовмісту відходів при зберіганні.

У розділі наведено лабораторні установки проведення експериментальних досліджень по закисленості ґрунтів розчином сульфатної кислоти та процесів для сульфатнокислотного вилучення у розчин титан(IV) оксиду з ТВ.

У третьому розділі наведено експериментальні дослідження та побудовано математичну модель техногенного забруднення ґрунтових екосистем кислими розчинами, що можуть утворитися при розчиненні деякої маси сульфатної кислоти, що міститься у ТВ.

Переміщення солей сульфатної кислоти у ґрунтових екосистемах описано наступним рівнянням:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1)$$

де v – швидкість руху, м/с;
 x – вертикальна координата;
 D – коефіцієнт дифузії, м²/с.

При цьому в рівнянні (1) у явному вигляді не враховується вологовміст поруватого 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 знаходження розв'язку рівняння (1), доповнимо його крайовими та початковими умовами, коли концентраційне поле нестационарне, і крайовими, якщо воно стаціонарне. Граничні умови показують, якою є ситуація на межі 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 (1) без конвективного члену. Тоді рівняння (1) матиме наступний вигляд:

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

Знайдений розв'язок рівняння (2) з заданими наступними крайовими умовами:

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 розв'язок рівняння матиме вигляд

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

де ξ – відстань від нульового рівня, м;
 τ – безрозмірна змінна (масштабований час).

За отриманими лабораторними даними, початкова гідролітична кислотність, яка надходить до ґрунтового середовища, складає $c_1 = 1,68$ з-екв., коефіцієнт дифузії $D = 1,51 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$, а початкову концентрацію в ґрунті прийmemo $c_0 = 0$. Використовуючи пакет Mathematica 8, отримаємо розв'язок рівняння (1) без конвективного члену:

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

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

Результати досліджень розв'язання рівняння (4), що отримані в системі Mathematica 8, представлені на рис. 1.

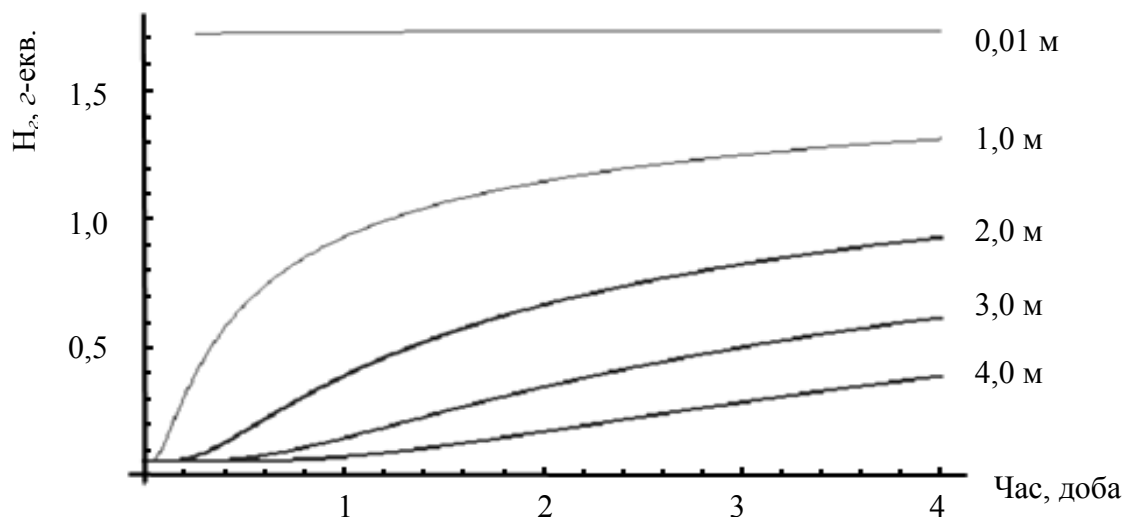


Рисунок 1 – Розподіл гідролітичної кислотності вглиб ґрунту

Далі знаходили розв'язок рівняння (1) з урахуванням конвективного члену. Розв'язок рівняння матиме наступний вигляд

$$C(x, t) = \int_0^{\infty} c_0 G(x, \xi, t) d\xi + D \int_0^t c_1 \Lambda(x, t - \tau) d\tau, \quad (5)$$

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;

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

Враховуючи, що $c_0 = 0$ запишемо аналітичний розв'язок рівняння (1):

$$C(x, t) = D \int_0^t c_1 \Lambda(x, t - \tau) d\tau. \quad (6)$$

Результати досліджень розв'язання рівняння (1), що отримані в системі Mathematica 8, представлені на рис. 2.

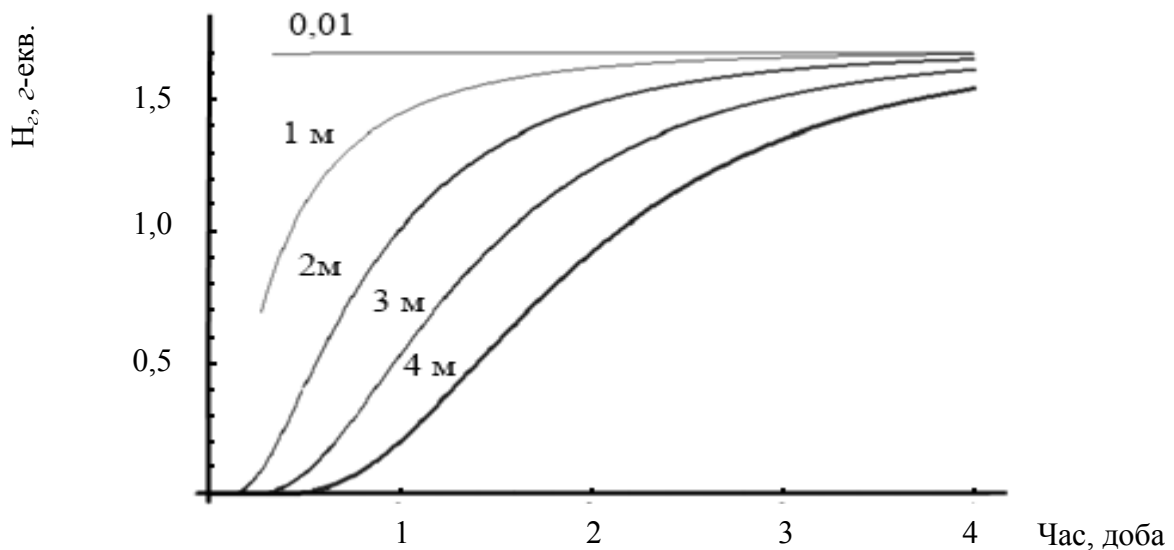


Рисунок 2 – Розподіл гідролітичної кислотності вглиб ґрунту

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 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).

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_2, h) обсягу отриманих лабораторних даних.

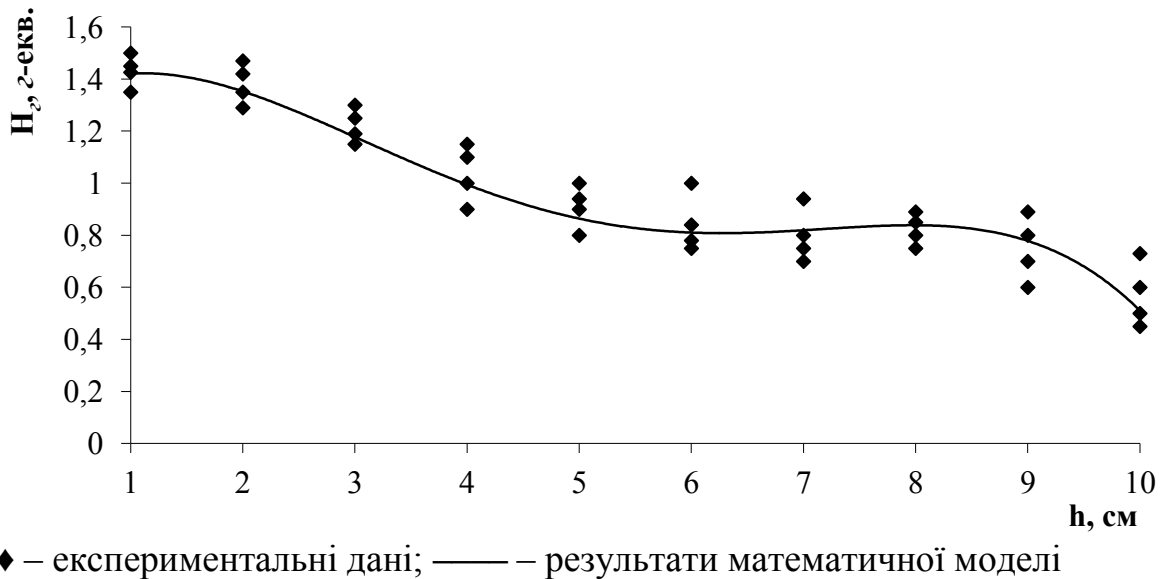


Рисунок 3 – Залежність розподілу гідролітичної кислотності від глибини ґрунту (коефіцієнт кореляції – 0,89)

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 спостерігається кореляційний зв'язок. Коефіцієнт кореляції склав 0,89.

У четвертому розділі наведено результати дослідження з вивчення хімічного складу накопичених за тривалий час у шламонакопичувачі ПАТ «Сумхімпром» ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією. На підставі комплексного вивчення складу ТВ хімічними, атомно-емісійним, рентгенофазовим та диференціально-термічним методами аналізу встановлений його склад (рис. 4). Основними компонентами ТВ є титан(IV) оксид, оксиди феруму(III) та феруму(II), пісок та оксид сульфуру.

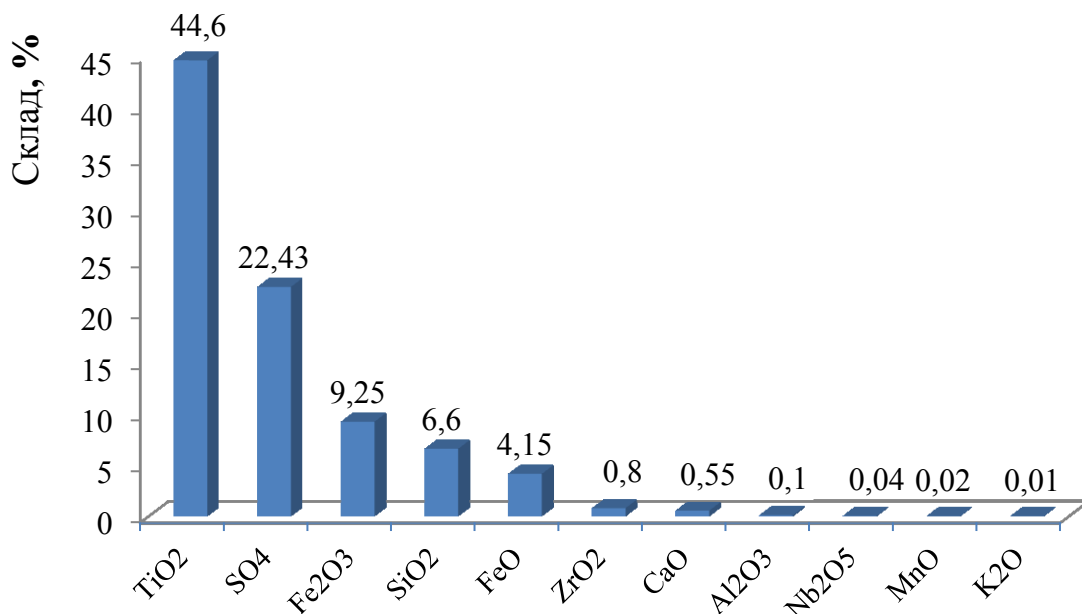


Рисунок 4 – Гістограма складу ТВ

Вміст титану (у перерахунку на оксид) складає близько 45,0 %, а значить ТВ перспективні як вторинні ресурси для виробництва титан(IV) оксиду. Результати розробки маловідходної технології переробки ТВ дозволяє знизити техногенне навантаження на ґрунти, зберегти флору та фауну навколишнього середовища. Для переробки титановмісної сировини доцільно застосовувати рідкофазну взаємодію ТВ з сульфатною кислотою з подальшим переведенням у розчинний стан сполук ТВ та вилучення титан(IV) оксиду з отриманих розчинів.

Зважаючи на те, що склад ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного схожий значною мірою по компонентному складу на склад ільменіту, вилучення можна проводити за сульфатнокислотною технологією з використанням обладнання на підприємствах ВАТ «Сумхімпром» та ПрАТ «Кримський ТИТАН».

Для проведення досліджень обраний сульфатнокислотний спосіб переробки твердих відходів, який проводили на лабораторному устаткуванні, яке дозволило змодельювати технологічний процес.

З літературних джерел відомо, що використання у якості модифікаторів амонію сульфату та феруму(II) сульфата семиводневого, може значно збільшити ступінь вилучення сполук титану у розчин. Процес розкладання відходів проводили за температури 463 ± 5 К у режимі постійного перемішування протягом 1 год., а вилуговування проводили при перемішуванні протягом 6 год. за температури 338 ± 5 К. За результатами встановлено, що найвищий ступінь вилучення вдається досягти при введенні 5 % амонія сульфату.

З метою підвищення економічності процесу розкладання ТВ досліджували вплив концентрації сульфатної кислоти на процес вилучення сполук титану в розчин. Результати представлені на рис. 8.

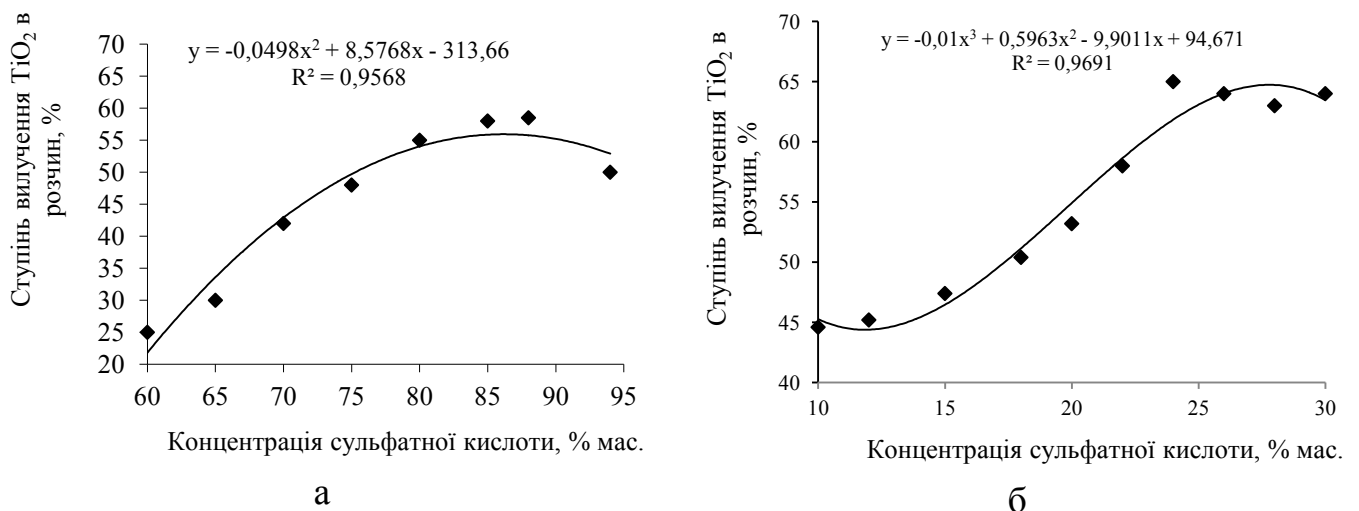


Рисунок 5 – Вплив сульфатної кислоти на ступінь вилучення сполук титану: а – в процесі розкладання ТВ; б – в процесі вилуговування

Результати експериментів свідчать про те, що процес розкладання є чутливим до концентрації кислоти. Найбільша ступінь вилучення досягнута при концентрації сульфатної кислоти $88,0 \pm 1,0$ % (рис. 5а). При проведенні процесу вилуговування слід застосовувати сульфатну кислоту з концентрацією $24,0 \pm 1,0$ % (рис. 5б), а для проведення процесу вилуговування в заводських умовах – гідролізну сульфатну кислоту.

Далі проводили дослідження з вивчення впливу температури та кінетики протікання на процес розкладання ТВ. Результати представлені на рис. 6 та рис. 7.

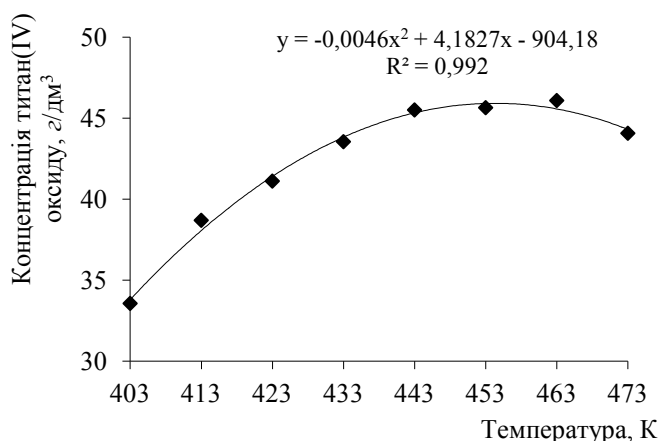


Рисунок 6 – Вплив температури процесу розкладання на концентрацію титан(IV) оксиду в розчині

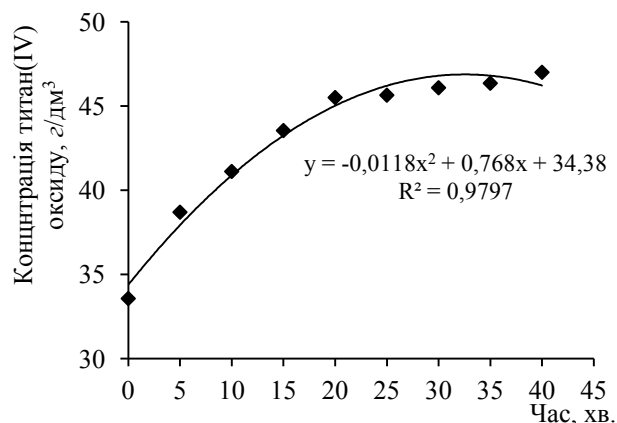


Рисунок 7 – Вплив часу протікання процесу розкладання на зміну концентрації титан(IV) оксиду в розчині

Результати свідчать, що за температури 458 ± 5 К вдається досягти найбільшої концентрації титан(IV) оксиду в розчині з ТВ, а час, необхідний для проведення процесу складає 20-25 хв.

При виробництві титан(IV) оксиду пігментного після операцій розкладання та вилуговування ільменітових концентратів отримані розчини титан оксосульфату переводять у титан(IV) оксид за допомогою гідролізу.

Добавка амоній сульфату може впливати на повноту вилучення титан(IV) оксиду з розчинів титан оксосульфату. Дослідження проводили за температур 333-363 К з різним співвідношенням амоній сульфату до титан(IV) оксиду в розчині. Результати представлені на рис. 8-10. Експериментальні дані свідчать, що вміст колоїдного титану за температури 363 К у всіх експериментах становить до 100 %, тоді як за температури 333 К – від 30,0 до 45,0 %, тобто процес гідролізу пройшов частково.

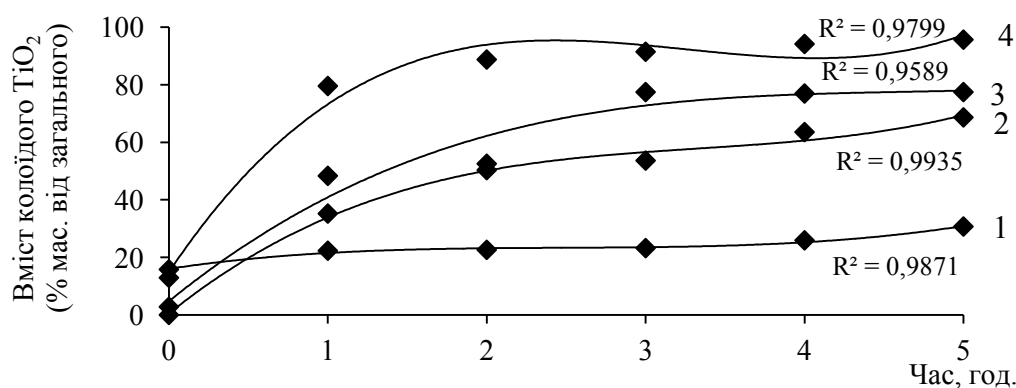


Рисунок 8 – Зміна вмісту колоїдного титану від часу без додавання амонія сульфату за різних температур:

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

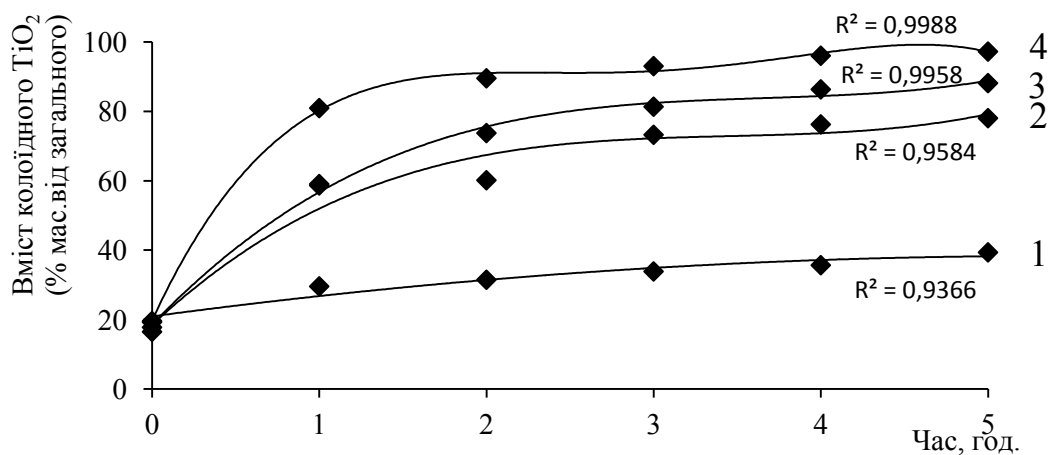


Рисунок 9 – Зміна вмісту колоїдного титану від часу з додаванням амоній сульфату за співвідношення $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ (в розчині) 1:2 за різних температур: 1 – 333 К; 2 – 343 К; 3 – 353 К; 4 – 363 К

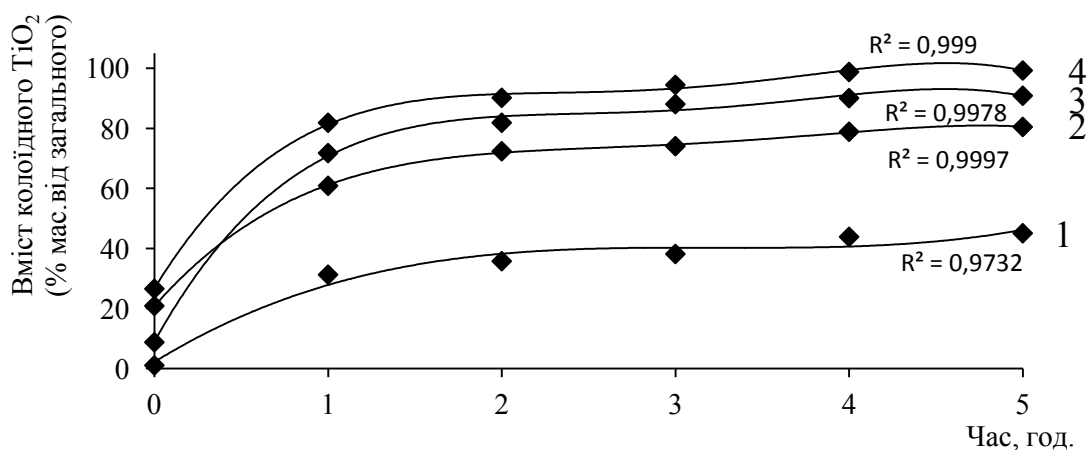


Рисунок 10 – Зміна вмісту колоїдного титану від часу з додаванням амоній сульфату за співвідношення $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ (в розчині) 2:1 за різних температур: 1 – 333 К; 2 – 343 К; 3 – 353 К; 4 – 363 К

На підставі отриманих експериментальних даних розрахували енергію активації процесу гідролізу (результати представлені в табл. 1). Дані табл. 1 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.

Таблиця 1 – 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

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%; Fe_2O_3 – 6%; Cr_2O_3 – 0,9%; Mn_2O_3 – 0,9%; K_2O – 0,5%, CaO – 0,3 %. Зразок продукту проаналізований за допомогою атомно-емісійного аналізу, який проводився на ПАТ «Сумхімпром». Результати досліджень представлені в табл. 2.

Таблиця 2 – 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_2O_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. Дані табл. 2 свідчать про досить незначний вміст важких металів. Отриманий продукт може бути розглянутий як наповнювач та використаний для очищення та отримання товарної продукції більш високої якості. Позитивним моментом є також високий вміст TiO_2 , що відповідає рутильній модифікації.

Результати дослідження реакційної здатності ТВ у сульфатнокислотному середовищі показують, що технологія комплексної переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного з подальшим його отриманням є теоретично обґрунтованою і практично здійсненою.

Переробку ТВ пропонуємо проводити на заводській дослідній установці. Технологічна схема переробки ТВ представлена на рис. 11.

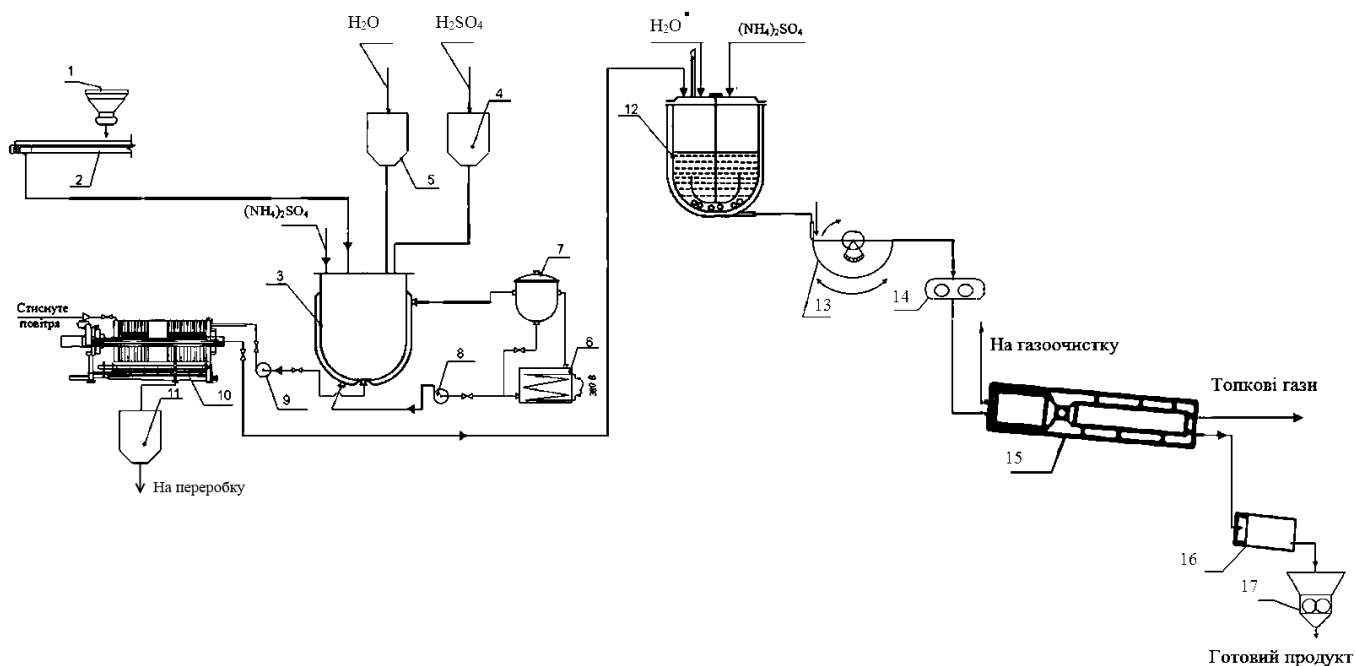


Рисунок 11 – Технологічна схема переробки ТВ: 1 – бункер відпрацьованих ТВ; 2 – конвеєр стрічковий; 3 – реактор розкладу ТВ; 4 – мірник концентрованої сульфатної кислоти; 5 – мірник води; 6 – ємність підігріву теплоносія; 7 – бак розширювальний; 8 – насос відцентровий подачі теплоносія; 9 – насос відцентровий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

Переробка ТВ полягає в його розкладанні $88,0 \pm 1,0\%$ сульфатною кислотою за високої температури у присутності реагенту – амоній сульфату, що інтенсифікує процес, наступному вилуговуванні отриманої реакційної маси сульфатною кислотою концентрації $24,0 \pm 1,0\%$ 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.

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

У п'ятому розділі містяться результати дослідження складу вторинних ТВ після переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного. За результатами аналізу встановлено, що основними елементами «вторинних» ТВ є оксиди титану, феруму, сульфуру, а вміст інших металів є незначним. За результатами досліджень було доведено можливість використання «вторинних» ТВ.

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

Для отримання керамічних зразків працювали з глиною Верхнесироватського родовища, яка використовується для виробництва будівельної кераміки ВАТ «Керамея», м. Суми.

Нейтралізація вільної сульфатної кислоти, що міститься у «вторинних» ТВ, проводилася реагентним способом. Для нейтралізації використовували лужні відходи, зокрема золу теплоелектростанції м. Суми, у співвідношенні вторинні ТВ:зола 1:1-1:2. Нейтралізацію проводили у водній суспензії.

Випал лабораторних зразків проводився в електричній печі за температури 1223-1273 К і 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 (охолодження) 24 год.

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

Керамічні вироби досліджували за такими основними показниками, як щільність, водопоглинання та міцність при стисканні. Результати досліджень випробувань будівельної кераміки зі складених мас на міцність при стисканні представлені на рис. 12 та рис. 13, а зовнішній вигляд отриманих зразків зображено на рис. 14. У якості порівняння проведені дослідження з використанням у якості домішки до глинистої сировини піску.

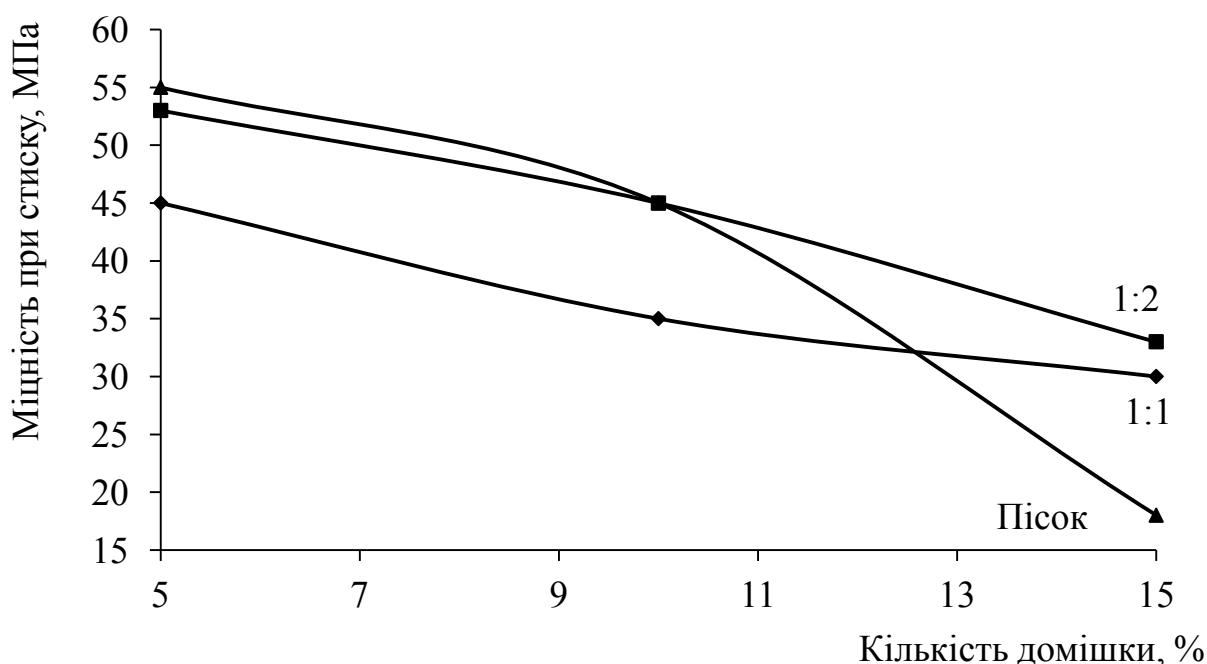


Рисунок 12 – Залежність міцності при стиску від кількості домішки за температури 1223 К

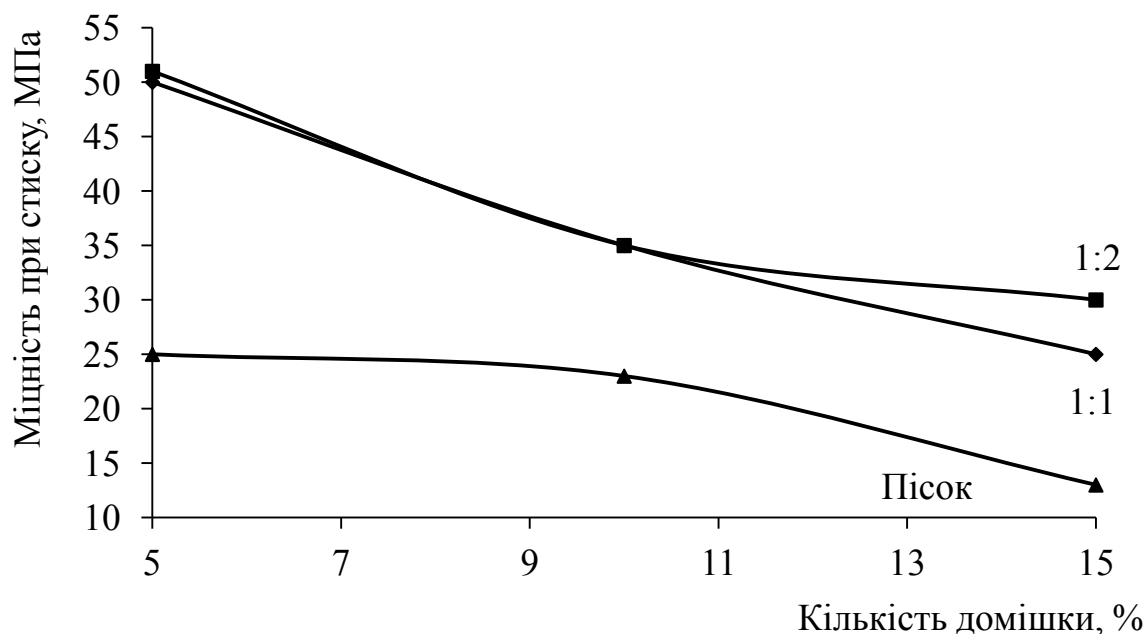


Рисунок 13 – Залежність міцності при стиску від кількості домішки за температури 1273 К

Як видно з рис. 12 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. 13 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.

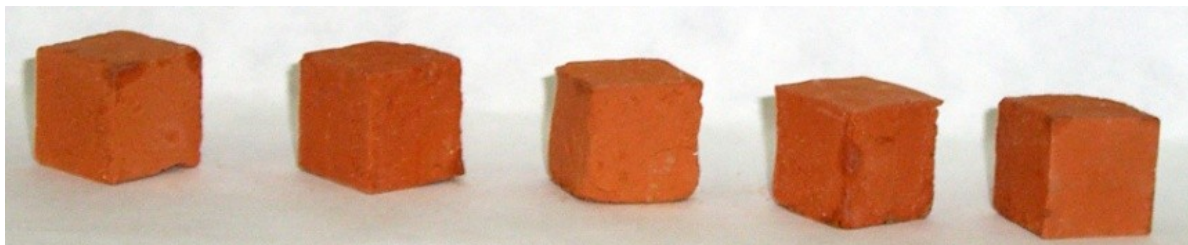


Рисунок 14 – Зовнішній вигляд зразків сформованих зразків (розмір 2x2x2 см)

Випробування виробів 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. Цегла не містить у складі радіоактивних елементів та важких металів.

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 «Суміхімпром» 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 $(NH_4)_2SO_4:TiO_2$ 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 сульфатнокислотною 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 сульфатнокислотною 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 ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.

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

2. 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.

Здобувачем досліджено вплив реагентів, які можуть сприяти розкладанню рутильної модифікації титан діоксиду та подвійної сульфатнокислотної солі титану(IV) та феруму(III) та визначено ентальпія реакцій, енергія активації та порядок реакції.

3. 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.

Здобувачем досліджено фізичні та хімічні характеристики вторинного шламу виробництва титан діоксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією та показано можливість використання первинного, вторинного шламу та їх суміші у виробництві будівельної кераміки.

4. 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.

Здобувачем досліджено та встановлено закономірності процесу гідролізу розчинів титан оксосульфату, отриманих зі шламів виробництва титан діоксиду пігментного, розраховано константи швидкості та енергія активації (по стадійно).

5. 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.

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

6. Круглова Н. А. Изучение твердофазных процессов при взаимодействии рутила с некоторыми реагентами / Н. А. Круглова / Збірник тез доповідей І Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 2008 р. – К.: КПУУ КП, 2008. – С. 47.

Здобувачем досліджено активність деяких реагентів, які сприяють переведенню рутила у розчинний стан та розраховані термодинамічні характеристики реакції взаємодії компонентів у твердій фазі.

7. Круглова Н. А. Перспективы использования вторичных материальных ресурсов / Н. А. Круглова, О. О. Гурченко, О. Ю. Мараховская // Екологія. Людина. Суспільство: збірник тез доповідей XI Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, 2008 р. – К.: НТУУ КП, 2008. – С. 162.

Здобувачем визначено склад деяких відходів підприємства ПАТ «Сумхімпром» і дана оцінка подальшого використання вторинних матеріальних ресурсів.

8. Круглова Н. О. Аналіз можливості розкладання важкорозчинних сполук титану / Н. О. Круглова, О. В. Павленко, О. Ю. Мараховська // Титан-2008: производство и применение: сборник тезисов докладов Первой научно-технической конференции молодых ученых и специалистов, Запорожье, 2008 г. – Запорожье: ЗНТУ, 2008. – С. 34-35.

Здобувачем досліджено можливість розкладання важкорозчинних сполук титану з використанням реагентів.

9. Круглова Н. О. Дослідження гідролізу розчинів титан оксосульфату, отриманих зі шламів / Н. О. Круглова, О. В. Павленко, О. Ю. Мараховська // Збірник тез доповідей II Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 2009 р. – К.: КПУУ КП, 2009. – С. 27.

Здобувачем досліджено процес гідролізу розчинів титан оксосульфату, отриманих зі шламів виробництва.

10. Круглова Н. О. Застосування шламів виробництва титан діоксиду для отримання продукції будівництва / Н. О. Круглова, Г. О. Єфименко, Г. В. Платоненко, О. В. Павленко, О. Ю. Мараховська // Екологія. Людина. Суспільство: збірник тез доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, 2009 р. – К.: НТУУ КП, 2009. – С. 98.

Здобувачем визначено можливості використання шламів з кислою реакцією середовища у виробництві будівельної кераміки.

11. Мараховська О. Ю. Застосування шламів виробництва титан діоксиду для отримання будівельних матеріалів / О. Ю. Мараховська, О. В. Павленко, Н. О. Круглова, Г. В. Платоненко // Сучасні технології в промисловому виробництві: матеріали Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції, частина III, Суми, 2010 р. – Суми: СумДУ, 2010. – С. 152-153.

Здобувачем показано можливість використання шламів виробництва титан діоксиду для отримання будівельних матеріалів.

12. Круглова Н. О. Шляхи підвищення ступеню вилучення титан діоксиду на стадії гідролізу титан оксосульфату, отриманого з кислих шламів / Н. О. Круглова, Г. В. Платоненко, О. В. Павленко, О. Ю. Мараховська // Екологія. Людина. Суспільство: збірник тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, 2010 р. – К.: НТУУ КПІ, 2010. – С. 178-179.

Здобувачем досліджено, що додавання сульфату амонія при проведенні процесу гідролізу розчинів титан оксосульфату, отриманих зі шламів, збільшує ступінь вилучення титан діоксиду з отриманих розчинів.

13. Мараховська О. Ю. Вивчення впливу амоній сульфату на процес гідролізу розчинів титан оксосульфату, отриманих зі шламів / О. Ю. Мараховська, О. В. Павленко, Н. О. Круглова // Стратегія качества в промышленности и образовании: VI Международная конференция, 4 – 11 июня 2010 : Материалы. В 4-х томах. Том 1(2). – Днепропетровск-Варна, 2010. – С. 263-264.

Здобувачем досліджено гідроліз розчинів титан оксосульфату, отриманих зі шламів, з додаванням амонія сульфату.

14. Мараховська О. Ю. Можливий вплив кислих відходів виробництва титан (IV) оксиду пігментного на ґрунти / О. Ю. Мараховська, Н. О. Круглова // Хімічна технологія: наука і виробництво: збірник тез доповідей I Всеукраїнської науково-технічної конференції, Шостка, 2011 р. – Суми: СумДУ, 2011. – С.43.

Здобувачем наведені можливі наслідки забруднення ґрунтових екосистем відходами виробництва титан (IV) оксиду.

15. Круглова Н. О. Моделювання процесу щодо негативного впливу відходів виробництва титан (IV) оксиду на ґрунти / Н. О. Круглова // Титан-2012: виробництво і застосування: збірка тез доповідей III науково-технічної конференції, Запоріжжя, 2012 р. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2012. – С. 123.

Здобувачем показано можливі наслідки забруднення ґрунтових екосистем відходами виробництва.

16. Круглова Н. О. Знешкодження кислих промислових відходів з використанням золи ТЕЦ / Н. О. Круглова, О. Ю. Мараховська // Хімічна технологія: наука і виробництво: збірник тез доповідей I Міжнародної науково-технічної конференції, Шостка, 2012 р. – Суми: СумДУ, 2012. – С. 48.

Здобувачем досліджено процес нейтралізації кислих твердих відходів сульфатнокислотного виробництва титан (IV) оксиду з використанням техногенних відходів.

17. Пат. 64790 Україна, МПК С04В 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. – № у 2011 01670; дата подання заявки 14.02.2011; дата публікації 25.11.2011. Бюл. № 22.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі у аналізі результатів, оформленні заявки на корисну модель.

18. Пат. 67469 Україна, МПК В09В 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. – № у 2011 08465; дата подання заявки 06.07.2011; дата публікації 27.02.2012, Бюл. № 4.

Особистий внесок здобувача полягає в участі аналізі та обґрунтуванні результатів, оформленні заявки на корисну модель.

19. Пат. 71114 Україна, МПК В28С 5/00 С04В 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. – № у 2011 12125; дата подання заявки 17.10.2011; дата публікації 10.07.2012, Бюл. № 13.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі в обґрунтуванні результатів, оформленні заявки на корисну модель.

АНОТАЦІЯ

Круглова Н. О. Утилізація шламів виробництва титанооксидних пігментів як засіб зниження техногенного навантаження на довкілля. – Рукопис.

Дисертація на здобуття ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Сумський державний університет Міністерства освіти і науки України, Суми, 2014.

Дисертаційна робота присвячена зниженню техногенного навантаження від зберігання ТВ у шламонакопичувачі шляхом розроблення комплексної технології їх переробки з отриманням корисних продуктів.

Проведено системні дослідження з вивчення хімічного складу накопичених за тривалий час у шламонакопичувачі твердих відходів виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотою технологією.

Досліджено процес переробки ТВ за сульфатнокислотою технологією. За цим методом експериментально досліджено технологічні режими вилучення титан(IV) оксиду. Проведення процесу гідролізу з додаванням в якості реагента-модифікатора

амонія сульфату за температури 363 К дозволяє отримати концентрат титан(IV) оксиду із вмістом 96,7 % рутилу з масовою часткою TiO_2 94,6 %.

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

Ключові слова: титановмісні відходи (ТВ), титанооксидні пігменти, техногенне навантаження, сульфатнокислотна технологія, утилізація шламів, процес переробки.

АННОТАЦІЯ

Круглова Н. А. Утилизация шламов производства титанооксидных пигментов как средство снижения техногенной нагрузки на окружающую среду. – Рукопись.

Диссертация на соискание степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – Экологическая безопасность. –Сумской государственной университет Министерства образования и науки Украины, Сумы, 2014 .

Диссертационная работа посвящена снижению техногенной нагрузки при хранении титаносодержащих отходов (ТО) в шламонакопителе путем разработки комплексной технологии их переработки с получением полезных продуктов.

Проведены системные исследования по изучению химического состава накопленных за длительное время в шламонакопителе твердых отходов производства титан(IV) оксида пигментного по сернокислотной технологии. На основании комплексного изучения состава отходов химическими, атомно-эмиссионным, рентгенофазовым и дифференциально-термическим методами анализа установлен его состав. Основными компонентами являются TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 и H_2SO_4 .

Исследован процесс переработки ТО по сернокислотной технологии. По этому методу экспериментально исследованы технологические режимы извлечения титан(IV) оксида, а именно: влияние реагентов-модификаторов, концентрации серной кислоты, температуры, времени протекания, режима перемешивания. По результатам исследований выбраны следующие оптимальные технологические режимы: количество добавки аммоний сульфата – 5% к массе ТВ; температура разложения - 458 ± 2 К, температура выщелачивания – 338 ± 2 К; разложению – 30 мин., время выщелачивания – 6 ч. По указанным технологическими режимами можно достичь степень извлечения титан(IV) оксида в раствор до 55-60%. Последующее извлечение титан(IV) оксида из полученных растворов проводили с помощью процесса гидролиза. Проведение процесса гидролиза с добавлением в качестве реагента-модификатора аммония сульфата при температуре 363 К позволяет получить концентрат титан(IV) оксида с содержанием 96,7 %. Содержание тяжелых металлов в продукте не превышает норм.

Предложены технологические основы обезвреживания остаточной серной кислоты, которая содержится во «вторичных» ТО, предусматривающие предварительную термическую их обработку или химическую нейтралізацію с

использованием в качестве щелочного реагента золы теплоэлектростанции. Образованные при этом кристаллические соединения при получении керамических изделий спекаются, конденсированные вредные вещества полностью иммобилизуются.

Предложено использовать «вторичные» ТО, обезврежены от содержания серной кислоты, в качестве примеси в количестве от 5 до 10% в состав шихты в производстве строительной керамики. При выборе оптимальных режимов по изготовлению керамических изделий с добавлением в качестве примеси к шихте указанных отходов были проведены исследования их свойств. Предложенные методы переработки «вторичных» ТО дают возможность получения керамической продукции (кирпича) с использованием обезвреженных от остаточной серной кислоты «вторичных» ТО как способ утилизации. Разработанные методы почти идентичны по технологическим параметрам и могут быть реализованы на типовом оборудовании для промышленности керамических строительных материалов. Получаемый кирпич соответствует требованиям ДСТУ 530-95 и ДСТУ 7484-78 «Кирпич и камни керамические лицевые». Марки кирпича – 75, 100, 125 и 150.

Ключевые слова: титаносодержащие отходы (ТО), титанооксидные пигменты, техногенная нагрузка, сернокислотная технология, утилизация шламов, процесс переработки.

ABSTRACT

Kruglova N. A. Slurry reuse of production of titanium oxide pigments as a means of reducing the anthropogenic impact on the environment. – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of technical sciences, specialty 21.06.01 – Environmental safety. – Sumy State University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2014 .

The thesis is devoted to the reduction of anthropogenic impact on the storage TW into slurry reservoir through the development of complex technology of their processing to yield useful products.

A systematic study on the chemical composition of accumulated solid waste production of titanium(IV) oxide pigment on sulfuric technology over a long period of time in slurry reservoir has been done.

The process for recycling TW on sulfuric technology has been investigated. Technological modes of extraction of titanium(IV) oxide have been investigated according to this method experimentally. Conducting the hydrolysis process with the addition of a reactant modifier of ammonium sulfate at a temperature 363 K allows to obtain a concentrate of titanium(IV) oxide with a rutile content of 96,7 %.

The technological basis of neutralization of residual sulfuric acid has been proposed, which is contained in the «secondary» TW providing prebaked TW or chemical neutralization to form crystalline compounds, the preparation of sintered ceramic products, condensed harmful substances are completely immobilized.

Keywords: Ti-containing waste (TW), titanium oxide pigments, anthropogenic impact, sulfuric acid technology, slurry reuse, the process for recycling.

Підписано до друку 15.10.2014 р. Формат 60x90/16.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.
Тираж 100 прим. Зам. № 3609. Ціна договірна.

Віддруковано ТОВ «Шосткинська міська друкарня».
41100, м. Шостка, вул. К. Маркса, 69.