

УДК 543.393:543.544.943.3
КП
№ держреєстрації №0108U000669
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
40007, м. Суми, Римського-Корсакова, 2
тел . (05442)33-00-24

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор СумДУ
з наукової роботи
_____ А.М.Чорноус
2009.12.25.

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ УТИЛІЗАЦІЇ ШЛАМОВИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ПІГМЕНТНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ (заключний)

Начальник НДЧ
кандидат технічних наук, доцент

_____ В.А.Осіпов
2009.12.25

Керівник НДР
Завідувач кафедри хімічної технології
високомолекулярних сполук
доктор техн. наук, ст. наук. співробітник

_____ В.К. Лукашов
2009.12.21

2009

Рукопис закінчено 20 грудня 2009 р.
Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ,
протокол від « 24 » грудня № 6

СПИСОК АВТОРІВ

Відповідальний виконавець
в.о. зав. кафедри фундамен-
тальних і загальнонаукових
дисциплін, зав. лабораторі-
єю «Пігмент»

канд. техн. наук, доцент

О. Мараховська
(реферат, вступ, виснов-
ки, рекомендації,
розд.1-8)

Викладач кафедри фунда-
ментальних і загальнонау-
кових дисциплін

канд. техн. наук.

О. Павленко
(розд.1,2,6-8)

Завідувач лабораторією ка-
федри ФЗНД

Т.Козинець
(розд.5-8)

Доцент кафедри ХТВМС

канд. хім. наук

Т.Мороз
(розд.5,6)

Старший викладач кафедри
ПОХВ

канд. техн. наук

О.Проценко
(розд.5,6)

Провідний фахівець кафед-
ри фундаментальних і загал-
ьнонаукових дисциплін

М.Закотей
(розд.1,2,5-8)

Аспірант

Н.Круглова
(розд.6-8)

Аспірант

Т.Старикова
(розд.5,6)

Студентка гр. ХТ 81Ш

К.Приходько
(розд.8)

Студентка гр. ХТ 81Ш

О.Шматок
(розд.8)

Студент гр. ХТ 81Ш

М.Маковець
(розд.8)

Студентка гр. ХТ 71Ш

В.Остапчук
(розд. 1)

Студент гр. ХТ 71Ш

І.Школьний
(розд.8)

Студент гр. ХТ 61Ш

Я.Вазієв
(розд.8)

Студентка гр. ХТ 61Ш

Ю.Єськова
(розд. 1)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 97с., 26 табл., 27 рис.; 42 джерела.

Об'єкт дослідження – технологія виробництва титан діоксиду пігментного.

Мета роботи – розробка хіміко-технологічних основ утилізації шламових відходів виробництва пігментного титан діоксиду.

Методи дослідження – визначення складу шламових відходів рентгенофлуоресцентним, атомно-емісійним, хімічним аналізами. Експериментальне визначення хіміко-технологічних основ утилізації шламових відходів твердофазним шляхом за допомогою диференціально-термічного методу аналізу та визначення параметрів технологічного процесу утилізації рідкофазним шляхом на основі проведення серії експериментів на модельній лабораторній установці.

Досліджені два підходи до утилізації: твердофазний та рідкофазний з використанням додаткових реагентів. Розроблена технологічна модель рідкофазної переробки шламу дозволяє вилучати зі шламів до 65-68% титан діоксиду. Вторинні шлами після переробки є переважно сумішшю оксидів титану та силіцію. Запропонований підхід для утилізації вторинних шламів, що передбачає їх застосування для розробки будівельних сумішей.

Результати НДР можуть бути використані у виробництвах, в яких реалізована сульфатнокислотна технологія виробництва титан діоксиду пігментного для зменшення твердих кислих відходів та заощадження природної сировини.

Прогнозні припущення щодо розвитку об'єкта дослідження – розробка додаткової технологічної лінії на підприємствах, що виробляють титан діоксид пігментний за сульфатнокислотною технологією.

ІЛЬМЕНІТ, КИСЛІ ШЛАМИ, ТИТАН ДІОКСИД ПІГМЕНТНИЙ, УТИЛІЗАЦІЯ, ВІДХОДИ, ВОЛОГОВІСТ, СУЛЬФАТНА КИСЛОТА, АМОНІЙ СУЛЬФАТ, ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ, ТВЕРДОФАЗНИЙ ПРОЦЕС, РІДКОФАЗНИЙ ПРОЦЕС, КІНЕТИКА, РЕАГЕНТ, ВИЛУГОВУВАННЯ, ГІДРОЛІЗ, БУДІВЕЛЬНІ СУМІШІ.

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

DTA – диференціально-термічний аналіз;

DTG – диференціально-термогравіметричний аналіз;

TG- термогравіметричний аналіз.

РФА – рентгено-флуоресцентний аналіз;

ЕА – елементний аналіз;

ХА – хімічний аналіз;

ФП – фільтр-прес

Е – ємність;

М – мірник;

НЦ – насос центробіжний.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
1 АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТЕЙ РОЗКЛАДАННЯ ВАЖКОРОЗЧИННИХ СПОЛУК ТИТАНУ	
1.1 Теоретичні посилення щодо складу важкорозчинних сполук титану, що містяться в шламів та причин утворення шламів	10
1.2 Визначення термодинамічних характеристик процесу взаємодії рутилу з реагентами	12
1.3 Механізм твердофазної реакції рутилу з амоній сульфатом	15
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ РОЗЧИНЕННЯ ВАЖКОРОЗЧИННИХ СПОЛУК ТИТАНУ	
2.1 Попередні дослідження щодо кінетичних змін вологовмісту в умовах негерметичного зберігання	17
2.2 Кінетичні дослідження щодо розчинення важкорозчинних сполук титану	20
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ РЕАГЕНТІВ З ІНШИМИ КОМПОНЕНТАМИ ШЛАМУ	
3.1 Визначення елементного складу шламів	24
3.2 Взаємодія реагенту зі сполуками заліза, що містяться в шламів	28
4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ РЕАГЕНТУ ЗІ ШЛАМОМ	
4.1 Експериментальне дослідження щодо оптимального вмісту реагенту в реакційній суміші з сульфатною кислотою	34
4.2 Вплив температурного режиму і дослідження можливості зниження концентрації сульфатної кислоти та інших режимів процесу на стадії розчинення сполук титану	35
5 ДОСЛІДЖЕННЯ ІНШИХ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕРОБКИ ШЛАМІВ	52
5.1 Експрес-визначення концентрації титан діоксиду перекисним методом	52
5.1.1 Застосування експрес-методу для визначення малих концентрацій титану	
5.1.2 Реагенти і розчини	53

5.1.3 Методика визначення титан діоксиду	53
5.2 Дослідження процесу гідролізу	54
6 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ МОДЕЛІ ВИЛУЧЕННЯ ТИТАН ДІОКСИДУ ЗІ ШЛАМУ	67
6.1 Технологічна схема переробки шламу	67
6.2 Розрахунок об'єму й завантаження реактора розкладання	68
7 АПРОБАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ МОДЕЛІ ВИЛУЧЕННЯ ТИТАН ДІОКСИДУ ЗІ ШЛАМУ	71
7.1 Режими здійснення технологічних операцій за стадіями технологічного процесу	71
7.1.1 Опис технологічного процесу переробки шламу	71
7.1.2 Матеріальний баланс за стадіями технологічного процесу	73
7.2 Результати апробації технологічної моделі	75
7.2.1 Дослідження можливості об'єднання титанвмісних розчинів, отриманих переробкою ільменіту й шламу	75
7.2.2 Результати аналізу дослідного зразка титан діоксиду, отриманого за при апробації розробленої технологічної моделі	77
8 ОЦІНКА МОЖЛИВОСТЕЙ ВИЛУЧЕННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ ІНШИХ ЦІННИХ РЕЧОВИН ЗІ ШЛАМОВИХ ВІДХОДІВ	79
8.1 Оцінка можливості використання вторинних відходів у якості компонентів будівельних сумішей	79
8.1.1 Будівельна кераміка з відходів переробки титанвмісного шламу	79
8.1.2 Дослідження складу вторинного шламу	81
8.1.3 Отримання зразків будівельної кераміки з використанням вторинного шламу та дослідження їх властивостей	84
8.2 Дослідні рецептури будівельних сумішей з використанням вторинних твердих відходів	85
8.2.1 Фізико-хімічні дослідження компонентів глинистої сировини	85
8.2.2 Лабораторні випробування сировини для одержання цегли ме-	

тодом пластичного формування	85
8.2.3 Дослідження випалювальних властивостей дослідних зразків будівельних сумішей	86
ВИСНОВКИ	90
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	92
ДОДАТОК А Технологічна схема переробки титанвмісного шламу	97

ВСТУП

Для отримання пігментного титан діоксиду в Україні використовують ільменітові концентрати Іршанського родовища (Житомирська область). Відомо, що процес розкладання ільменітових концентратів у виробництві пігментного титану (IV) діоксиду в значній мірі залежить від складу сировини.

В умовах регламентованих технологічних процесів одержання пігментного титан діоксиду не вдається досягти його 100% вилучення титану з ільменітового концентрату. На стадії віджиму на фільтр-пресі робочого розчину титан оксосульфату, який утворився після реакції ільменіту з сульфатною кислотою, залишки сировини, які не перейшли до розчину утворюють тверді відходи або шлами (як приклад може бути наведене підприємство ВАТ «Суміхімпром»). Шламіві відходи мають вміст титану (у перерахуванні на оксид) до 42-45%. Залишки являють собою неоднорідну вологу кристалічну масу сірих кольорів з кислою реакцією середовища. Кисла реакція шламових відходів обумовлена присутністю залишкової сульфатної кислоти, яка за результатами мікроскопічних досліджень «обволікає» кристалічну основу, яка представлена більшою мірою оксидами силіцію, титану, заліза, та деяких інших металів. Кислота утримується на поверхні кристалів завдяки присутності залишків коагулянту, який використовується для полегшення відстоювання (відокремлення робочого розчину).

Тверді відходи відрізняються від ільменітових концентратів за фазовим, кількісним й якісним складом. Вивчення нової системи в частині оцінки якісного й кількісного складу, однорідності, впливу на склад шламів тривалості зберігання, у результаті якого можливе протікання твердофазних реакцій, являє собою окреме наукове завдання.

З огляду на той факт, що в «чорних» шламах у концентрованому виді втримується та частина титановмістної сировини, що не піддається розкладанню у виробничому процесі, необхідний пошук нових підходів для витягу титану зі шламів, які тепер можуть бути кваліфіковані при досить високому вмісті титан діоксиду як вторинна мінеральна сировина.

Аналіз літературних джерел показав, що існує кілька підходів, які можуть бути реалізовані для переведення в розчинний стан реутилізованої домішки титан діоксиду в сировину, а також підхід, який передбачає впровадження твердофазного перетворення титан діоксиду з отриманням концентрату сполук титану. У процесі проведення досліджень по витягу в розчин сполук титану зі шламів у якості розчинника є доцільним розглядати сульфатну кислоту. Такий підхід не створює ймовірних технологічних труднощів, пов'язаних із застосуванням інших кислот, що є більш агресивними стосовно устаткування і виключає негативні екологічні аспекти. Крім того, застосування сульфатної кислоти дозволяє після розчинення сполук титану одержати розчини, сумісні з технологічними розчинами основного сульфатнокислотного виробництва.

Шлях введення добавок-реагентів на етапі розкладання шламів може бути обраний через те, в умовах виробництва вичерпані можливості розкладання шламів концентрованою сульфатною кислотою без введення додаткових реагентів.

1 АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТЕЙ РОЗКЛАДАННЯ ВАЖКОРОЗЧИННИХ СПОЛУК ТИТАНУ

1.1 Теоретичні посилення щодо складу важкорозчинних сполук титану, що містяться в шламі та причин утворення шламів

Відомо, що процес розкладання ільменітових концентратів сильно залежить від складу сировини, зокрема від домішок реутилізованої форми діоксиду титану, що має гіршу «розчинність» у порівнянні з аризонітовими концентратами [1]. Неповне розкладання деяких ільменітових концентратів концентрованою сульфатною кислотою при температурах порядку 190-210°C ряд інших авторів пов'язує з утворенням зневодненого титанілсульфату [2]. Зневоднений титанілсульфат має погану «розчинність» у концентрованій сульфатній кислоті, що викликає труднощі у розкладанні сировини. Деякі дослідники [3] вважають, що в системі, що виникає в результаті протікання реакції на стадії розкладання ільменітів сульфатною кислотою, а саме при температурах 180 – 210°C, присутня малорозчинна сульфатно-кислотна сіль титану (IV) і заліза (III), що перешкоджає переходу сполук титану в розчин. Єдиної думки про причини неповного розкладання ільменітових концентратів й, як наслідок, утворення шламових відходів, у цей час немає.

Один зі шляхів, які пропонується для розчинення сполук титану може бути умовно визначений як «вибір нової кислоти для розчинення». Для розчинення (розкладання) оксидів титану, може бути використана плавикова кислота, що вважається їх кращим розчинником сполук титану. Для таких же цілей може бути використана царська горілка, нітратна кислота й ряд сумішей кислот [4-6]. Застосувати перелічені кислоти, які можуть розкласти всі модифікації титан діоксиду у виробничих умовах важко з ряду наступної причини: кислоти й кислотні суміші досить коштовні. Наряду с цим виникає необхідність використання дорогого кислототривкого обладнання та устаткування, розробки технологій утилізації агресивних відходів (як газоподібних, так і конденсованих). Можна врахувати й такий момент, як несумісність зазначених кислот з технологічними сульфатнокислотними сполуками основного виробництва й утруднення при проведенні гідролізу

таких розчинів. У кожному разі застосування інших, крім сульфатної, кислот виникає необхідність розробки нового повного технологічного циклу виробництва титан діоксиду, включаючи стадії відновлення, гідролізу, фільтрації, сушіння й інше.

Шлях, запропонований декількома з авторів для розкладання важкорозчинних ільменітів, припускає можливість використовувати здатність титан діоксиду брати участь у реакціях твердофазного спікання з речовинами лужної природи: гідроксидами лужних і лужноземельних металів, їхніми карбонатами, сульфатами, сульфїтами й сульфїдами. Після спікання з такими агентами компоненти сировини, які містять титан, переходять у водорозчинний або кислоторозчинний стан. Для розчинення продукт спікання (спік) піддають обробці водою, а потім кислотній обробці. На думку авторів такий шлях є досить ефективним і дозволяє досягти повноти процесу, однак спікання здійснюється в досить жорстких умовах високих температур в інтервалі 700-900°C протягом 5-7 годин. Для вилуговування рекомендований розчин хлоридної кислоти. Однак, як показано в [7] присутність сторонніх іонів (хлорид-іонів кислоти) негативно позначається на формуванні структури кінцевого продукту титан оксиду й тому небажаною.

В літературних джерелах окрема увага приділена речовинам, які містять у складі іон амонію. Ряд публікацій присвячений здатності сульфату амонію збільшувати ступінь розкладання важкорозчинних ільменітів [8,9]. Відомі роботи, у яких для поліпшення розкладання сполук титану рекомендовано використовувати безпосередньо аміак, амоній хлорид, карбонат амонію та інші [10]. Механізми таких реакцій ще недостатньо вивчені, однак існують припущення, що, наприклад, дія амоній сульфату у твердофазному процесі аналогічна дії сульфатної кислоти, однак процес протікає при більш високій температурі. Можна припустити участь іона амонію в утворенні подвійних солей з металами, що є присутніми у розчині [11,12]. Такі подвійні солі можуть розрізнятися як за складом, так і по розчинності в технологічних умовах. Умови переходу в розчин, як уважають автори [11,12], дуже чуттєві до умов процесу, а саме до концентрації кислоти й температурного режиму.

Серед реагентів «лужної природи» відоме застосування таких реагентів, як гідроксиди лужних та лужноземельних металів, їх карбонати, сульфати, сульфіді та сульфіти. Помітна взаємодія між компонентами ільменітів та натрій карбонатом, як показано в [17], починається при температурі 510°C. при підвищенні температури до 800°C з натрій діттанату утворюється метатитанат.

1.2 Визначення термодинамічних характеристик процесу взаємодії рутилу з реагентами

Результатом спікання з реагентами лужної природи є утворення метатитанатів лужних та лужноземельних металів узагальненою формулою $(Me)_xTiO_3$, де $x=1,2$. Твердофазне розкладання за такою схемою не є прийнятним для видобування TiO_2 з важкорозчинних сполук у його виробництві за сульфатнокислотою технологією, тому що призводить до появи декількох додаткових технологічних операцій: відмивання твердих відходів з кислотою реакцією середовища від кислих продуктів, сплавлення, що відбувається за досить високих температур (700-900°C протягом 5-7 годин), утилізація відходів.

Відомо, що дія амоній сульфату може значно покращити розкладання сполук титану, бо має здатність взаємодіяти при нагріванні з титан діоксидом [16].

Для визначення термодинамічних характеристик процесу визначали твердофазну взаємодію рутилу з реагентами у конденсованому стані в неізотермічних умовах методом термічного аналізу (термогравіметричного (TG), диференційно-термічного аналізу (DTA), диференційно-термогравіметричного аналізу (DTG) на дериватографі системи Паулік, Паулік, ЕРДЕЙ, Q-1500D.

Термічні дослідження проводили для суміші рутилу з вмістом основної речовини 98% з амоній карбонатом (рисунок 1), з амоній хлоридом (рисунок 2) та амоній сульфатом (рисунок 3), а також для чистого амоній сульфату (рисунок 4). Реагенти відповідали кваліфікації «х.ч.». Співвідношення рутилу до реагентів складало 4:1. перед випробуванням компоненти висушували до постійної маси та перемішували.

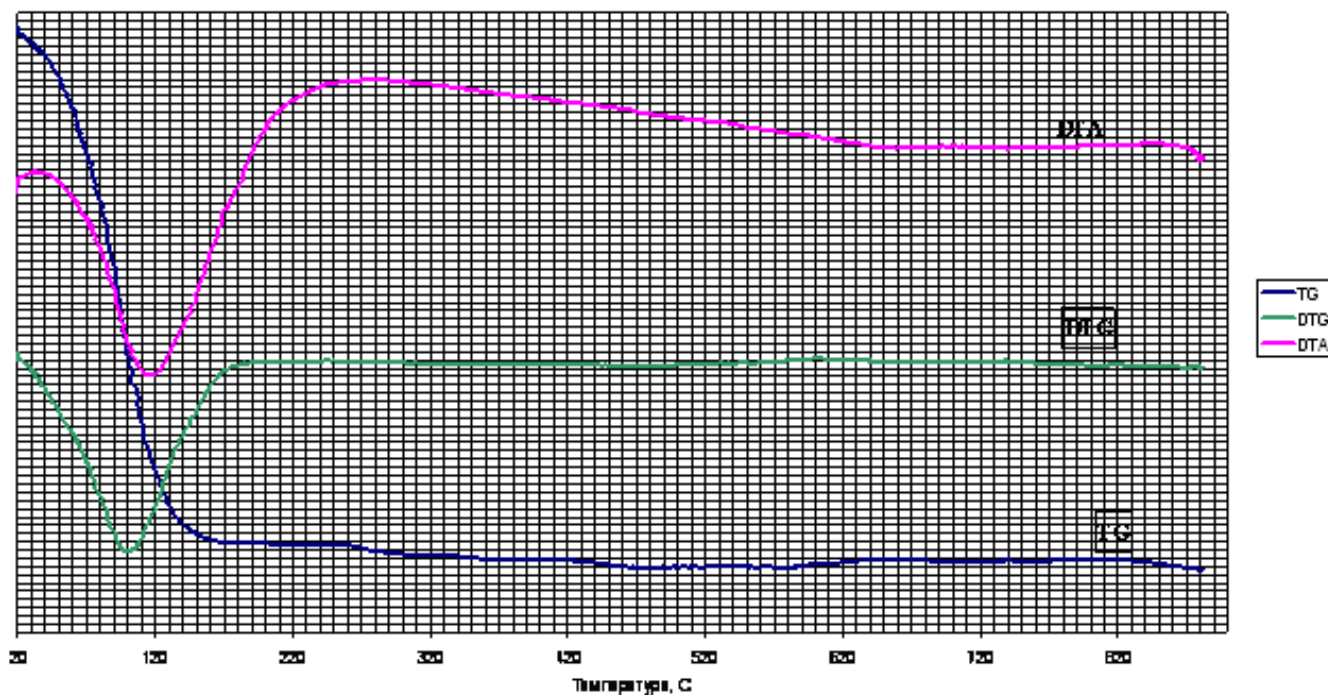


Рисунок 1 - Термограма суміші $\text{TiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
(наважка 0,55 г, після прожарювання 0,38 г)

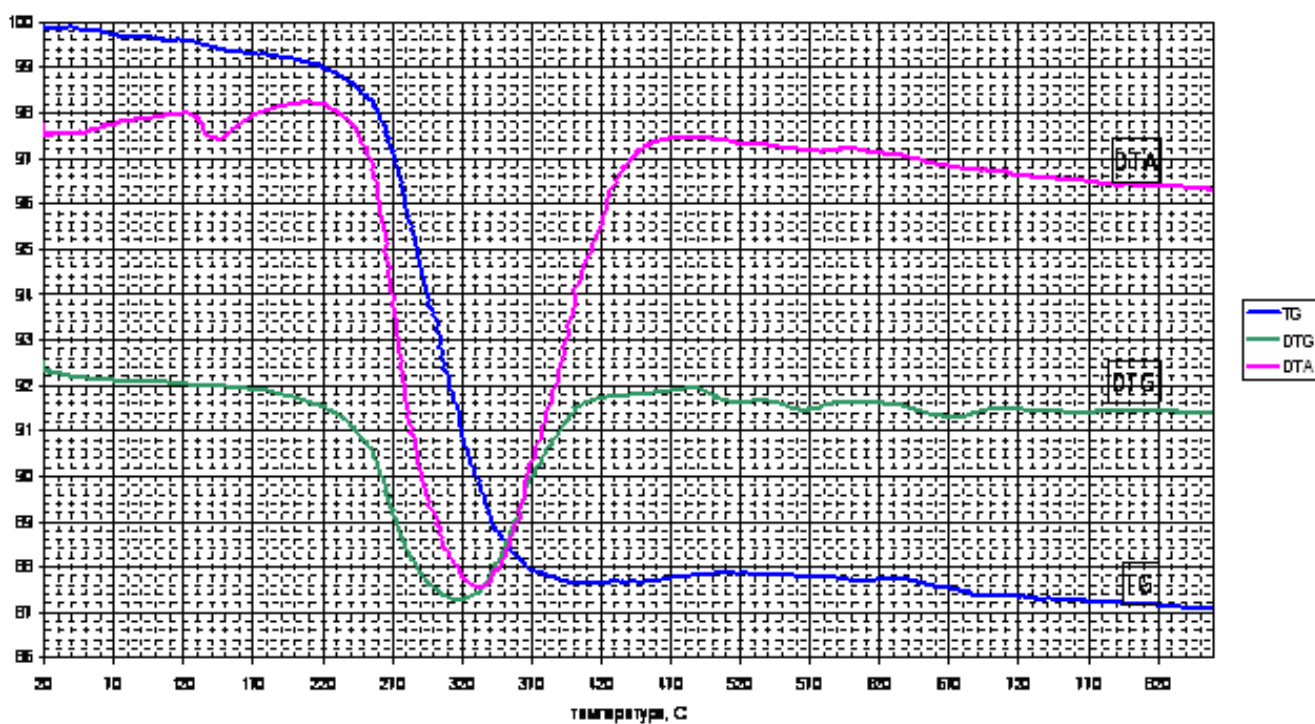


Рисунок 2 - Термограма суміші $\text{TiO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$
(наважка 0,63 г, після прожарювання 0,32 г)

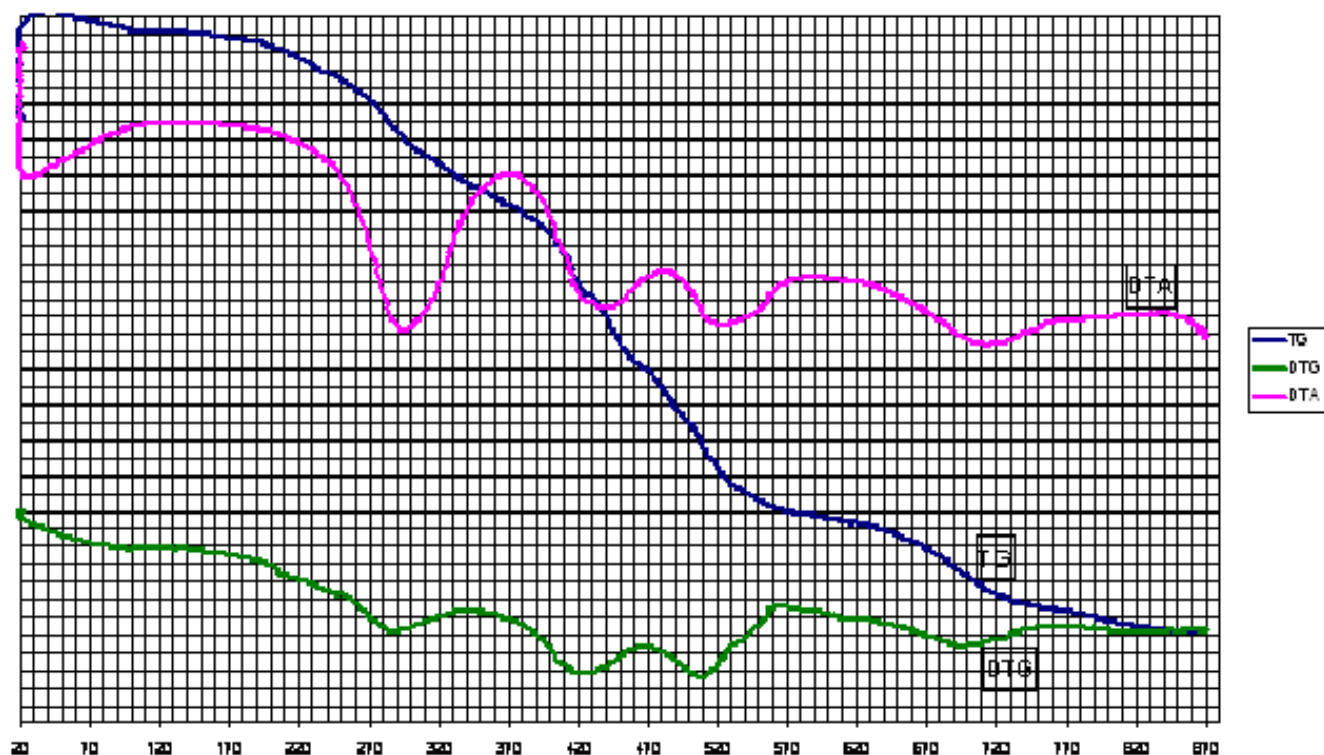


Рисунок 3 - Термограма суміші $\text{TiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

(наважка 0,55 г, після прожарювання 0,39 г)

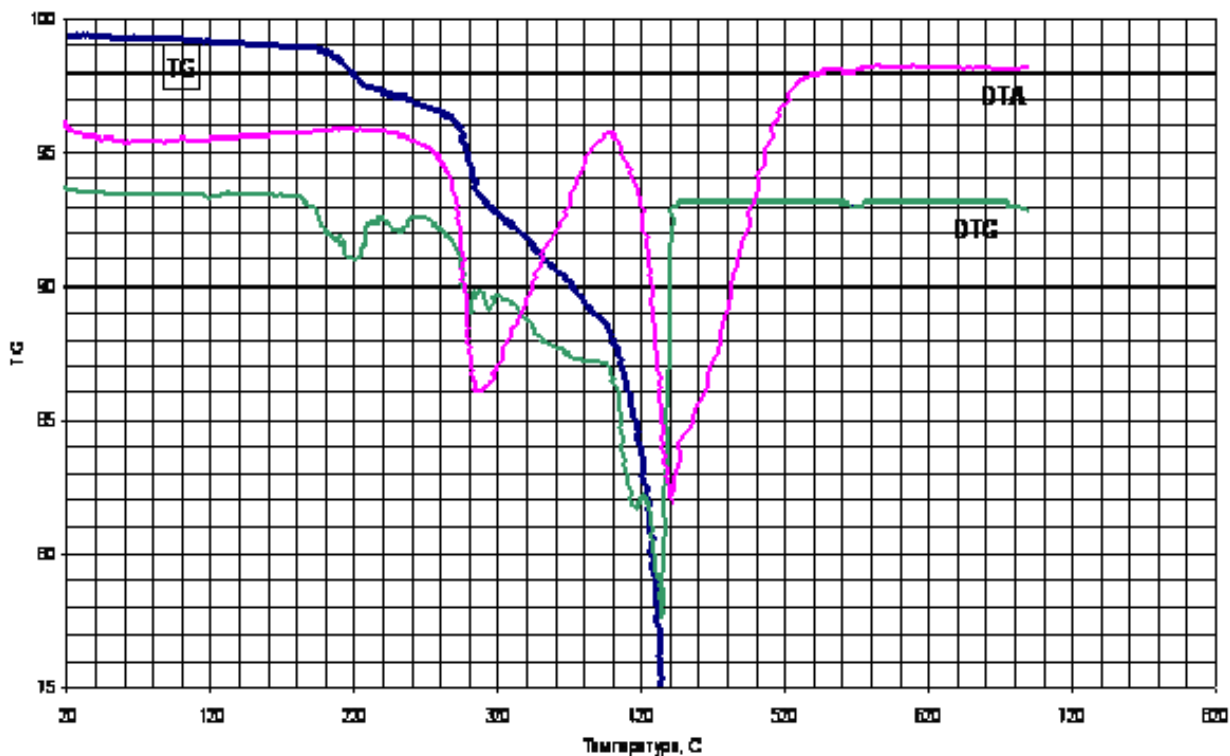


Рисунок 4 - Термограма амоній сульфату

(наважка 0,82 г, маса після прожарювання 0,04г)

Аналіз DTA, DTG та TG-кривих показав, що процес взаємодії амонійвмісних солей проходить з рутилом за різними механізмами. В суміші з амоній карбонатом спостерігається самовільне розкладання речовини до 150⁰С та відсутність подальшої взаємодії з TiO₂ (рутилом) продуктів розкладання амоній карбонату (рисунок 1).

У суміші «рутил-NH₄Cl» спостерігається розкладання NH₄Cl, що супроводжується процесом взаємодії з оксидом титану (IV) за температур 330-380⁰С (рисунок 2).

Розкладання амоній сульфату починається близько 200⁰С та повністю закінчується при температурі 420⁰С (рисунок 4). Дві стадії процесу, які можна спостерігати на кривій TG, відбуваються з ендотермічними ефектами.

Процес взаємодії амоній сульфату з рутилом (рисунок 3) протікає з поглинанням тепла. Процес характеризується чотирма термодинамічними ефектами:

I – від 200 до 350⁰С;

II – від 370 до 470⁰С;

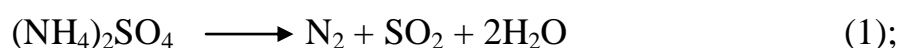
III – від 470 до 570⁰С;

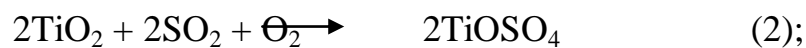
IV - від 620 до 670⁰С.

1.3 Механізм твердофазної реакції рутилу з амоній сульфатом

Аналіз розрахунків термодинамічних показників та характеру кривих ДТА та DTG взаємодії рутилу з (NH₄)₂SO₄ показали невідповідність протікання процесу рівнянню з утворенням аміаку, яким традиційно описують подібну взаємодію. Запропонований механізм реакції рутилу з амоній сульфатом, що вірогідно відбувається з утворенням дигідрогену та сульфур діоксиду з ендотермічним ефектом.

Це свідчить про те, що в інтервалі температур від 200 до 350⁰С починається розкладання сульфату амонію, яке супроводжується його плавленням, а при 370-470⁰С – взаємодія титан діоксиду з амоній сульфатом. Вище 470⁰С спостерігається термічне розкладання, котре вірогідно відбувається з утворенням динітрогену та сульфур діоксиду:





За допомогою метода Фримера і Керола [4] розраховані значення «ефективної» E_a для першої та третьої стадій взаємодії, які склали, відповідно, 42 та 48 кДж/моль. Оцінені порядки реакції (n) постадійно, які складають, відповідно, 0,94; 2,12; 0,98.

Проведені дослідження щодо можливості розкладання шламу у присутності амоній сульфат . Використавши дані дериватографічних досліджень, а саме той факт, що температура 700°C є цілком достатньою для повного розкладання титан оксосульфату обраний такий режим: спікання: температура - 600°C , час спікання – одна година. Шлам змішували з амоній сульфатом у співвідношенні 1:1 без попереднього подрібнювання та підсушування і прокалювали в ізотермічних умовах в атмосфері повітря. Отримали продукт, що містив 88,3% титан діоксиду рутильної модифікації, 9,4% ферум оксиду, до 1,0% залишків інших металів. Застосований підхід з використанням для зниження температури процесу розкладання твердофазної реакції є меншою мірою енерговитратним, ніж ті методи твердофазних процесів, які відомі з літературних джерел.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ РОЗЧИНЕННЯ ВАЖКОРОЗЧИННИХ СПОЛУК ТИТАНУ

2.1 Попередні дослідження щодо кінетичних змін вологовмісту в умовах негерметичного зберігання шламу

На розчинення важкорозчинних сполук титану, що містяться в шламі можуть оказувати вплив різні фактори: концентрація сульфатної кислоти, температурний режим переробки, застосування реагентів-модифікаторів, наявність або відсутність залишкового коагулянту у шламовій масі, вологовміст та інше. Оскільки шлами зберігаються на відкритому повітрі, представляло цікавість дослідити вплив умов зберігання на коливання вологовмісту шламової маси. В свою чергу, вміст залишкової вологи повинен бути взятий до уваги при здійсненні розрахунку концентрації розчину сульфатної кислоти, яка використовується для розкладання сполук титану у випадку застосування для цього рідкофазного підходу.

Вважали необхідним попередньо оцінити вплив умов зберігання шламів на зміну в них вологовмісту. Для проведення досліджень відбирали зразки шламу з різним ступенем задрібнення вагою по 20г (по три паралельні зразки з мілкою, середньої та крупної фракцій). Зберігаючи зразки у відкритому вигляді, через певні проміжки часу спостерігали за зміною ваги. Паралельно спостерігали за зміною ваги аналогічних проб, які спочатку висушували при температурі 100°C протягом 48 годин. Результати спостережень надані на рисунку 5. Умови зберігання на відкритому повітрі, як і передбачалося, впливають на вологовміст у зразках. При цьому на кінетичні зміни щодо вологовмісту накладається вплив ступеня здрібнювання.

Оцінено часовий інтервал досягнення рівноважного вологовмісту. Результати експерименту, зберігання в кімнатних умовах (температура $18\pm 5^\circ\text{C}$, відносна вологість 80-90%) дозволили встановити, що рівноважними вологовміст досягається в за час, що більший за 1,5 місяць. Хоча зберігання в натурних умовах і відрізняється більш значними коливаннями температурних умов і умов щодо вмісту в повітрі вологи, все ж таки результати щодо оцінки рівноважного вологовмісту й

умов його досягнення мають практичне значення й можуть дати вихідну інформацію для наступного екстраполювання результатів на умови натурального зберігання на відкритому повітрі.

Досить великий показник рівноважного вологовмісту може бути пояснений присутністю в шламах залишкового змісту сульфатної кислоти, що втримує вологу. При цьому може мінятися й співвідношення сорбованої і хемосорбованої (утриманою кристалічною сульфатною кислотою) вологи. Результати по вологовмісту мають практичне значення, тому що зміст залишкової кислоти й коливання по вологовмісту, змінюються від партії до партії. Кліматичні умови також мають суттєві коливання.

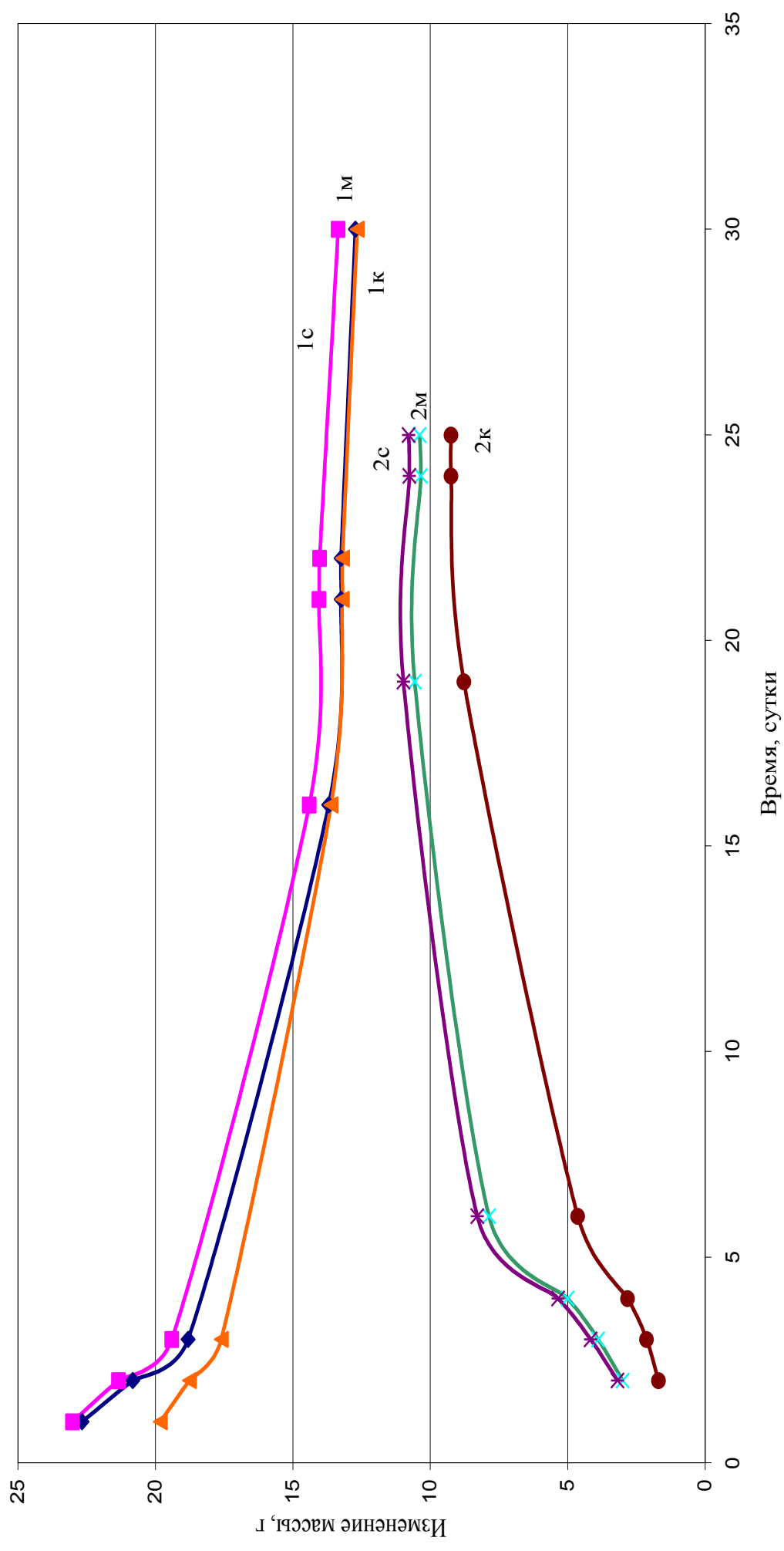


Рисунок 2 - Дослідження зміни вологовмісту в зразках шлама трьох фракцій

1м – мілка фракція; 1с – середня фракція; 1к – крупна фракція
 2м – мілка фракція; 2с – середня фракція; 2к – крупна фракція (зразки попередньо висушені)

2.2 Кінетичні дослідження щодо розчинення сполук титану

Для проведення досліджень щодо розчинення важкорозчинних сполук титану зразки шламу брали без попереднього здрібнювання й підсушування. За даними аналізу підприємства ВАТ «Сумихімпром» обраний для дослідження шлам містив 44,2% титану в перерахуванні на титан діоксид (IV). Аналіз всіх експериментальних розчинів на визначення титану проводився за методикою, наведеною в документації підприємства.

Дослідження щодо розчинення шламів проводили в модельній лабораторній установці, що складалася із трьохгорлої круглодонної колби об'ємом один літр із мішалкою лопатевого типу ІКА® RW20 digital з максимальною швидкістю обертання вала 1000 об./хв. Швидкість перемішування при проведенні досліджень становила 100 об./хв. В умовах експерименту забезпечувалося перемішування по всьому об'ємі реакційної суміші й відсутність зон застою. Температуру реакційної маси контролювали ртутним термометром на 250°C. Колба мала зовнішній обігрів у вигляді колбонагрівача типу LAB-FH-250 Euro з максимальною межею нагрівання до 600°C. Колбонагрівач дозволяв автоматично підтримувати задану температуру процесу з коливаннями не більше $\pm 2^\circ\text{C}$. Для поліпшення розкладання в реакційну масу додавали амоній сульфат, який відомий як речовина, що полегшує процес розкладання рутилу [2,3,5]. Введення реагенту на етапі розкладання шламів вважали за доцільне через те, що в умовах виробництва вичерпані можливості розкладання шламів концентрованою сульфатною кислотою без введення додаткових реагентів.

Перед кінетичними дослідженнями процесу розчинення попередньо оцінювали розчинність титан оксиду у сульфатній кислоті. Концентрацію кислоти змінювали в межах 80 - 94%. Попередніми дослідженнями встановлена оптимальна температура процесу, яка склала $180\pm 3^\circ\text{C}$.

Кінетичні вимірювання проводили за обраних умов ($T=180\pm 3^\circ$; $C=88\%$) в такий спосіб. Завантажували в колбу шлам з відомим елементним складом й вологовмістом без попереднього здрібнювання й підсушування, потім завантажували сульфатну кислоту з таким розрахунком, щоб її концентрація в реакційній масі

становила 88%, а масове співвідношення шлам - кислота становило 1:2 і починали перемішування. Масу перемішували без нагрівання 5 хвилин, потім протягом 40 хвилин доводили температуру до 180°C и визначали вміст титану в розчині (точка1, рисунок 3). Протягом наступних 30 хвилин витримували задану температуру реакційної суміші (стадія розчинення), зупиняючи мішалку через кожні 5 хвилин. При кожній зупинці відібрали реакційну масу об'ємом 10 мл за допомогою спеціально сконструйованого пробовідбірника. Кожну пробу розбавляли 24% сульфатною кислотою (стадія вилуговування) в об'ємному співвідношенні 2:3, ретельно перемішували, відокремлювали розчин фільтруванням і визначали вміст титану в отриманому розчині оксидиметричним методом. Реакційну масу після відбору проби негайно продовжували перемішувати. При цьому коливання температури не перевищували $\pm 2^\circ\text{C}$. Зміною об'єму реакційної маси зневажали.

Результати кінетичних вимірів представлені на рисунку 6. Кінетична залежність побудована в координатах: концентрація розчину (с) - час.

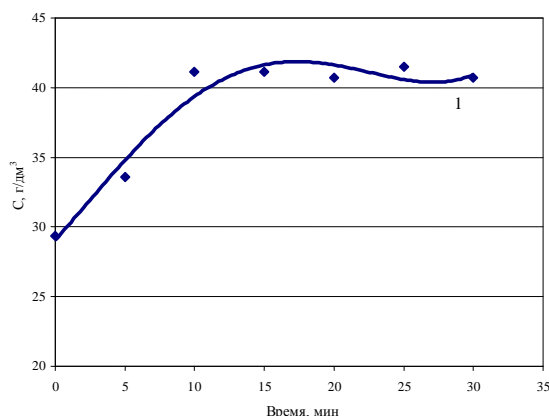


Рисунок 6 - Зміна концентрації титану в сульфатнокислотному розчині при 180°C (концентрація сульфатної кислоти з урахуванням залишкового вмісту в шламі 88%, додавання амоній сульфату 5% понад 100%, число обертів мішалки 100 об./хв).

Результати кінетичних досліджень показують, що процес сульфатизації (утворення титан оксосульфату) починається до досягнення температури 180°C, концентрація сполук титану в розчині досягає максимального значення протягом 10 хвилин при зазначеній температурі. При цьому концентрація розчину далека від насичення, далі процес стає кінетично загальмованим й, імовірно, переходить у

дифузійну стадію. Швидкість збільшення концентрації титану в розчині стає практично нульовою.

Подібне протікання процесу сульфатизації спостерігається й в одержання титан діоксиду із природної сировини. Можна припустити, що процес у кінетичній області відповідає реакції першого порядку а гальмування процесу пов'язане з ізоморфним заміщенням активних груп титан гідроксиду присутніми в розчині іонами хромофорних металів. Позначається здатність титану утворювати в таких умовах подвійні солі з обмеженою розчинністю [4,5]. На користь висловлених припущень свідчить той факт, що швидке загустівання реакційної маси в ході реакції розкладання.

Причиною загустівання є імовірно спонтанна кристалізація кристалогідратів у результаті того, що при синтезі титан оксосульфату в системі накопичується вода й змінюються умови, при яких сульфати перебувають у розчині. Після розкладання маси сульфатною кислотою проводили (за аналогією з основним процесом) розчинення синтезованого титан оксосульфату, що після охолодження маси в значній мірі викристалізовується у розчин за допомогою розведеної до 24 % сульфатної кислоти (вилуджування).

Експериментально встановлені наступні умови, які дозволяють перевести в сполуки титану зі шламу в розчин сульфатною кислотою в присутності 5% реагенту – амоній сульфату:

- температура процесу, °С - 180 ± 3 ;
- тривалість розкладання, годин. - 1;
- концентрація сульфатної кислоти, % - 88;
- масове співвідношення шлам - кислота - 1:2;
- режим перемішування, об./хв. - 100.

Отримано наступні результати по ступені витягу титану зі шламів у розчин:

Зразок 1	- 62,3%
Зразок 2	- 60,4%
Зразок 3	- 64,3%
Зразок 4	- 64,3%
Зразок 5	- 64,9%

Склад твердих відходів, що утворилися після переробки шламів, визначений методами вагового аналізу й атомно - емісійного аналізу. Відходи є сумішшю оксидів титану, силіцію, феруму з домішками оксидів інших металів не більше 1%. Масове співвідношення оксиду титану й силіцій оксиду 4:1.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ РЕАГЕНТІВ З ІНШИМИ КОМПОНЕНТАМИ ШЛАМУ

3.1 Визначення елементного складу шламів

Найбільш поширеними методами аналізу проб, що мають багатоконпонентний склад, є методи рентгенофлуоресцентного і атомно-емісійного аналізу.

Зручним для визначення складу сплавів і їх шлаків є метод рентгенофлуоресцентного аналізу, заснований на аналізі спектрів випускання. Він є оптимальним для визначення змісту елементів №№ 21 – 58 (зокрема для титану і заліза) з межами виявлення елементів 10^{-4} – $10^{-6}\%$ і застосовується ширше в порівнянні з оптичними методами. Метод достатньо простий, має більшу чутливість при визначенні елементів з великим вмістом в пробі.

Переваги методу:

- висока точність визначення великого вмісту елементів;
- результат аналізу практично не залежить від сполуки в якій знаходиться елемент;
- помилка, викликана неоднорідністю розподілу визначуваного елементу в пробі є незначною;
- рентгенівський характеристичний спектр елементу практично простіший за його оптичний спектр і небезпека «накладень» ліній різних компонентів проби в рентгенівській області менша, особливо при аналізі сплавів і сумішей елементів з дуже складними оптичними спектрами, як, наприклад, рідкоземельні елементи, тугоплавкі метали і так далі

Елементний склад відходів вивчався методом рентгенофлуоресцентного аналізу на приладі EXPERT 02L (Україна) за таких умов: напруга анода рентгенівської трубки – 90 кВ, струм – 75-100мкА, час експозиції – 75сек, зона (1-2047) каналів і методом 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. Метод дозволяє проводити експресний аналіз виробничих розчинів, визначення домішок в чистих металах, локальний аналіз, що дозволяє встановлювати розподіл окремих складових і визначати склад сторонніх малих включень в різних матеріалах.

Склад шлаків вивчався методом елементного аналізу на спектрометрі з індуктивно-зв'язаною плазмою Spectro Flame Modula ICP фірми «Spectro». Навішування зразка шламу масою 1г розчиняли в 10см³ суміші концентрованих сірчаної і азотної кислот в мікрохвильовій печі. Розчин доводили до мітки 100см³. Спектри знімали у аргоновій плазмі, орієнтовна температура плазми 10000К. Результати аналізу узагальнені в таблиці 1 та для надані на рисунку 7.

Таблиця 1 – Результати дослідження складу шламу різними методами

Елементи	Рентгено-флуоресцентний аналіз	Елементний атомно-емісійний аналіз	Хімічний аналіз (дані ВАТ «Суміхпро»)»)»	Хімічний аналіз (дані ШСумДУ)
	Вміст елементів в перерахунку на оксиди % мас.			
Ti	42,2	40,2	44,4 - 46,5	42,1
Fe	14,4	15,7	6,7 – 6,9	10,1
Si	2,7	6,3	-	6,9
S	22,8	17,6	-	26,9
Zr	0,8	-	-	-
Nb	0,04	-	-	-
Mg	-	-	-	-
Ca	-	0,546	-	0,02
K	-	0,008	-	-
Na	-	-	-	-
As	0,025	-	-	-
P	-	-	-	-
V	-	-	-	-
Cu	0,08	-	-	-
Al	-	0,009	0,09-0,12	0,10
Mn	0,02	-	-	-
Cr	-	-	-	-
Mo	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-
Z	-	-	-	-
коагулянт+H ₂ O (H ₂ O, що видаляється сушкою при 105°C)	-	-	-	13,9
Оксиди інших елементів				до 100%

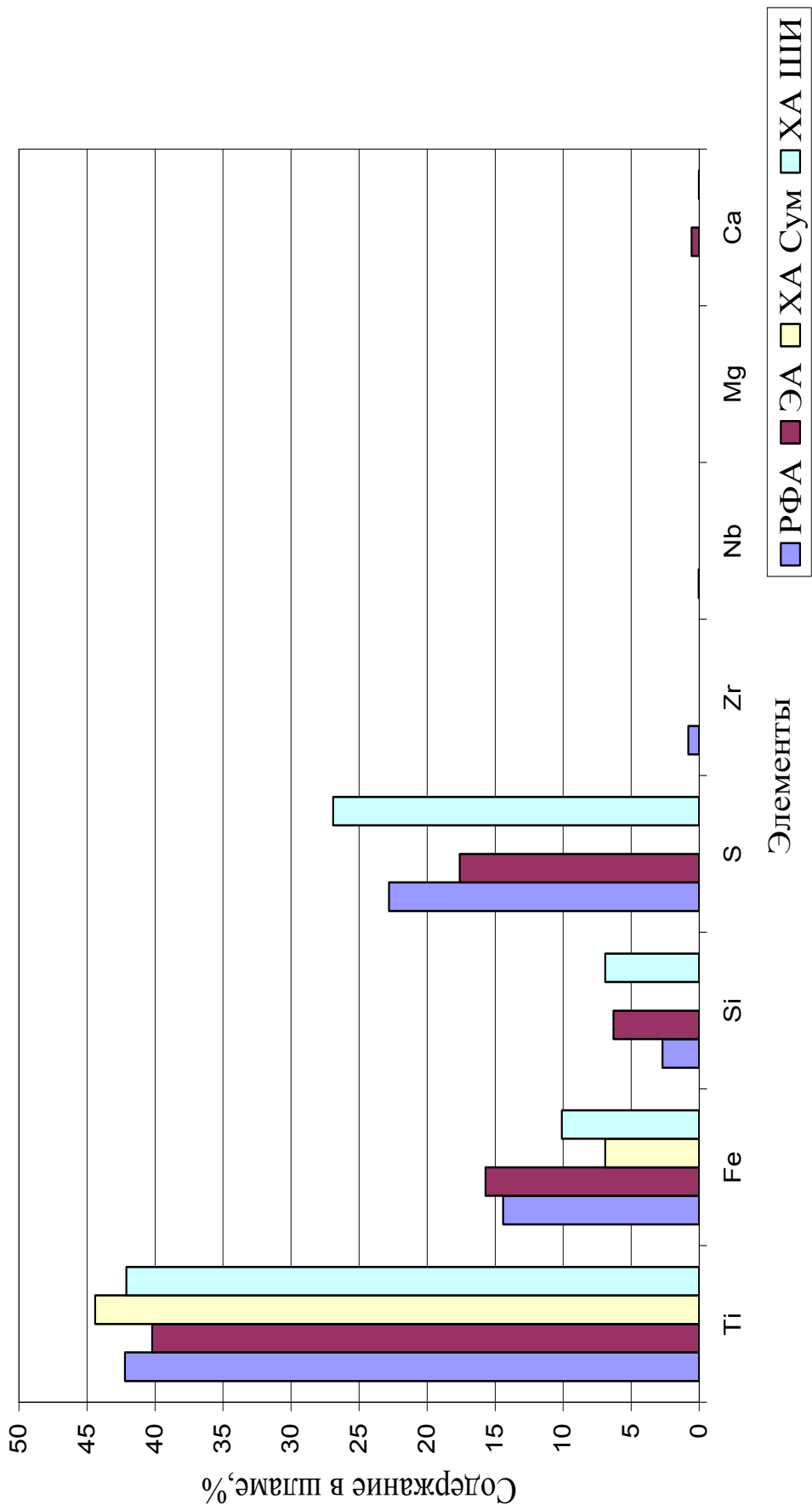


Рисунок 7 - Диаграмма элементного состава «чорних» шламов, визначеного різними методами дослідження

3.2 Взаємодія реагенту зі сполуками заліза, що містяться в шламi

Одним з компонентів шламів є ферум оксид, поведінка якого по відношенню до солей амонію досліджувалась методами дериватографічного та хімічного аналізу. Встановлено, що поведінка ферум (III) оксиду по відношенню до солей амонію подібна відношенню до них титан діоксиду. Дериватографічне дослідження сумішей Fe_2O_3 з $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ показало, що взаємодія починається за $300-360^\circ\text{C}$, як і у випадку з титан діоксидом. Термічне розкладання продуктів реакції проходить вище за 500°C (для титан діоксиду 550°C) та повністю закінчується при $730-750^\circ\text{C}$. За методикою, наведеною в [4] по кривій DTG (рисунок 9) оцінений порядок реакції, який склав $n = 1,6$. В наведених межах температур криві термограм мають різницю відносно термограм шламу у присутності амоній сульфату (рисунок 10) і шламу (рисунок 8).

В процесі кінетичних досліджень процесу розчинення сполук титану, який проводився для шламів у присутності у якості реагенту амоній сульфату, встановлено, що вилучення заліза зі шламу відбувається паралельно з вилученням титану. Концентрацію заліза в експериментальних розчинах визначали спектрофотометричним методом за такою методикою.

Методика визначення вмісту заліза фотометричним способом

1 1,10-Фенантролін, 0,25%-ний розчин хлоргідрату або гідрата 1,10-фенантроліну в 0,1 н. розчині соляної кислоти.

2 Стандартний розчин заліза, 1 міліграмаеквівалент/мл Fe.

3 Гідроксиламін хлоргідрат, 10%-ний розчин, свіжоприготований.

4 Цитрат натрію 10%-ний розчин

Виконання визначення

До слабокислого досліджуваного розчину (робочий розчин після вилуговування і розбавлення, підготовлений для визначення титану методом оксидиметрії), що містить не більш 150 мкг Fe (два і тривалентного), додають 2мл розчину гідроксиламіну і розчин цитрату натрію до рН 3-4 (по індикаторному паперу). Переносили розчин в мірну колбу ємкістю 50мл, додавали 5мл розчину 1,10-фенантроліну, доливають водою до мітки, перемішують. Через 5 хвилин вимірю-

вали поглинання забарвленого розчину при 512 нм, (зелений фільтр), використовуючи воду як розчин порівняння.

Для побудови калібрувальної кривої визначення оптичної щільності розчинів був узятий стандартний розчин заліза. Приготування розчину проводили таким чином.

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

Вимір їх оптичної щільності проводили в тій області спектру, в якій поглинання променів визначуваної речовини було максимальним. Це дало можливість провести вимір оптичної щільності, а зрештою і кількісне визначення речовини, з найбільшою точністю і чутливістю.

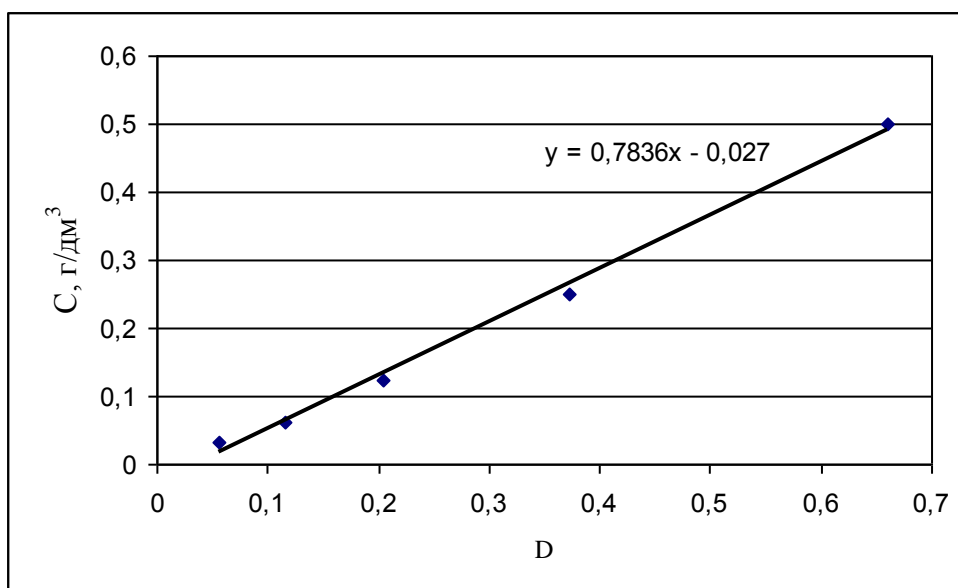


Рисунок 8 - Калібрувальний графік визначення оптичної густини (D) розчину заліза в інтервалі концентрацій 0-0,6 г/дм³

Для спрощення на графіку (рисунок 8) визначена лінія тренда.

Отримуємо рівняння вираження концентрації:

$$C = 0,7836(D - 0,027)$$

Вихідний розчин був розбавлений в 80 разів, що слід врахувати при розрахунку результатів. В цьому випадку розрахункова формула набирає вигляду:

$$Z=80 (0,7836(D - 0,027)=62,688D - 2,16$$

Результати порівняльного аналізу визначення загального заліза фотоколориметричним і оксидиметричним методами представлені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Результати визначення заліза фотометричним і титриметричним методом (по методу Монтенаккі)

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

Порівняння результатів визначення заліза двома методами дозволяє говорити про те, що методи дають зівставні результати. Метод спектрофотометрії може бути використаний для визначення заліза. Метод має малу трудомісткість, високу експресність визначення.

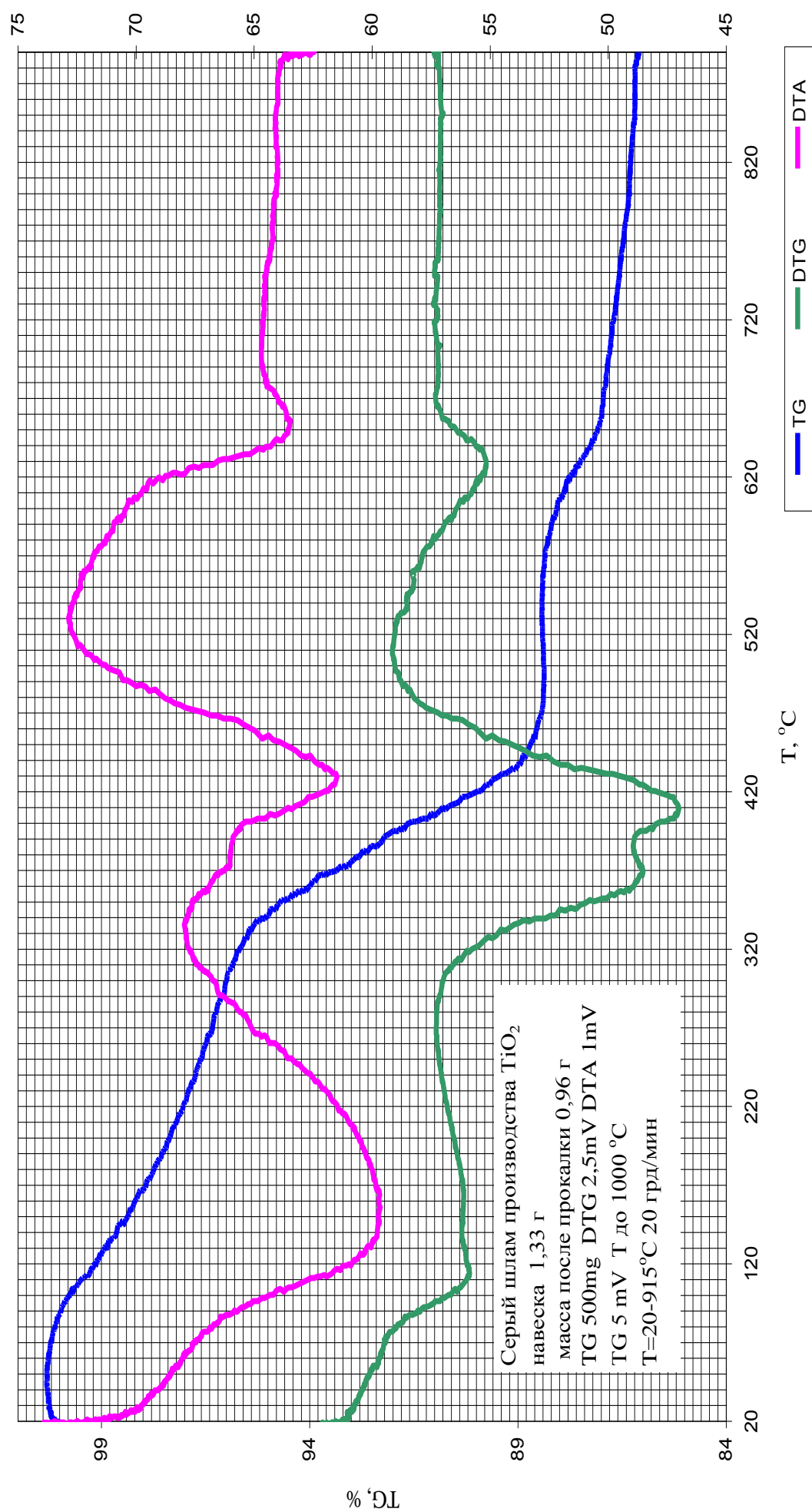


Рисунок 8 - Термограмма шламу

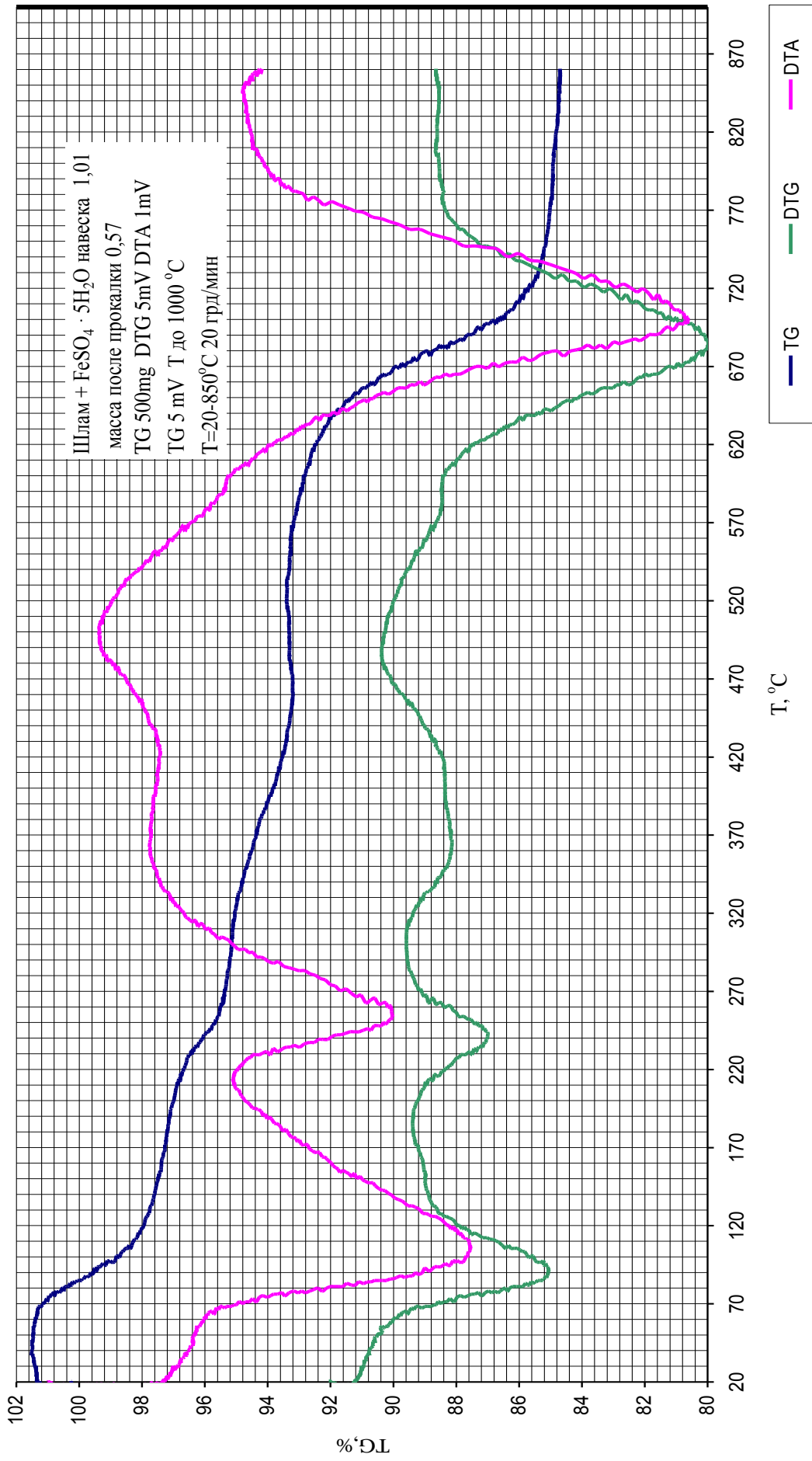


Рисунок 5 - Термограма шламу в присутності ферум сульфату семиводневого

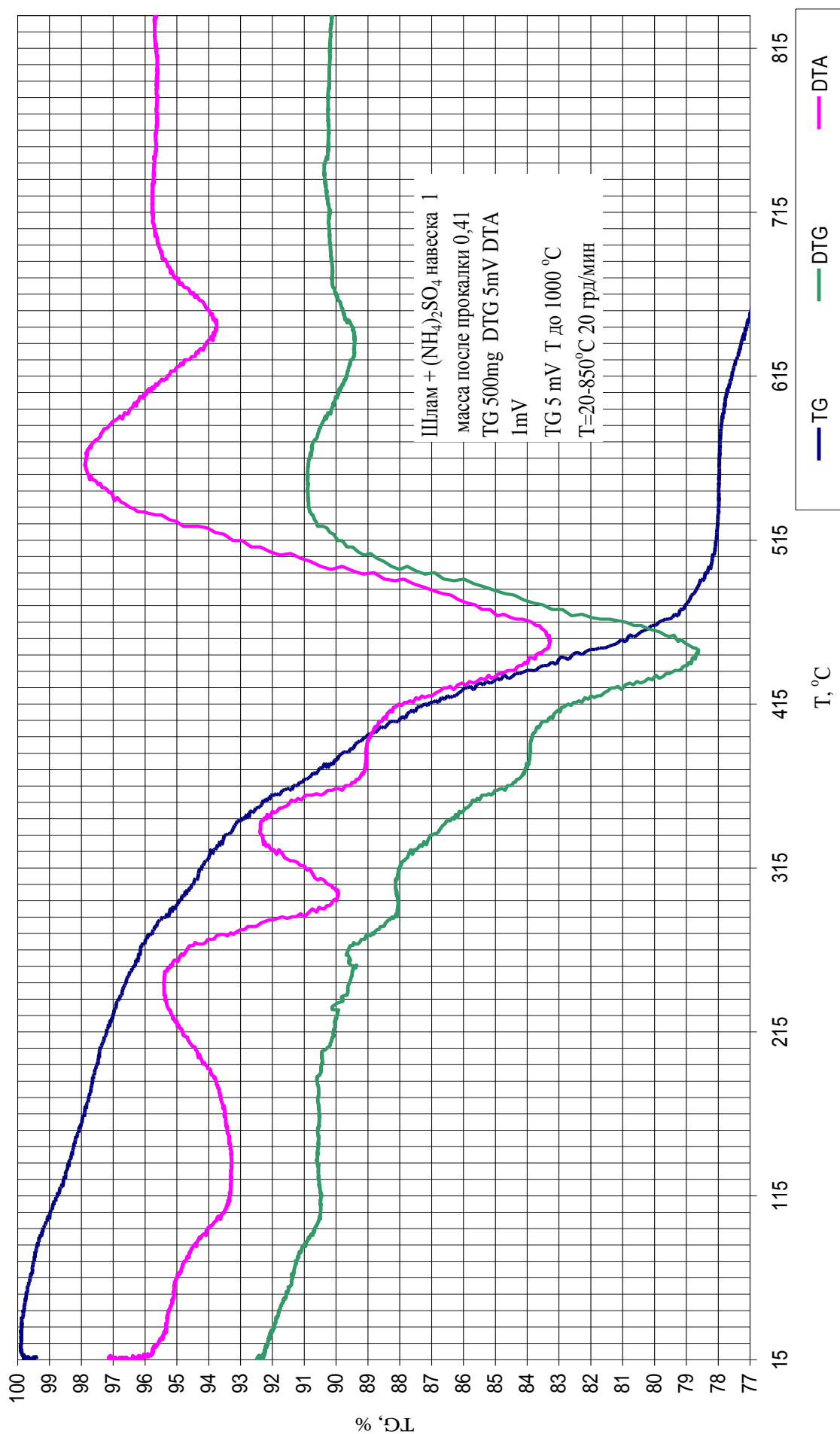


Рисунок 10 - Термограма шламу в присутності реагенту амонію сульфату

4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ РЕАГЕНТУ ЗІ ШЛАМОМ

4.1 Вплив концентрації сульфатної кислоти на ступінь витягання титану у розчин зі шламу в присутності реагенту

Зниження концентрації сульфатної кислоти на операції розчинення шламу в присутності реагенту могло б сприяти економічності процесу та дало б значно ширші можливості щодо використання матеріалу реактору, в яких можливе протікання процесу сульфатизації титан діоксиду.

Методика досліджень щодо вибору оптимальної концентрації сульфатної кислоти та температури процесу не відрізнялася від методики, наведені в п. 2.2 за винятком того, що в досліджах змінювали концентрацію кислоти і температуру процесу. У всіх досліджах як реагент вводили 5% мас. сульфату амонію (понад 100%).

Концентрацію кислоти міняли в інтервалі 60-94%. Результати і умови проведення експериментів представлені в таблиці 3. Вплив концентрації сульфатної кислоти на процес витягання сполук титану у розчин зі шламу має вид, що показаний на рисунку 11.

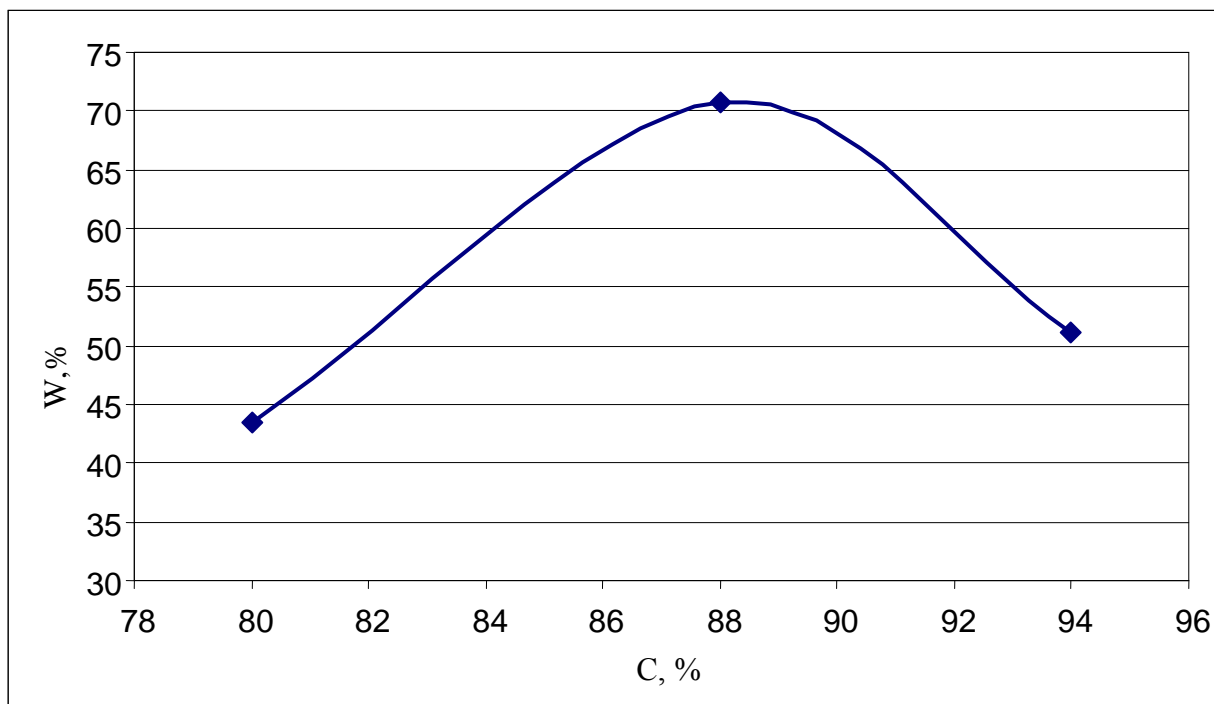


Рисунок 11 - Вплив концентрації сульфатної кислоти на ступінь витягання (W,%) сполук титану зі шламу в розчин.

Таблиця 3 – Вплив концентрації кислоти на ступінь витягання титану в розчин

№ досліду	Зразок шламу	Температура процесу, °С	Концентрація кислоти, %	Ступінь витягання в розчин, %
1	№2 (див. таблицю 4)	155±2	60	22,0
2	№2 (див. таблицю 4)	175±2	80	43,5
3	№2 (див. таблицю 4)	180±2	88	65,1
4	№2 див. таблицю 4)	180±2	94	50,2

Дані експериментів свідчать про те, що процес розкладання чутливий до концентрації кислоти. Найбільший ступінь витягання досягнутий при концентрації кислоти 88%. Навіть невеликі (5%) відхилення в концентрації кислоти в меншу або більшу сторону призводять до значного зниження ступеня витягання сполук титану.

4.2 Вплив температурного режиму і дослідження можливості зниження концентрації сульфатної кислоти та інших режимів процесу на стадії розчинення сполук титану

Спостереження за температурою в процесі експериментів по рідкофазному розкладанню показали відсутність істотного (як при розкладанні ільменітів) екзотермічного ефекту при взаємодії сировини з сульфатною кислотою. Таке спостереження підтверджується результатами термографічних досліджень розкладання шламу в неізотермічних умовах. Хоча процес розкладання в цих дослідженнях був умовно твердофазним, проте в шламах була присутня залишкова сульфатна кислота і можна говорити про деяку аналогію в спостережуваних теплових ефектах.

Попередніми дослідженнями показано, що введення реагентів позитивно позначається розчинення сполук титану, тому експерименти по зниженню концентрації кислоти і вибору оптимальних режимів проводили з введенням в розчин реа-

гентів. Результати надані в таблиці 4. Процес розчинення проводили протягом однієї години, режим вилуговування: температура 65-55°C; зразки №№ 1-13,17-19 вилуговували 24% сульфатною кислотою, а в зразках №№ 16, 20 знижували концентрацію кислоти до 10%, 15% 20%, відповідно.

Таблиця 4 – Вплив температурного режиму процесу на ступінь витягання титану в розчин (процес проведений з додаванням різних реагентів)

Номер зразка	Природа реагенту	Маса реагенту до маси вологого шламу (понад 100%), % мас.	Концентрація сульфатної кислоти, %	Температура процесу, °C	Ступінь витягання, % мас.
1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	88	195±5	46,8
2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	88	185±5	70,8
3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	88	175±5	62,5
4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	88	165±5	45,2
5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	94	185±5	51,1
6	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5	88	185±5	68,6
7	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 2	88	180±5	57,0
8	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2 + 5	88	180±5	51,9
9	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5	88	185±5	65,4
10	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5	88	155±5	30,0
11	FeSO_4	3	88	185±5	58,5
12	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	80	185±5	43,5
13	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	14	88	185±5	48,7
Режим перемішування гострою парою					
14	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	94	примусовий нагрів до 130 без перемішування + гостра пара (екзотермічне розігрівання до 170оC)	33,2
15	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	94	примусовий нагрів до 130 без перемішування + гостра пара (екзотермічне розігрівання до 170оC)	31,6
16	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	88	185±5 з вилугованням 10% кислотою	46,3
17	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 +$	5 + 5	88	185±5 із зменшен-	40,3

Номер зразка	Природа реагенту	Маса реагенту до маси вологого шламу (понад 100%), % мас.	Концентрація сульфатної кислоти, %	Температура процесу, °С	Ступінь витягання, % мас.
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			ням об'єму вилуговуючого розчину до 250мл	
18	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	88	185±5 з добавкою 5% залізної стружки в розчин для вилуговування	67,7
19	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3	88	180±5 з вилуговуванням 20% розчином	52,1
20	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	84	180±5 з вилуговуванням 20% розчином	46,4
21	карбамід	5	88	170±5 з вилуговуванням 20% розчином	50,0
22	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	88	180±5 з вилуговуванням розчином обр. 19 (насичення розчину)	79,1
23	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 +$ відходи $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «Суміхімпром»	5 + 5	88	180±5 з вилуговуванням 24% розчином	53,8
24	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5	88	180±5 (розкладання 10 хвилин, маса не загусла) з вилуговуванням 20% розчином 6 годин	73,8%
25	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5 + 5	88	180±5 (розкладання 10 хвилин, маса не загусла) з вилуговуванням 24% розчином 3 години	55,9
26	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5	88	180±5 з вилуговуванням розчином обр. 21 (насичення розчину)	86,9
27	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5	88	180±5 з вилуговуванням розчином 15% розчином	43,5
28	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5	88	180±5 із зменшен-	44,5

Номер зразка	Природа реагенту	Маса реагенту до маси вологого шламу (понад 100%), % мас.	Концентрація сульфатної кислоти, %	Температура процесу, °С	Ступінь витягання, % мас.
				ням витрати кислоти на вилуговування	
29	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	88	180±5 з вилуговуванням при 90оС	43,5
30	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	94	180±5 із зменшеною витратою кислоти (1(1,4))	40,2
31	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	88	180±5, без перемішування при розкладанні	45,2
32	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	88	180±5, із збільшення числа обертів мішалки в процесі вилуговування (час вилуговування скорочений)	53,1 (100об/хв. 1 година) 57,2 (500об/хв. 1 година)

Результати дослідження показали, що найбільший показник ступеня витягання досягнутий у зразках, в яких процес розчинення проведений за температур 180-185°С. При цьому зниження температури примусового обігріву нижче 170°С, як і підвищення вище 195°С призводить до зниження ступеня витягання. Вплив температурного режиму на процес рідкофазного розкладання сполук титану, що містяться в шламі сульфатною кислотою у присутності різних реагентів в кількості 5% понад 100%. наочно представлено на рисунках 12- 17.

Зниження концентрації кислоти, вживаної на операції вилуговування до 10-15%, погіршує результати ступеня витягання сполук титану. У подальших дослідженнях використовували кислоту 20-24% концентрацій і гідролізну кислоту (концентрація 20-22%), яка є відходом основного виробництва.

Для оцінки можливої інтенсифікації процесу шляхом уведення реагентів на стадії вилуговування проведений експеримент (зразок 18), де процес розчинення проводився із застосуванням як відновника залізної стружки і без реагентів. В цьому випадку спостерігали збільшення ступеня витягання, що підтверджує дані

літературних джерел про підвищення ступеня витягання в розчин титану при до-
бавках відновників в розчин для вилуговування. Залізна стружка в цьому випадку
використана у якості відновника та інші реагенти не застосовувались.

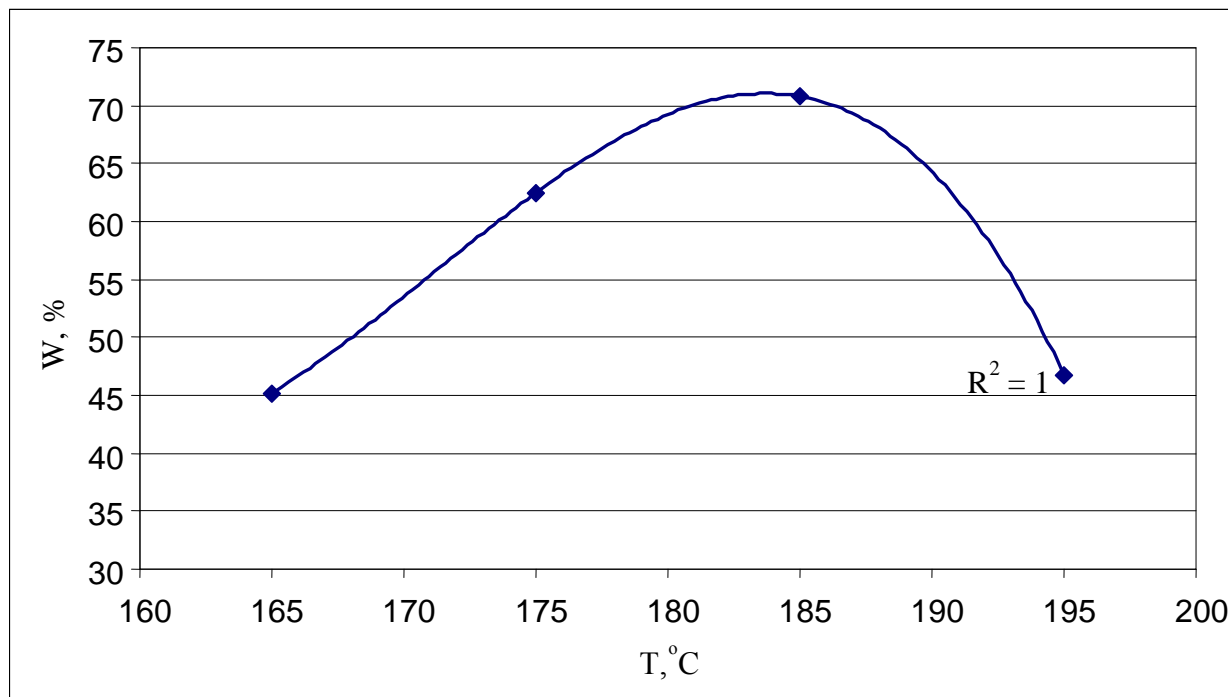


Рисунок 12 - Вплив температури процесу на ступінь витягання з шламів розчином 88% сульфатної кислоти з реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

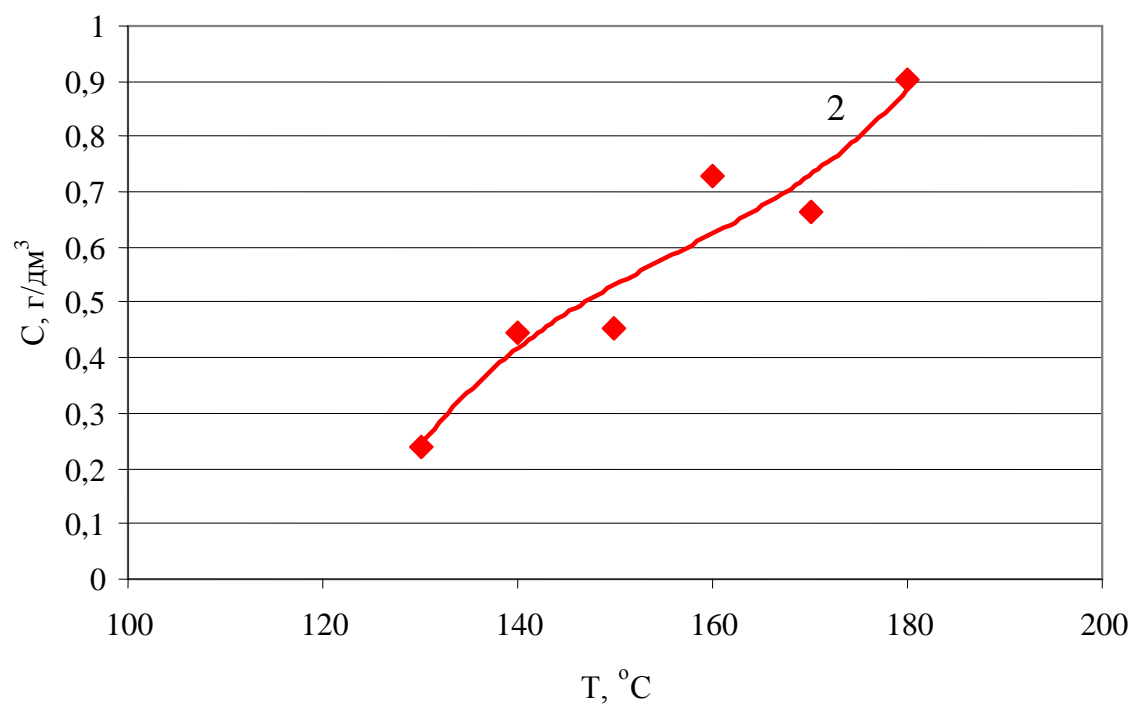
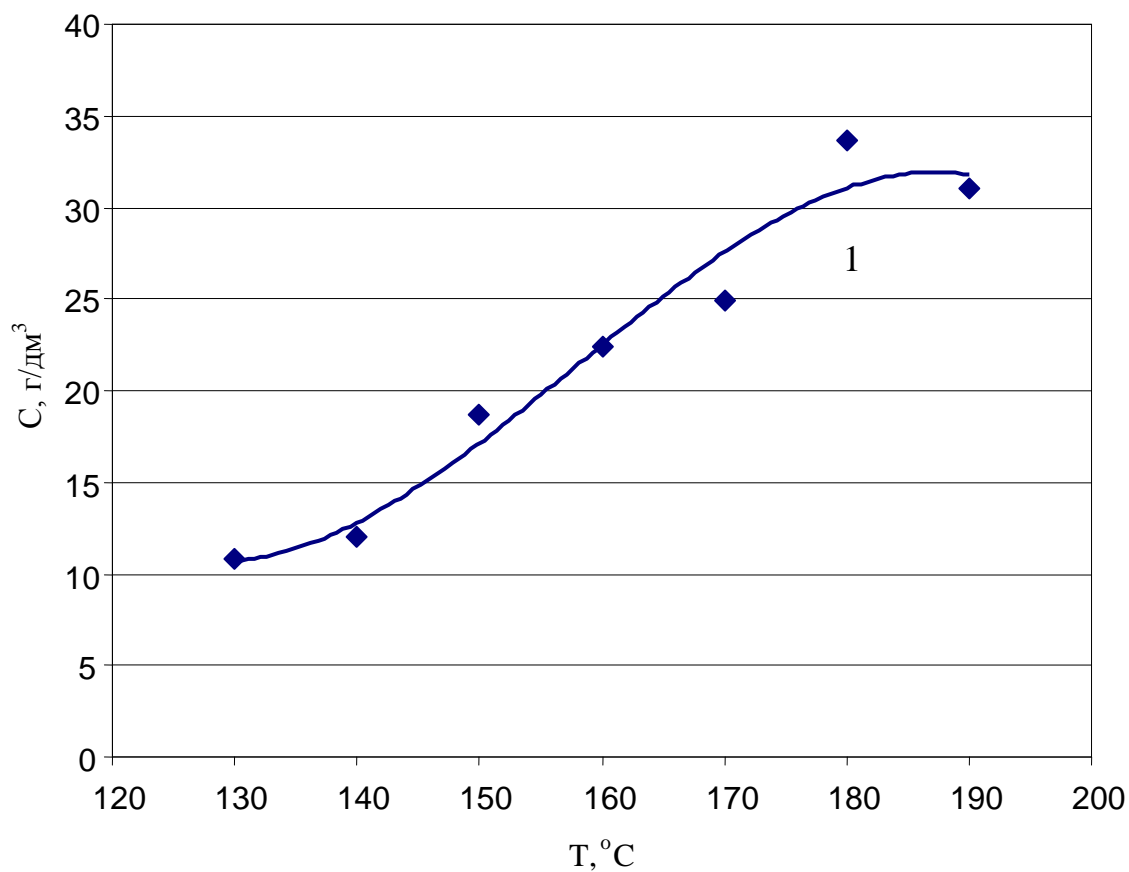


Рисунок 13 - Залежність концентрації сполук титану (1) і заліза (2) в розчині від температури процесу при розчиненні у 88% сульфатній кислоті з добавками реагенту $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

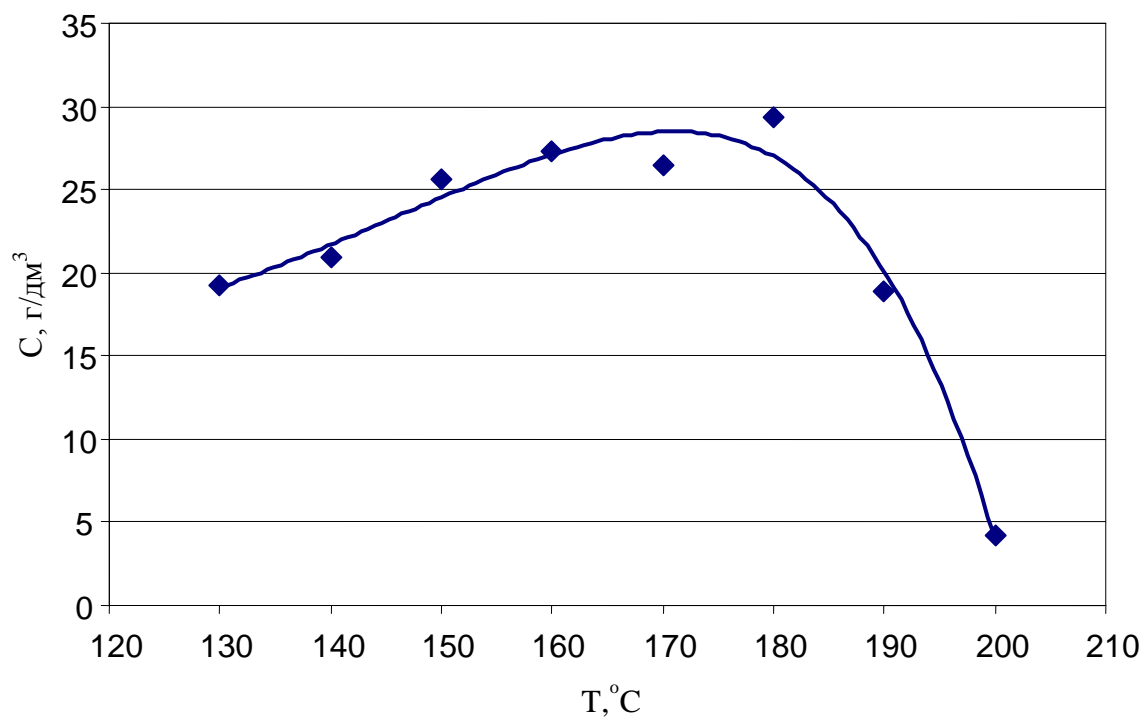


Рисунок 14 - Залежність концентрації сполук титану в розчині від температури процесу розчиніння в 88% сульфатній кислоті з реагентом $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

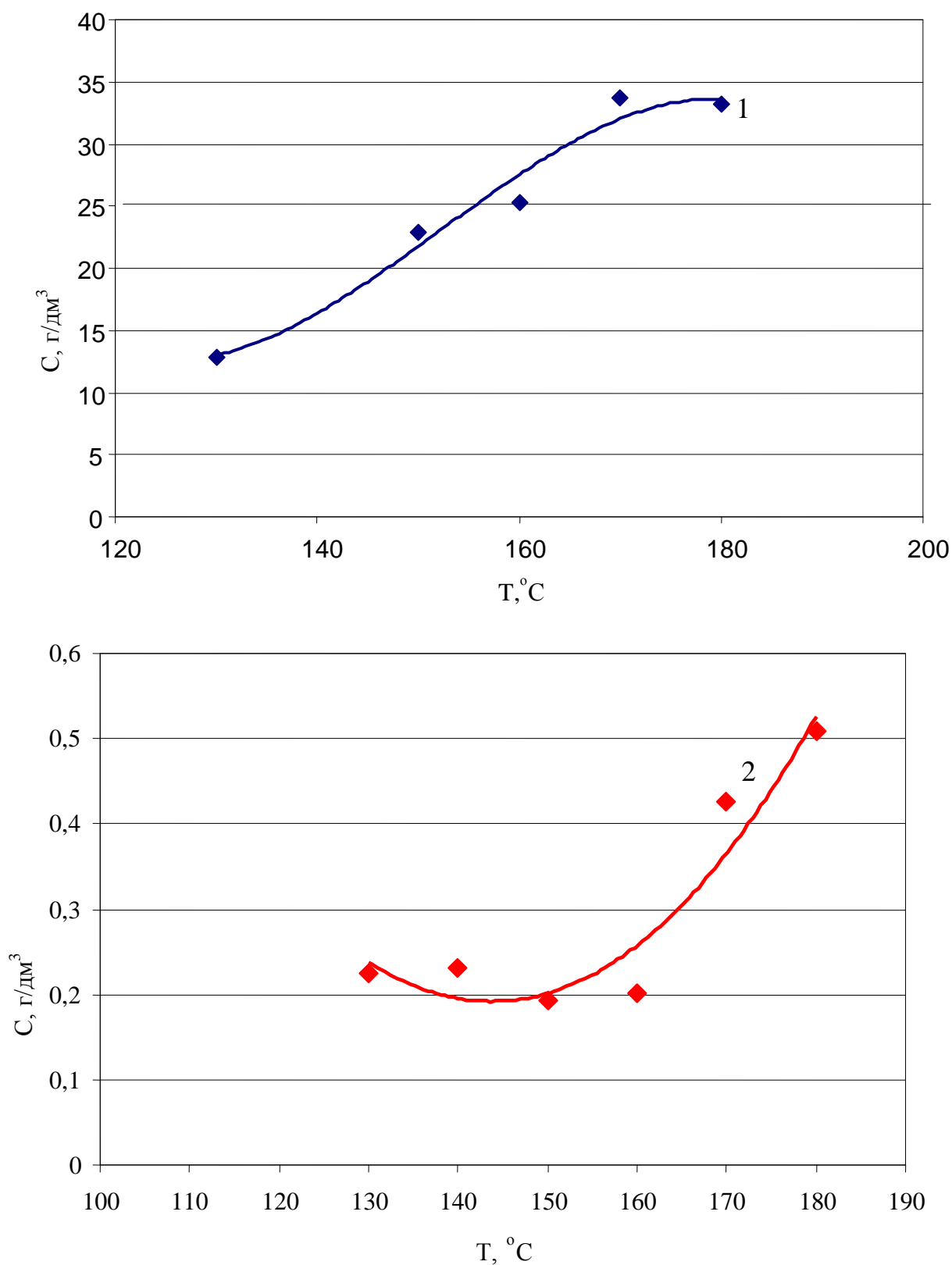


Рисунок 15 - Залежність концентрації сполук титана (1) і заліза (2) в розчині від температури процесу при розкладанні розчином 88% сульфатної кислоти з добавкою реагенту $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Значно впливає на повноту витягання і концентрація сульфатної кислоти. При чому цей вплив концентрації кислоти позначається як на стадії розчинення, так і на стадії вилуговування (див. зразки №№ 16,20 таблиця 4).

Зіставлення значень ступеня витягання титану з шламів з природою реагентів можна зробити, проаналізувавши результати експериментів зразків №№ 2,6-9,11,13 (табл. 4). Із отриманих даних виходить, що введення ряду реагентів сприяє підвищенню ступеня витягання сполук титану в розчин. Так, витягання сполук титану в розчин зі ступенем не менше 50% дозволяють досягати наступні реагенти: амоній сульфат, ферум сульфат семиводний, комбінований реагент амоній сульфат – ферум сульфат а семиводний, карбамід, амоній хлорид .

Дослідження щодо впливу режиму перемішування проводили в різних умовах: в умовах, коли реакційна маса не перемішувалася при розчиненні, а перемішувалася тільки при вилуговуванні (зраз. №31, табл.4); в режимі перемішування маси гострою парою (зраз. № 14,15табл.4); в режимі перемішування маси електромеханічної мішалкою з різним числом обертів (обр №№ 32,33табл.4).

Вплив частоти обертів на повноту витягання титану в розчин оцінювали безпосередньо на операціях розчинення та вилуговування. Для цього порівнювали результати по ступеню витягання в розчин, отримані для зразка 34 (табл.4), де швидкість обертання збільшили до 500 об./хв із результатами, отриманими за тих же умов експерименту, але з кількістю обертів мішалки в зразку 100 об./хв (зразок 32, табл.4).

Аналіз даних по впливу режиму перемішування на процес утворення розчинних в сульфатнокислотному розчині сполук титану свідчив, що режим перемішування істотно впливає на ефективність проведення процесу як на стадії розчинення, так і на стадії вилуговування. Представляло інтерес дослідити можливість виключення перемішування механічно мішалкою під час проведення стадії розкладання шламу сульфатною кислотою при підвищених температурах. Досліджена можливість використання для таких цілей гострої пари.

Умови експерименту по перемішуванню гострою парою відрізнялися від експериментів із застосуванням механічної мішалки. Процес проводили в установці

(опис див. в п. 2.2) без мішалки. Замість мішалки в колбу вводили скляну трубку, що має невеликий загин, який дозволяв подавати гостру пару в донну частину маси. До зовнішньої частини трубки за допомогою силіконового шланга підводили гостру пару, яку подавали в реакційну масу з розрахованою швидкістю в такій кількості, щоб при закінченні перемішування довести концентрацію кислоти до досягла концентрації 88%.

На початку експерименту в колбу завантажували шлам, заливали розрахункову кількість 94% сірчаної кислоти, вводили 5% (понад 100%) амоній сульфату. Колбу з реакційною сумішшю нагрівали до 130°C без перемішування, нагрів припиняли, починали подачу гострої пари. Спостерігали екзотермічний ефект в результаті розбавлення реакційної сульфатноокислотної маси водою. Температура в колбі до кінця процесу подачі води досягала 170°C. Тривалість подачі пари складала 30-40 хвилин. Масу охолоджували на повітрі до температури $65 \pm 2^\circ\text{C}$ і проводили операцію вилуговування як вказано вище.

Режим перемішування гострою парою, приводить до отримання відносно невисокого результату що до ступеню витягання. Можна припустити, що подача пари (разом з повітрям) створює окислювальну атмосферу, що не сприяє переходу сполук титану в розчин. Застосування режиму перемішування гострою парою економить енерговитрати, проте приводить до таких технологічних труднощів, як необхідність точного дозування гострої пари.

Експеримент, проведений за умовами, наведеними в таблиці 4 для зразка № 31, який розчиняли без застосування перемішування будь яким способом, показують, що в таких умовах не удалося досягти 50% витягання сполук титану в розчин і ще раз підтверджують припущення що до впливу перемішування на ефективність процесу.

Спостереження за температурним режимом процесу вилуговування показали, що в тих експериментах, де допускалося пониження температури процесу у момент додавання 24% сульфатної кислоти нижче 50°C, відбувався процес рекристалізації. У таких експериментах, де в процесі розкладання досягали стабільно очікуваного результату по переходу під час вилуговування титану в розчин, на

момент початку вилуговування концентрація титану в розчині різко знижувалася (на 20-25г/л) і навіть після закінчення процесу вилуговування не поверталася до показника, отриманого в процесі розкладання.

Для проведення кінетичних досліджень процесу на стадії вилуговування стадію розчинення проводили за режимами, які забезпечували, як встановлено раніше, високий ступінь витягання в розчин з'єднань титану (88% сульфатна кислота; $T = 180^{\circ}\text{C}$; перемішування 200 об/хв.; введення в розчин 5% амоній сульфату). Тривалість операції розкладання – 15 хвилин. Після закінчення розкладання припиняли нагрівання реакційної маси і охолоджували її на повітрі до температури 120°C . Кислоту, призначену для вилуговування, заздалегідь підігрівали до температури $30-40^{\circ}\text{C}$. Співвідношення об'єму реакційної маси до об'єму кислоти для вилуговування витримували у всіх експериментах близько 1:4,5. Після додавання кислоти у вказаному температурному інтервалі температура маси складала біля $65-70^{\circ}\text{C}$, що відповідало робочим умовам експерименту.

Відбір проб проводили за допомогою пробовідбірника з інтервалом 30 хвилин, починаючи з першої хвилини після додавання 24% сульфатної кислоти. Аналізували концентрацію сполук титану в розчині оксидиметричним методом. Загальна тривалість процесу складала 6 годин.

Для вивчення впливу інтенсивності перемішування проводили експеримент, де різко збільшували інтенсивність перемішування з 100 об./хв. до 500 об./хв.). Зіставлення градієнтів концентрацій показало, що перемішування може збільшити в певних межах витягання сполук титану зі шламу в розчин.

Орієнтовний температурно-часовий режим переробки шламу поданий на рисунку 16.

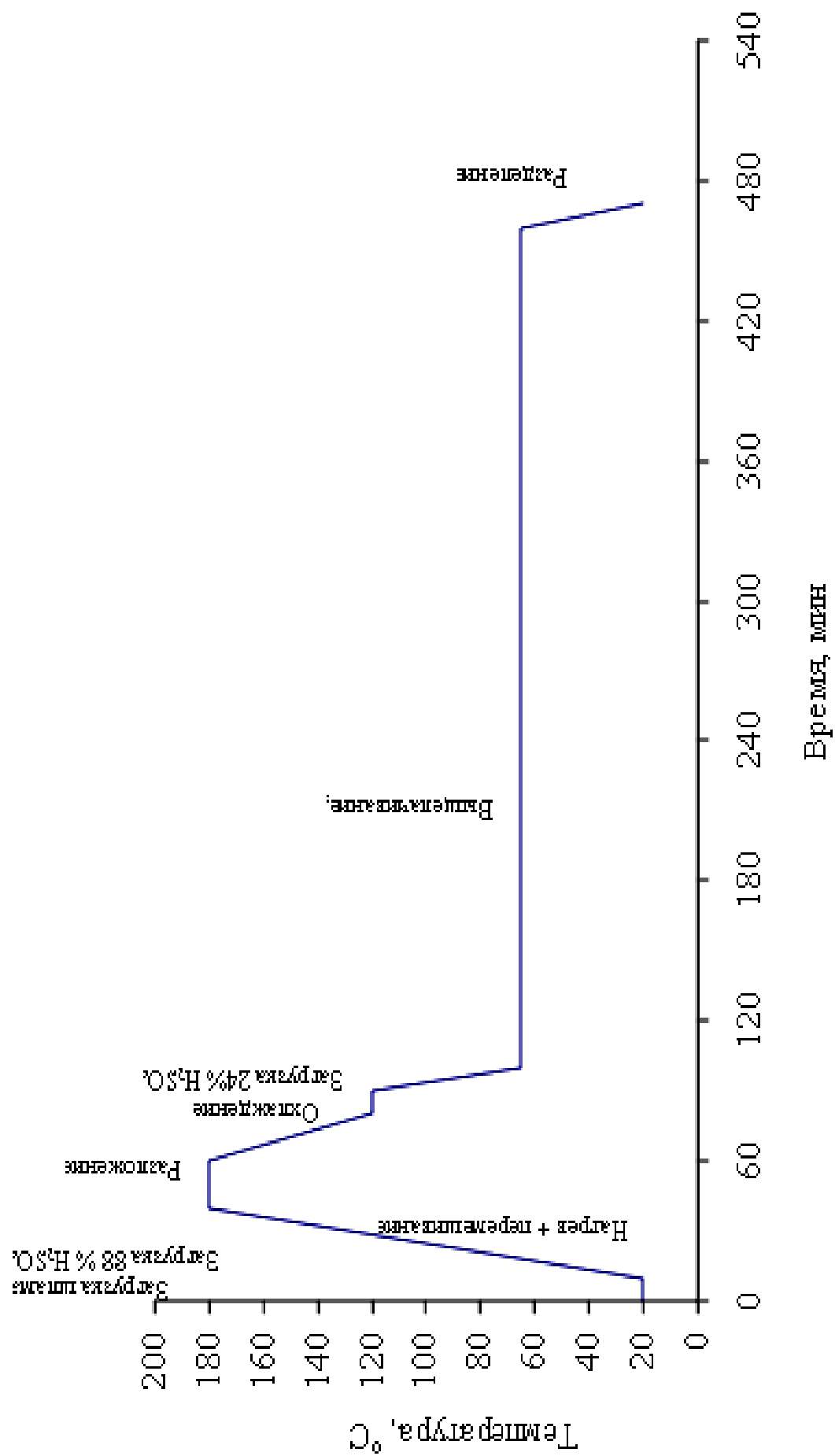


Рисунок 16 - Орієнтовний температурно-часовий режим переробки шламу

Оскільки на умови переходу в розчин сполук титану могли впливати різні умови процесу, у першу чергу концентрація кислоти, температурний режим, кількість реагенту, досліджували вплив зазначених факторів на протікання процесу розкладання.

Таблиця 5 – Вплив природи реагентів і на розкладання сполук титану при температурах 195 ± 2 °С

Номер зразка	Кількість реагенту	Маса добавки по відношенню до маси вологого шламу % мас.	Тривалість процесу «розкладання» - вилуговування, годин	Ступінь витягання (на вміст в шламі) %, мас.
1	-	-	1 - 6	34
2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20	1- 6	49,4
3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40	1 - 6	46,0
4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$	10 + 10	1 - 6	38
5	NH_4Cl	20	1 - 6	51,7
6	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20	без жидкофазного «розтину»	52,8
7	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20	без жидкофазного «розтину»	2,9
8	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3	1	56,1
9	карбамід	5	1	52,1

Отримані дані показують, додавання реагентів в робочий розчин на стадії «розтину» в режимі жидкофазного розкладання дозволяє збільшити ступінь витягання титану в технологічний розчин (зіставлення зразка №1, де розкладання провели без добавок, із зразками №№ 2-5, в яких розкладання проведене з введенням в розчин добавок). Ефективність застосування іншого підходу, а саме проведення твердофазної реакції з реагентами з подальшим вилуговуванням показано на зразках

№ 6 - 7. У цих експериментах виключали рідкофазне розкладання. Проводили перемішування вологого (без підсушування) шламу з амоній сульфатом, прожарювали отриману суміш шламу з реагентом при 300°C (обр.№6) і 400°C (обр.№7) в муфельній печі з доступом повітря. Отриманий продукт твердофазного розкладання (спік) розтирали до однорідної маси і проводили вилуговування 24% сірчаною кислотою. В результаті в рідку фазу в розчин перейшло 52,8% титана (зр.№6). Підвищення температури твердофазної реакції до 400°C за тих же умов подрібнення і вилуговування 24% сульфатною кислотою в аналогічних умовах сполук титану із спека показало, що при подібному підході підвищення температури недоцільне, оскільки призводить до зниження вмісту сполук титану в розчині (обр.№7). Експеримент узгоджується з даними термографічних досліджень і свідчить про перехід сполук титану в нерозчинну в умовах вилуговування модифікацію при температурі порядку 300°C . Прожарення при температурі 300°C є енерговитратним процесом. Проте такий підхід має і перевагу: виключається необхідність витрати концентрованої сульфатної кислоти.

5 ДОСЛІДЖЕННЯ ІНШИХ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕРОБКИ ШЛАМІВ

5.1 Експрес-визначення концентрації титан діоксиду перекисним методом

5.1.1 Застосування методу для визначення малих концентрацій титану

В результаті переробки шламів рідкофазним шляхом, як показано вище, утворюються розчин титан оксосульфату, з якого необхідно добути титан діоксид шляхом здійснення гідролізу значно розбавленого вихідного розчину. Для дослідження процесу гідролізу необхідно застосувати експрес - вимірювання концентрацій титану в розбавлених розчинах, для чого метод, що наведений в розділі 3 не розрахований. Зручним для експрес-визначень є фотоколориметричний метод. Так, наприклад, титан утворює з перекисом водню в кислому середовищі жовто-помаранчовий комплекс $[\text{TiOH}_2\text{O}_2]^{2+}$. Фотоколориметричний метод, заснований на використанні властивості титану утворювати такий комплекс є досить простим і вибіркоким. Молярний коефіцієнт гасіння при $\lambda_{\text{макс}} = 440$ нм складає $\sim 7,0 \cdot 10^2$ (питоме поглинання 0,015).

Найкращим середовищем для дослідження взаємодії титану з перекисом водню є сульфатнокислі розчини (в межах 1,5— 3,5 н. H_2SO_4). В присутності значної кількості заліза (III) його можна маскувати фосфатною кислотою. Фосфатна кислота деякою мірою знижує інтенсивність забарвлення перекисного комплексу титану внаслідок комплексоутворення з ним.

Присутність флуоридів, що міцно зв'язують титан, робить неможливим його визначення перекисним методом. Винна кислота в невеликих кількостях не заважає визначенню. Визначенню титану за допомогою перекису водню заважають також іони металів, що мають власне забарвленням, і іони, які утворюють з гідроген пероксидом перекисні комплекси (V, Mo, U, Nb, Gr). З цих металів найбільш шкідливим є ванадій. При 410 нм поглинання перекисного комплексу ванадію складає приблизно чверть поглинання відповідного комплексу титану. Забарвлення перекисних комплексів інших металів слабкіше.

Підвищення чутливості перекисного методу визначення титану досягається у присутності комплексона III або комплексона IV. В цьому випадку виходять від-

повідні змішані комплекси титану. При розробці методу використана методика аналізу, наведена в [15].

5.1.2 Реагенти і розчини

1. Гідроген пероксид, 3%-вий розчин.
2. Стандартний розчин титану, 1 мг/мл Ті.

Приготування стандартного розчину здійснюють таким чином: 0,8350 г чистого TiO_2 , прожареного при температурі $\sim 900^{\circ}C$, сплавають з 8г $K_2S_2O_7$. Прозорий плав охолоджують і розчиняють в 150 мл гарячої H_2SO_4 (1 : 2). Розчин після охолодження розбавляють сульфатною кислотою (1:5) в мірній колбі ємкістю 500мл, упарюють розчин до початку виділення білого диму. Після охолодження споліскують стінки чашки водою, розчин добре перемішують і знову упарюють до появи білого диму. Цю операцію повторюють ще раз для повного видалення слідів HF. Охолоджений розчин розбавляють сульфатною кислотою (1:5) в мірній колбі ємкістю 500 мл і перемішують. В аліквотній частині отриманого розчину гравіметричним методом визначають концентрацію титану у вигляді TiO_2 . До розчину додають стільки H_2SO_4 (1:5), щоб концентрація титану в нім була точно 1 мг/мл, проводять операцію розведення та будують калібровочний графі, представлений на рисунку (17).

Робочі розчини отримують відповідним розбавленням основного розчину 1 н сульфатною кислотою.

3. Фосфатна кислота, концентрована.

5.1.3 Методика визначення титан діоксиду

Аналізований розчин, що містить не більше 1,5 мг Ті, підкисляють в мірній колбі ємкістю 50 мл такою кількістю H_2SO_4 , щоб її концентрація в кінцевому розчині відповідала ~ 2 н. Додають 1 мл фосфатної кислоти (для маскування заліза (Ш)), 5 мл розчину гідроген пероксиду, доводять водою до мітки, перемішують і вимірюють поглинання розчину при 440 нм ; як розчин порівняння використовують воду.

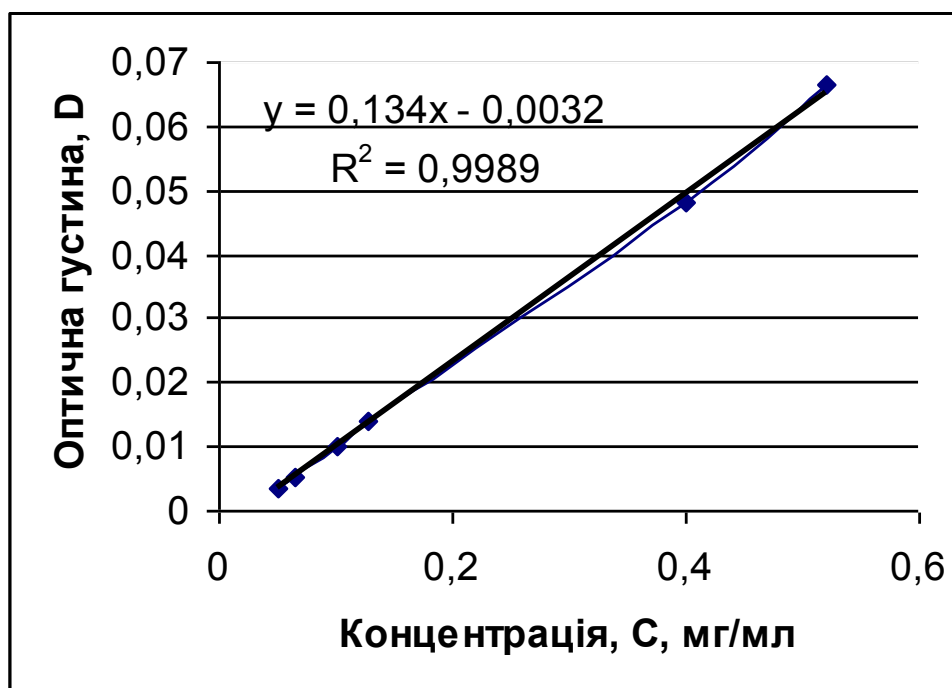


Рисунок 17 - Калібровочний графік
для визначення концентрації титану пероксидним методом

5.2 Дослідження процесу гідролізу

Гідроліз сульфату титану широко застосовується в промисловості для отримання двоокису титану з технічних розчинів. Гідроліз – одна з найважливіших операцій в технології виробництва титан діоксиду пігментного. В процесі гідролізу з розчину титан оксосульфату проходить вилучення титан діоксиду (випадання у вигляді гідроксиду в осад). Особливістю солей титану є те, що вони мають велику схильність до гідролізу та утворення колоїдних розчинів, однак гідроліз сильно залежить від концентрації титану, кислотності середовища. Виділення титан діоксиду з розчинів, отриманих зі шламів шляхом гідролізу потребує проведення досліджень, бо за складом досліджувані розчини суттєво відрізняється від розчинів основного виробництва: розчини мають нижчу в декілька разів концентрацію титан діоксиду при одночасно високому значенні кислотного фактору.

Для проведення процесу гідролізу використовували сульфатно-кислотний розчин, отриманий після розкладання кислого шламу, що містив титан оксосульфат (вихідний розчин).

Для проведення досліджень гідролітичних процесів готували дослідні розчини таким чином: до 1 л дистильованої води додавали вихідний розчин в кількості від 5 до 40 мл. Вихідний розчин містив 0,23 моль/л TiO_2 та біля 2,5 моль/л вільної H_2SO_4 . Процес гідролізу досліджували в температурному інтервалі 298-328К. Процес проводили в умовах постійного перемішування автоматичною мішалкою з контрольованою швидкістю на 140-150 об/хв в скляній колбі при постійній температурі. Нагрівання здійснювали за допомогою електричного колбонагрівача, який дозволяв підтримувати температуру з точністю $\pm 2^\circ\text{C}$. В процесі експерименту через певні проміжки часу відбирали проби отриманого розчину, який швидко охолоджували водою до кімнатної температури. Процес проводили до помутніння розчину. Протягом реакції експериментально оцінювали склад іонної (TiO^{2+}) і колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форм титану за методом Бабко [17]. Паралельно з визначенням складу в розчині TiO^{2+} та $\text{TiO}(\text{OH})_2$ проводили заміри концентрації водневих іонів за допомогою іонометру И-160М. Вміст титану визначали за допомогою гідроген пероксиду за методикою, наведеною в розд. 5.1.

Визначення концентрації колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форми титану проводили таким чином: з експериментального розчину через певні проміжки часу відбирали проби в кількості 2 мл, переносили до колби ємністю 50 мл, додавали 20 мл 2н сульфатної кислоти та кип'ятили протягом 5 хвилин. Отриманий розчин охолоджували при кімнатній температурі та переносили до мірної колби ємністю 25 мл, додавали 1 мл 3% розчину гідроген діоксиду і доводили до мітки 2н сульфатною кислотою. Після цього вимірювали поглинання жовтого розчину при 440 нм; в якості розчину порівняння використовували дистильовану воду. Результати досліджень наведені в таблицях 6-13.

Таблиця 6 - Результати експериментальних досліджень гідролізу розчину TiOSO_4 при температурі 308 К (відношення концентрації вихідного розчину до об'єму дистильованої води 1:100)

Час протікання процесу, хв.	Концентрація іонної (TiO^{2+}) форми титану, мг/мл	Концентрація колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форми титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, ммоль/л	Значення рН
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	4,430
15	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	4,489
20	0,2531	0,2649	0,0118	0,120	4,486
27	0,2437	0,2633	0,0196	0,200	4,487
35	0,2357	0,2602	0,0245	0,250	4,486
40	0,2311	0,2594	0,0283	0,289	4,483
50	0,2283	0,2589	0,0306	0,312	4,483
55	0,2273	0,2581	0,0308	0,314	4,486
60	0,2262	0,2576	0,0314	0,320	4,481
70	0,2260	0,2574	0,0314	0,320	4,479

Таблиця 7 – Результати експериментальних досліджень гідролізу розчину TiOSO_4 при температурі 313 К при відношенні концентрації вихідного розчину до об'єму дистильованої води 1:100

Час протікання процесу, хв.	Концентрація іонної (TiO^{2+}) форми титану, мг/мл	Концентрація колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форми титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, ммоль/л	Значення рН
0,2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	4,397
0,25	0,2933	0,2950	0,0017	0,0173	4,452
5	0,2874	0,2941	0,0067	0,0684	4,458
10	0,2816	0,2933	0,0117	0,1190	4,453
15	0,2748	0,2924	0,0176	0,1800	4,449
20	0,2547	0,2853	0,0306	0,3120	4,446
22,5	0,2368	0,2811	0,0443	0,4520	4,445
25	0,2464	0,3034	0,0570	0,5820	4,443
30	0,2186	0,2794	0,0608	0,6200	4,441
35	,2097	0,2733	0,0636	0,6490	4,440
42,5	0,2087	0,2726	0,0639	0,6520	4,439

Таблиця 8 – Результати експериментальних досліджень гідролізу розчину TiOSO_4 при температурі 318 К при відношенні концентрації вихідного розчину до об'єму дистильованої води 1:100

Час протікання процесу, хв.	Концентрація іонної (TiO^{2+}) форми титану, мг/мл	Концентрація колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форми титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, ммоль/л	Значення рН
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	4,330
2,5	0,2335	0,2448	0,0113	0,115	4,395
5	0,2257	0,2418	0,0161	0,164	4,408
8	0,2170	0,2395	0,0225	0,230	4,412
10	0,2047	0,2353	0,0306	0,312	4,412
12	0,1925	0,2337	0,0412	0,420	4,412
13	0,1847	0,2337	0,0490	0,500	4,413
14	0,1729	0,2516	0,0587	0,599	4,408
15	0,1700	0,2308	0,0608	0,620	4,405
16	0,1670	0,2292	0,0622	0,635	4,409
18	0,1629	0,2283	0,0654	0,667	4,407
20	0,1610	0,2280	0,0670	0,684	4,407
25	0,1603	0,2279	0,0676	0,690	4,404

Таблиця 9 – Результати експериментальних досліджень гідролізу розчину TiOSO_4 при температурі 323 К при відношенні концентрації вихідного розчину до об'єму дистильованої води 1:100

Час протікання процесу, хв.	Концентрація іонної (TiO^{2+}) форми титану, мг/мл	Концентрація колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форми титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, ммоль/л	Значення рН
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	4,377
0,5	0,2783	0,2866	0,0083	0,085	4,398
1,75	0,2534	0,2759	0,0225	0,260	4,411
3	0,2299	0,2716	0,0417	0,425	4,410
5	0,2193	0,2702	0,0509	0,519	4,414
7	0,2107	0,2693	0,0586	0,598	4,417
9	0,1975	0,2647	0,0672	0,640	4,417
10	0,1979	0,2632	0,0653	0,666	4,417
11	0,1963	0,2629	0,0666	0,680	4,415
12	0,1951	0,2627	0,0676	0,69	4,414
13	0,1932	0,2618	0,0686	0,700	4,413
14	0,1930	0,2616	0,0686	0,700	4,412

Таблиця 10 – Результати експериментальних досліджень гідролізу розчину TiOSO_4 при температурі 328K при відношенні концентрації вихідного розчину до об'єму дистильованої води 1:100

Час протікання процесу, хв.	Концентрація іонної (TiO^{2+}) форми титану, мг/мл	Концентрація колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форми титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, ммоль/л	Значення рН
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	4,380
0,25	0,2370	0,2615	0,0245	0,254	4,425
0,5	0,2254	0,2598	0,0344	0,351	4,435
1,0	0,2105	0,2554	0,0449	0,458	4,428
1,5	0,1933	0,2489	0,0556	0,567	4,427
2,0	0,1809	0,2444	0,0635	0,648	4,425
2,5	0,1713	0,2383	0,0670	0,684	4,424
3,0	0,1680	0,2351	0,0671	0,685	4,420
3,5	0,1663	0,2349	0,0686	0,700	4,413
4,5	0,1639	0,2335	0,0696	0,710	4,412

Таблиця 11 – Результати експериментальних досліджень гідролізу розчину TiOSO_4 при температурі 318 К при відношенні концентрації вихідного розчину до об'єму дистильованої води 1:25

Час протікання процесу, хв.	Концентрація іонної (TiO^{2+}) форми титану, мг/мл	Концентрація колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форми титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, ммоль/л	Значення рН
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	4,302
20	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	4,280
29	0,8646	0,9136	0,0490	0,500	4,267
30	0,8478	0,9064	0,0586	0,598	4,262
40	0,8192	0,8976	0,0784	0,800	4,260
50	0,7833	0,8813	0,0980	1,000	4,256
60	0,7640	0,8729	0,1089	1,111	4,250
70	0,7488	0,8689	0,1201	1,226	4,245
80	0,7325	0,8624	0,1299	1,326	4,240
100	0,7305	0,8813	0,1508	1,539	4,236
130	0,6970	0,8613	0,1643	1,676	4,234
180	0,6912	0,8607	0,1695	1,730	4,230
190	0,6883	0,8598	0,1715	1,750	4,226
200	0,6864	0,8589	0,1725	1,760	4,222
210	0,6862	0,8587	0,1725	1,760	4,215

Таблиця 12 – Результати експериментальних досліджень гідролізу розчину TiOSO_4 при температурі 318 К при відношенні концентрації вихідного розчину до об'єму дистильованої води 1:50

Час протікання процесу, хв.	Концентрація іонної (TiO^{2+}) форми титану, мг/мл	Концентрація колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форми титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, ммоль/л	Значення рН
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	4,366
10	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	4,360
15	0,4495	0,4789	0,0294	0,300	4,355
20	0,4255	0,4757	0,0502	0,512	4,350
25	0,4075	0,4712	0,0637	0,650	4,345
30	0,3914	0,4698	0,0784	0,800	4,341
35	0,3754	0,4659	0,0905	0,923	4,338
40	0,3654	0,4634	0,0980	1,000	4,335
45	0,3597	0,4626	0,1029	1,05	4,331
50	0,3525	0,4603	0,1078	1,100	4,327
55	0,3492	0,4599	0,1107	1,130	4,325
60	0,3453	0,4592	0,1139	1,162	4,323
90	0,3451	0,4590	0,1139	1,162	4,318

Таблиця 13 – Результати експериментальних досліджень гідролізу розчину TiOSO_4 при температурі 318 К при відношенні концентрації вихідного розчину до об'єму дистильованої води 1:200

Час протікання процесу, хв.	Концентрація іонної (TiO^{2+}) форми титану, мг/мл	Концентрація колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форми титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, мг/мл	Різниця концентрацій між колоїдною та іонною формами титану, ммоль/л	Значення рН
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,00	4,55
2	0,0990	0,1108	0,0118	0,12	4,63
3	0,0897	0,1093	0,0196	0,20	4,61
4	0,0830	0,1075	0,0245	0,25	4,60
5	0,0755	0,1049	0,0294	0,30	4,60
6	0,0695	0,1018	0,0323	0,33	4,60
7	0,0646	0,0989	0,0343	0,35	4,60
8	0,0579	0,0971	0,0392	0,40	4,60
9	0,0482	0,0952	0,0470	0,48	4,60
10	0,0396	0,0935	0,0539	0,55	4,60
11	0,0345	0,0913	0,0568	0,58	4,60
12	0,0310	0,0898	0,0588	0,60	4,60
13	0,0275	0,0873	0,0598	0,61	4,60
14	0,0255	0,0863	0,0608	0,62	4,60

Процес проводили без додаткового введення у розчин домішок, які могли б виконувати роль центрів кристалізації.

Відомо [18, 19], що температура є одним з основних факторів, що впливає на процес гідролізу титан оксосульфату. Вплив температури на кінетику гідролізу експериментальних розчинів (після розведення) TiOSO_4 показано на рисунку 18: збільшення температури при рівних умовах (відношення вихідного розчину до

об'єму дистильованої води складав 1:100) швидкість гідролізу очікувано збільшується.

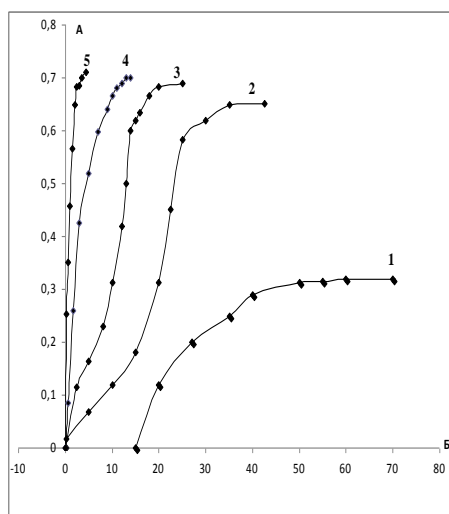


Рисунок 18 – Вплив температури на швидкість гідролізу титан діоксиду
 А – концентрація титан гідроксиду $\text{TiO}(\text{OH})_2$, ммоль/л, Б – час, хв. Температура гідролізу (К): 1 – 308, 2 – 313, 3 – 318, 4 – 323, 5 – 328

На основі отриманих експериментальних даних табл. 6-13 розраховані константи швидкості першої та другої стадій гідролізу (K_1 та K_2) за рівнянням реакції першого порядку.

На першій стадії гідролізу, яка характеризується константою швидкості K_1 , відбувається утворення зародків колоїдного титан гідроксиду, а на другій, яка характеризується константою швидкості K_2 , - ріст цих зародків.

Значення констант швидкості гідролізу K_1 та K_2 для різних температур наведено в таблиці 14.

Таблиця 14 – Вплив температури на швидкість гідролізу титан діоксиду

Температура (К)	Константа швидкості гідролізу (л/моль·хв)	
	K_1	K_2
308	1,54	1,07
313	2,46	1,21
328	7,1	1,77
323	8,09	3,84
328	25,7	11,93

З рис. 19 видно, що залежність, яка існує між логарифмом константи K_1 (а також K_2) і зворотнім значенням абсолютної температури гідролізу, може бути описана рівнянням Арреніуса.

Значення енергії активації, розраховані на основі отриманих експериментальних даних для першої та другої стадій гідролізу, складають відповідно 9,9 Дж/моль та 6,5 Дж/моль.

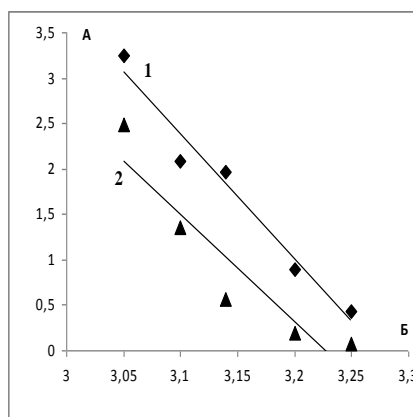


Рисунок 19 – залежність між натуральними логарифмами констант швидкості реакції гідролізу та зворотнім значенням абсолютної температури

А – значення величин логарифмів констант швидкостей гідролізу: 1 – $\ln K_1$, 2 – $\ln K_2$; Б – зворотне значення абсолютної температури гідролізу ($1/T \cdot 1000$)

Таким чином досліджено, що концентрація титан діоксиду та кислотність розчину сильно впливає на процес гідролізу в умовах дослідження. Сильне підвищення швидкості процесу спостерігали в інтервалі 323-328К.

З роботи [18] відомо, що збільшення масового відношення H_2SO_4 (заг.) : TiO_2 (кислотного фактору) в 10%-вому розчині $TiOSO_4$ від вихідного 1,25 до 1,8 викликає спочатку збільшення швидкості гідролізу, а потім її поступове зменшення. При кислотному факторі 2,42 швидкість гідролізу титанілсульфату становиться меншою швидкості його гідролізу в вихідній розчині. Збільшення кислотності розчину збільшує і період індукції. При цьому швидкість саме гідролізу зменшується та збільшується тривалість стадії утворення і росту міцел титан гідроксиду малого розміру.

Плив концентрації титан діоксиду в досліджуваному розчині показаний на рисунку 20. З рисунку видно, що при збільшенні кількості вихідного розчину швид-

кість гідролізу зменшується, але збільшується концентрація титан гідроксиду $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Значення констант швидкості гідролізу K_1 та K_2 наведено в таблиці 15.

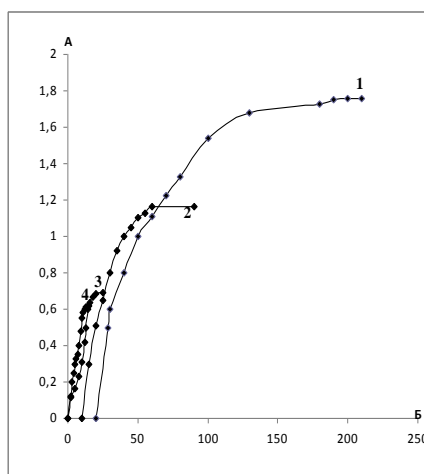


Рисунок 20 – Вплив концентрації титан діоксиду на швидкість гідролізу
 А - концентрація титан гідроксиду $\text{TiO}(\text{OH})_2$, ммоль/л, Б – час, хв.
 Відношення вихідного розчину до об'єму дистильованої води:
 1 – 1:25; 2 – 1:50; 3 – 1:100; 4 – 1:200

Таблиця 15 – Вплив концентрації на швидкість гідролізу титан діоксиду

Відношення об'єму вихідного розчину до об'єму дистильованої води	Константа швидкості гідролізу (л/моль·хв)	
	K_1	K_2
1:25	0,16	0,06
1:50	0,99	0,20
1:100	7,1	1,77
1:200	58,68	10,40

В результаті дослідження процесу гідролізу встановлені температурно – часові умови проведення процесу та розраховані кінетичні характеристики процесу. Для забезпечення оптимальних технологічних умов, що можуть забезпечити контрольоване протікання процесу доцільно розбавляти водою вихідний розчин у 100-150 разів та забезпечити температурний інтервал 323-328К.

6 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ МОДЕЛІ ВИЛУЧЕННЯ ТИТАН ДІОКСИДУ ЗІ ШЛАМУ

6.1 Технологічна схема переробки шламу

На основі досліджених в лабораторних умовах режимів протікання процесів вилучення титан діоксиду з кислого шламу його основного виробництва розроблена технологічна модель процесу.

Основним апаратом комплексу переробки шламу є реактор розкладання шламу періодичної дії Р1 (див. технологічну схему). Реактор Р1 являє собою ємнісний апарат із пристроєм для перемішування, що обігрівается з допомогою рідкого високотемпературного теплоносія, або водяної пари підвищеного тиску. У кришці реактора є люки для завантаження шламу й реагенту. До реактора підключені мірник для дозування концентрованої кислоти М1 і мірник води М2, а також ємність для збору фільтрату Е1 і система нагрівання реактора рідким високотемпературним теплоносієм.

Система нагрівання реактора включає ємність Е3 з електронагрівниками (ТЕНами), розширювальний бачок Е4 і насос НЦ1. Для нагрівання реактора рідкий високотемпературний теплоносій нагрівається електронагрівниками в ємності Е3 і насосом НЦ1 подається в теплообмінний пристрій реактора. Теплоносій, що виходить з теплообмінного пристрою реактора, повертається в ємність Е3. Розширювальний бачок Е4 слугує для прийняття теплоносія за його розширення в результаті нагрівання.

Реактор Р1 з'єднаний з фільтрпресом ФП1, куди подається за допомогою насоса НЦ2 суспензія, що утворилася після вилучення. До фільтра підключені ємності Е1 і Е2, у які надходить фільтрат, що представляє собою розчин титанвмісних сполук. З ємності Е1 розчин подається в реактор Р1 для повторного вилучення. Ємність Е2 служить збірником розчину, звідки він надходить на змішування з розчином основного виробництва двооксиду титану.

6.2 Розрахунок об'єму й завантаження реактора розкладання

Вихідні дані для розрахунку:

$$\text{щільність вологого шламу } \rho_{ш} = 2210 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

$$\text{об'єм кислоти, що заливається, } V_{\text{раз.}} = 1,11 \text{ м}^3$$

$$\text{об'єм реактора, } V_{\text{реак.}} = 0,0885 \text{ м}^3$$

$$\text{об'єм кислоти, що заливається під час вилуження, } V_{\text{вил.}} = 5,0 \text{ м}^3$$

$$\text{коефіцієнт заповнення реактора } \kappa = 0,85$$

$$\text{об'єм шламу, що завантажується} \quad V_{ш} = \frac{M}{\rho_{ш}} = \frac{1000}{2210} = 0,4525 \text{ м}^3$$

Загальний об'єм компонентів, що завантажується в реактор на стадії розкладання:

$$\text{шлам } 0,4525 \text{ м}^3$$

$$\text{кислота } 1,11 \text{ м}^3$$

$$\text{реагент } 0,0885 \text{ м}^3$$

$$\text{Разом } V_{\text{заг.}} = 1,651 \text{ м}^3$$

Об'єм реактора з урахуванням кислоти на вилуження

$$V_p = V_{\text{заг.}} + V_{\text{вил.}} = 1,651 + 5,0 = 6,651 \text{ м}^3.$$

З урахуванням коефіцієнтів заповнення

$$V = \frac{V_p}{\kappa} = \frac{6,651}{0,85} = 7,825 \text{ м}^3.$$

Завантаження дослідного реактора визначається виходячи з його об'єму 1 м^3 . Тоді, якщо на завантаження 1 тонни потрібен реактор $7,825 \text{ м}^3$, то завантаження реактора 1 м^3 становить

$$m = \frac{1}{7,825} = 0,128 \text{ т}.$$

В лабораторних умовах був проведений дослід з розкладання шламу з перемішуванням реакційної суміші повітрям у зіставленні з перемішуванням механіч-

ною мішалкою. Досліди проводилися на установці й за методикою, що наведено в [20]. За повітряного перемішування повітря надходило від пересувного компресора через скляну трубку діаметром 5 мм, нижній кінець якої розташовувався біля дна колби-реактора. Витрата повітря підбиралася візуально за інтенсивністю перемішування реакційної маси. Перемішування механічною мішалкою в дослідах, що зіставляються, проводилося за частоти обертання мішалки $n = 180-200$ об/хв. Інші параметри процесу були однакові. Результати оцінювалися за вилученням зі шламу двооксиду титану. Отримано наступні дані:

за перемішування механічною мішалкою 54,5% - 57,6%;

за перемішування повітрям 51,0%.

Таким чином, у досліді з застосуванням способу перемішування повітрям вихід титан двооксиду є дещо нижчим, але в цілому знаходиться на тому самому рівні, що й при механічному перемішуванні. Становило інтерес перевірити можливість перемішування повітрям на дослідному реакторі.

Перелік і характеристики основного технологічного обладнання, використаного для дослідної установки переробки шламу, наведеної в таблиці 16.

Таблиця 16 – Перелік і характеристики обладнання.

№ п/п	Найменування	Кількість	Характеристики	Позиція за схемою
1	Фільтрпрес	1	Існуючий	ФП1
2	Реактор розкладання шламу	1	Об'єм – $V=1 \text{ м}^3$, Частота обертання мішалки - $n= 180-200$ об/хв, Потужність електродвигуна $N=2,2$ кВт	Р1
3	Мірник концентрованої сульфатної кислоти	1	Існуючий	М1
4	Мірник води	1	Існуючий	М2
5	Ємність фільтрату	1	Об'єм – $V=1 \text{ м}^3$	Е1
6	Ємність готового розчину	1	Об'єм – $V=3 \text{ м}^3$	Е2
7	Ємність нагрівання теплоносія	1	Об'єм – $V=0,1 \text{ м}^3$	Е3

№ п/п	Найменування	Кіль- кість	Характеристики	Позиція за схе- мою
8	Насос відцентровий по- дачі теплоносія	1	$Q=0,7 \text{ м}^3/\text{год}$, $N=1,5 \text{ кВт}$	НЦ1
9	Насос відцентровий по- дачі суспензії	1	$Q= 8-45 \text{ м}^3/\text{год}$; $N=3,2 \text{ кВт}$	НЦ2
10	Бак розширювальний	1	Об'єм – $V=0,03 \text{ м}^3$	Е4
11	Бункер відпрацьованого шламу	1	Існуючий	Б1
12	Конвеєр стрічковий	1	Існуючий	КЛ1

7 АПРОБАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ МОДЕЛІ ВИЛУЧЕННЯ ТИТАН ДІОКСИДУ ЗІ ШЛАМУ

7.1 Режими здійснення технологічних операцій за стадіями технологічного процесу

7.1.1 Опис технологічного процесу переробки шламу

Переробка шламу полягає в його розкладанні шляхом впливу концентрованої сульфатної кислоти за високої температури у присутності реагенту-сульфату амонію, що інтенсифікує процес, наступному вилуговуванні отриманої реакційної маси сульфатною кислотою зниженої концентрації й відділенні розчину, що утворився, від твердої фази фільтруванням. В результаті розкладання нерозчинні в сульфатнокислотних розчинах сполуки титану, що містяться у шламі, перетворюються в розчинні сполуки, які під час вилуговування переходять у розчин. Пропонується цей розчин використовувати в основному виробництві двооксиду титану шляхом його об'єднання з розчином, отриманим під час розкладання ільменіту.

Переробка шламу на дослідній установці проводиться в такій послідовності (див. Додаток А).

З мірника М1 у реактор Р1 заливаються 205кг 95% сульфатної кислоти. Включають перемішувач реактора й, при перемішуванні, у реактор вручну через лійку завантажують 128 кг шламу й 6,4 кг кристалічного амоній сульфату (5% від маси шламу).

По закінченню завантаження в теплообмінний пристрій реактора подається теплоносії, реакційну масу нагрівають до температури 185°C та, продовжуючи перемішувати, витримують її при цій температурі 30 хв. Потім обігрів і перемішування відключають і маса визріває протягом 1-1,5 години, температура протягом цього часу знижується до 100-120°C.

Після охолодження маси проводиться процес вилуговування. Вилуговування проводили 24% розчином сульфатної кислоти й розчином, отриманим після відділення твердої фази на фільтрі (оборотним розчином).

У першому випадку під час вилуження в реактор Р1 з мірника М1 заливають 189 кг 95% сульфатної кислоти й з мірника М2 560 кг води, включають перемішувач, і суспензію перемішують протягом 6 годин за температури 65-70°C. Вказаний температурний режим підтримують подачею теплоносія в теплообмінний пристрій реактора. Замість 95% сульфатної кислоти може використовуватися гідролізна кислота з основного виробництва двооксиду титану за відповідного її доведення до масової частки 24%. Після завершення вилужування обігрів відключають і суспензію витримують, знижуючи температуру до 25-30°C (за необхідності суспензія може бути залишена на визрівання без нагрівання до 24 годин).

Охолоджену суспензію з реактора Р1 за допомогою насоса НЦ2 подають на фільтрпрес ФП1. Одержуваний при фільтруванні розчин (фільтрат) надходить у ємність Е1.

Після розвантаження реактора й завершення процесу фільтрації реактор оглядається, за необхідності проводиться його чищення. Потім реактор знову завантажується й технологічний цикл повторюється.

Другий цикл відрізняється від першого тим, що вилуження ведеться оборотним розчином, отриманим у першому циклі. У цьому випадку, після розкладання шламу й охолодження маси, у реактор Р1 заливається розчин з ємності Е1. Процеси вилуження й фільтрації ведуться за тих же температурно-тимчасових режимів, що й у першому циклі. Розчин, що надходить із фільтра ФП1 у другому циклі, подається в ємність Е2, звідки він після накопичення й аналізу направляється в основне виробництво двооксиду титану.

Реактор розкладання шламу має наступний зразковий технологічний цикл:

завантаження 95% сульфатної кислоти	0,1 год;
завантаження шламу й реагенту	0,25 год;
нагрівання реакційної суміші	3,0 год;
витримка за температури 185°C	0,5 год;
охолодження реакційної маси	1-1,5 год;
завантаження вилужуючого реагенту	0,25 год;

вилуження	6,0 год;
охолодження суспензії	0,5 год;
фільтрація	1-2 год;
огляд і чищення реактора	0,1 год
<hr/>	
Повний оборот реактора	12,7 -14,2 год.

7.1.2 Матеріальний баланс за стадіями технологічного процесу

Стадія розкладання шламу

Вихідні дані:

Маса шламу	1000 кг
Вологість шламу	19,5% (мас.)
Кислотність шламу (на моногідрат)	9,5% (мас.)
Вміст сполук титану в перерахуванні на TiO_2	42% (мас.)
Концентрація вихідної сульфатної кислоти	95% (мас.)
Концентрація реакційної кислоти після змішування, з урахуванням вологості й кислотності шламу	88% (мас.)
Модуль змішування	1,6
Кількість сульфату амонію, щовводиться,	5% (мас.) від шламу
Ступінь перетворення	0,5
Матеріальний баланс процесу розкладання наведений в табл.17.	

Таблиця 17 – Матеріальний баланс стадії розкладання

Прихід, кг			Витрата, кг		
1) Шлам, у тому числі: вода	195,0	1000,0	1) Реакційна маса, у тому числі: розчинні сполуки титану (TiOSO ₄)	420,0	2650,0
сполуки титану (TiO ₂)	420,0		нерозчинні сполу- ки титану	210,0	
кислота залишкова (на моногідрат)	95		2) Кислота й домі- шки (у т.ч. сполу- ки, що утворилися)	2020,0	
домішки	290,0	1600,0			
2) Кислота сульфатна (масова частка 95%) у тому числі: моногідрат					
вода	1520,0				
3) Амоній сульфат	80,0	50,0			
РАЗОМ		2650,0	РАЗОМ		2650,0

Кількість розчинних сполук титану приймалися за реакцією, виходячи з молекулярних мас TiO₂(80) і TiOSO₄(160). Стадія вилуговування

Вихідні дані:

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

Таблиця 18 – Матеріальний баланс стадії вилуговування

Прихід, кг			Витрата, кг		
1. Реакційна маса, у тому числі: розчинні сполуки ти- тану (TiOSO ₄)	420,0	2650,0	1) Суспензія, у тому числі: розчинні сполуки титану (TiOSO ₄)	420,0	8500,0
нерозчинні сполуки титану (на TiO ₂)	210,0		нерозчинні сполу- ки титану (на TiO ₂)	210,0	
кислота й домішки	2020,0		кислота й домішки	7870,0	
2) Кислота сульфатна (масова частка 24%) у тому числі: моногідрат		5850			
вода	1404,0				
	4446,0				
РАЗОМ		8500,0	РАЗОМ		8500,0

Стадія фільтрації

Вихідні дані:

маса вологого осаду, що утвориться, на 1000 кг вихідного шламу

(усереднене значення, отримане за дослідними даними) 500 кг

вологість осаду 20% (мас)

Матеріальний баланс стадії фільтрації наведений в табл.19.

Таблиця 19 – Матеріальний баланс стадії фільтрації

Прихід, кг			Витрата, кг		
1. Суспензія, у тому числі: розчинні сполуки титану (TiOSO ₄)	420,0	8500,0	1. Фільтрат, у тому числі: розчинні сполуки ти- тану (TiOSO ₄)	420	10000,0
нерозчинні сполу- ки титану (на TiO ₂)	210,0		Кислота й розчинні домішки	7580,0	
кислота й домішки	7870,0		2. Осад, у тому числі: нерозчинні сполуки титану (на TiO ₂)	500	
			вода	210,0	
			домішки	100,0	
				190,0	
РАЗОМ		8500,0	РАЗОМ		8500,0

7.2 Результати апробації технологічної моделі

7.2.1 Дослідження можливості об'єднання титанвмісних розчинів, отриманих переробкою ільменіту й шламу

Дана частина роботи включала вивчення можливості об'єднання титанвмісних розчинів, отриманих переробкою ільменіту (основний розчин) і шламу (вторинний розчин).

Титанвмісні розчини, одержувані як переробкою ільменіту, так і переробкою шламу, надалі повинні проходити ті самі операції. Можна зробити припущення про економічну доцільність поєднання вторинного розчину від переробки шламу з титанвмісним розчином основного виробництва.

Згідно даних ВАТ «Суміхімпром» титанвмісний розчин, одержуваний переробкою ільменіту, має характеристики, наведені в таблиці 20.

Таблиця 20 – Фізико-хімічні характеристики титанвмісного розчину основного виробництва

Найменування показника	Нормований показник
1.Щільність, г/см ³	1,48 – 1,51
2.Кислотний фактор	0,8 – 1,0
3.Масова концентрація двооксиду титану, г/дм ³ , не менш	130
4.Стабільність, не менш	600
5.Тимчасова стабільність, хв, не менш	7 хв

Характеристики розчину після розкладання шламу, визначені на першому етапі НДР, наведені в таблиці 21.

Таблиця 21 – Фізико-хімічні характеристики титанвмісного розчину, отриманого переробкою шламу в лабораторних умовах

Найменування показника	Значення показника	
	Спосіб вилуження	24% сульфатною кислотою
Щільність, г/см ³	1,356	1,376
Ti ₂	40,27	51,2
Fe ²⁺	6,01	9,52
Fe ³⁺	1,08	2,2
Кислотний фактор	8,64	5,6
Стабільність, ум. од.	Більше 1000	Більше 1000
Колір	Ясно-коричневий	Ясно-коричневий

Розчин характеризується зниженим вмістом титанвмісних сполук і підвищеним значенням кислотного фактору. Значення кислотного фактору значно зменшується за використання для вилуження оборотного розчину, тобто розчину, отриманого від першого вилуговування реакційної маси 24% сульфатною кислотою.

Порівняння характеристик розчину основного виробництва з розчином переробки шламу показує, що просте об'єднання розчинів приведе до зниження вмісту титану й підвищенню кислотного фактору, що неприпустимо для подальших операцій.

Теоретичні розрахунки, засновані на аддитивності концентрації, показали, що для того, щоб одержати об'єднаний розчин з характеристиками, що знаходяться у

припустимих межах, частка вторинного розчину, одержуваного переробкою шламу, не повинна перевищувати 10% від основного розчину. У такому випадку вміст титану й кислотний фактор будуть перебувати в межах норми.

Для підтвердження теоретичних розрахунків була поставлена серія експериментів з об'єднання вторинного й основного розчинів. Отримані результати наведені в таблиці 22.

Таблиця 22 – Кислотний фактор розчину, отриманого змішуванням вторинного й основного титанвмісних розчинів

Характеристика вторинного розчину		Кислотний фактор за співвідношення вторинного й основного розчинів		
Вміст TiO_2 , г/дм ³	Кислотний фактор	1:1	1:3	1:9
26,85	5,84*	1,76	0,91	0,69
21,8	7,90	2,11	1,34	0,99
15,10	11,76	1,87	0,98	0,86
20,13	8,80	1,76	1,0	0,72
18,46	9,50	2,06	1,25	0,74

* Зразок отриманий вилуговуванням оборотним розчином.

Наведені результати показують, що за співвідношення вторинного й основного розчинів рівного 1:3 також досягається значне зниження кислотного фактору. Однак, оскільки при цьому буде відбуватися й розведення розчину, тобто зниження вмісту титану, доцільно додавати в основний розчин не більш 10% вторинного.

7.2.2 Результати аналізу дослідного зразка титан діоксиду, отриманого за при апробації розробленої технологічної моделі

В результаті апробації технологічної моделі отриманий зразок титан діоксиду, який проаналізований за допомогою атомно-емісійного аналізу на підприємстві «Сумхімпром» за методикою підприємства. Результати випробувань зразка наведені в таблиці 23.

Таблиця 23 – Результати випробувань дослідного зразка титан діоксиду

Назва показника	Показник
Масова частка рутилу, %	96,7
Масова частка TiO_2 , %	94,6
Масова частка Fe, %	1,33
Масова частка Ni, %	0,00110
Масова частка Co, %	0,00064
Масова частка Cu, %	0,01018
Масова частка Ba, %	0,00145
Масова частка Ca, %	0,05440
Масова частка Mg, %	0,01830
Масова частка Sr, %	0,00065
Масова частка V, %	0,01424
Масова частка Cr, %	0,00582
Масова частка Mo, %	0,02435
Масова частка Cd, %	0,00068
Масова частка Mn, %	0,01789
Масова частка Zn, %	0,00431
Масова частка Al, %	0,00449
Масова частка Zr, %	0,01557
Масова частка Na, %	0,03836
Масова частка P_2O_5 , %	0,08797
Масова частка Pb, %	0,01800
Масова частка Hg, %	Не визначена

Концентрат TiO_2 за сумою показників близький до показників товарних продуктів. Вміст важких металів та інших елементів не перевищує норми. Отриманий продукт може бути розглянутий як концентрат та використаний для очищення та отримання товарної продукції більш високої якості. Позитивним моментом є також високий вміст TiO_2 , що відповідає рутильній модифікації.

8 ОЦІНКА МОЖЛИВОСТЕЙ ВИЛУЧЕННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ ІНШИХ ЦІННИХ РЕЧОВИН ЗІ ШЛАМОВИХ ВІДХОДІВ

8.1 Оцінка можливості використання вторинних відходів у якості компонентів будівельних сумішей

8.1.1 Будівельна кераміка з відходів переробки титанвмісного шламу

Описана технологія передбачає у процесі переробки утворення так званого «вторинного шламу після вилучення титану». Шлам (рис. 21) утворюється після фільтрації технологічної суспензії та вилуговування титану. Після промивання від розчину сульфатної кислоти, шлам має рН водної витяжки 5,9 – 6,5 та його масова частка складає до 30 – 40 % від вихідного титанвмісного шламу.



Рисунок 21- Зовнішній вигляд вторинного шламу.

Оптико-мікроскопічне дослідження промитих зразків шламу доводить, що шлам представляє собою частки різного ступеню дисперсності, що у своїй більшості мають яскраво виражену кристалічну форму.

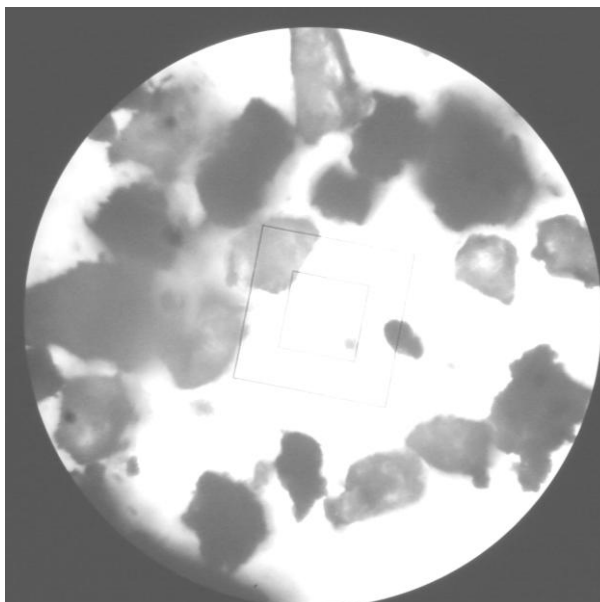


Рисунок 22 - Мікроскопічне дослідження вторинного шламу (400[×]).

З метою створення маловідходної технології переробки титанвмісних шламів було проведено дослідження можливості використання отриманого вторинного шламу у виробництві будівельних матеріалів, зважаючи на те, що зараз такий напрям утилізації різноманітних відходів є вельми актуальним [21]. Так, у виробництві будівельної кераміки використовуються відходи збагачення руд [22], шлаки металургійної промисловості, такі як ваграночні та металургійні шлаки [23-25], зола виносу ТЕС [26], лужні осадові відходи підприємств машинобудівної галузі [27], зола від спалювання осадів стічних вод [28] та багато інших техногенних відходів [29]. Існують технології виробництва цегли й з використанням навіть токсичних компонентів (гальванічного шламу), які знезаражуються і спікаються (імобілізуються) в процесі випалу. Наприклад, у Німеччині гальванічні шлами, що містять гідроксиди важких металів, використовуються як добавка до сировинної маси для виготовлення цегли [30]. Добавка шламу до сировинної в кількості до 5% не надає останній токсичних властивостей [31]. Отже, вирішуються ряд локальних і регіональних еколого-охоронних проблем. По-перше, скорочується територія, що відводиться під відвали, і корисна земля використовується для потреб міста. По-друге, залучаються до справи тисячі тонн небезпечних для довкілля речовин. По-третє, відпадає необхідність у додатковій розробці піщаних кар'єрів для

керамічних виробництв, що також поліпшує екологічну обстановку. По-четверте, одержання цегли із включенням відходів промислового виробництва більш економічно, аніж на основі традиційних сировинних матеріалів. Більш того, при застосуванні добавок зі вторинних матеріалів часто поліпшується міцність, морозостійкість і зовнішній вигляд виробів. До того ж при обробці промвідходів не існує потреби в спеціальному обладнанні: млина й сита є на будь-якому цегельному заводі.

Отже, зважаючи на вихідний склад титанвмісного шламу та технологію, яка використовується, можна зробити припущення, що вторинний шлам, що складається насамперед з титану, феруму та силіцію оксидів, може бути використаний у виробництві цегли у якості добавки до цегляної шихти. [32].

Оксиди феруму, титану й інших металів впливають на цілий ряд найважливіших властивостей керамічних виробів. Найбільший вплив мають оксиди феруму, що знаходяться у шихті у вигляді оксиду (III) Fe_2O_3 . Вони поліпшують спікливість виробів і надають їм забарвлення [33-35].

8.1.2 Дослідження складу вторинного шламу

Якісний та кількісний хімічний аналіз виконували з використанням стандартних методик [15, 36-37].

Хімічний склад вторинного шламу приводиться у таблиці 24.

Таблиця 24 – Склад сухого зразку вторинного шламу (у перерахунку на оксиди), % за результатами хімічного аналізу

	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CuO	MnO	CaO	ZrO	SO_3
%	6,05	23,99	51,38	0,07	0,66	0,54	0,08	10,36

Як видно з таблиці, основні елементні складові шламу: TiO_2 (52%), Fe_2O_3 (24%), SiO_2 (6%), SO_3 (10%). Серед домішок відсутні радіоактивні та важкі метали.

Для уточнення фазового складу шламу, а також для вивчення характеру термічних ефектів зразків шламу були проведені їх термогравіметричні дослідження на дериватографі системи Паулік, ЕРДЕЙ, Q-1500D. Методами DTA, DTG, TG

(рис. 23) показано, що в інтервалі температур 300-440⁰С відбувається розкладання кристалогідратів сульфатної кислоти і має місце часткова сульфатизація оксидів, а розпад утворених сульфатів проходить в інтервалі температур 520-620⁰С. Вище 600⁰С відбувається тільки розкладання ферум і титан сульфатів.

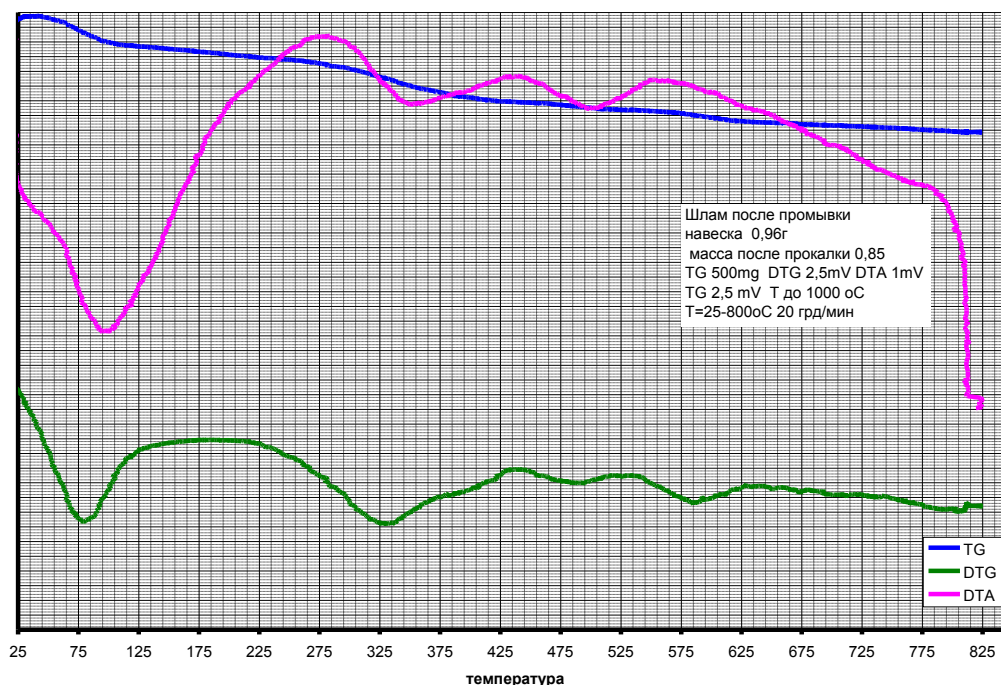


Рисунок 23 - Термограма твердого вторинного шламу
(наважка 0,96 г, після прожарювання 0,85 г)

Хімічний склад шламу дозволяє стверджувати, що відходи, отримані після додаткового вилучення титану, можуть бути використані для виробництва цегли. За класифікацією П. І. Боженова [21], шлам відноситься до першої групи класу Б, тобто твердих речовин, що утворені в результаті фізико-хімічних процесів нижче температури спікання. За технологічним значенням він може мати комплексний вплив на якість керамічного виробу: зменшувати формуючу вологість, надавати черепку забарвлення [33,35], зменшувати температуру обпалу [25]. Сполуки сульфору, що присутні в шламі 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 [31]. Зважаючи на це було проведено попередній випал вторинного шламу

при температурі 600°C до розкладення сульфатнокислих сполук. Зовнішній вигляд обпаленого зразку приведений на рисунку 24.



Рисунок 24 - Вторинний шлам, випалений за температури 600°C.

Проведений аналіз зразків після випалу свідчить про зменшення у складі шламу незв'язаної сульфатної кислоти.

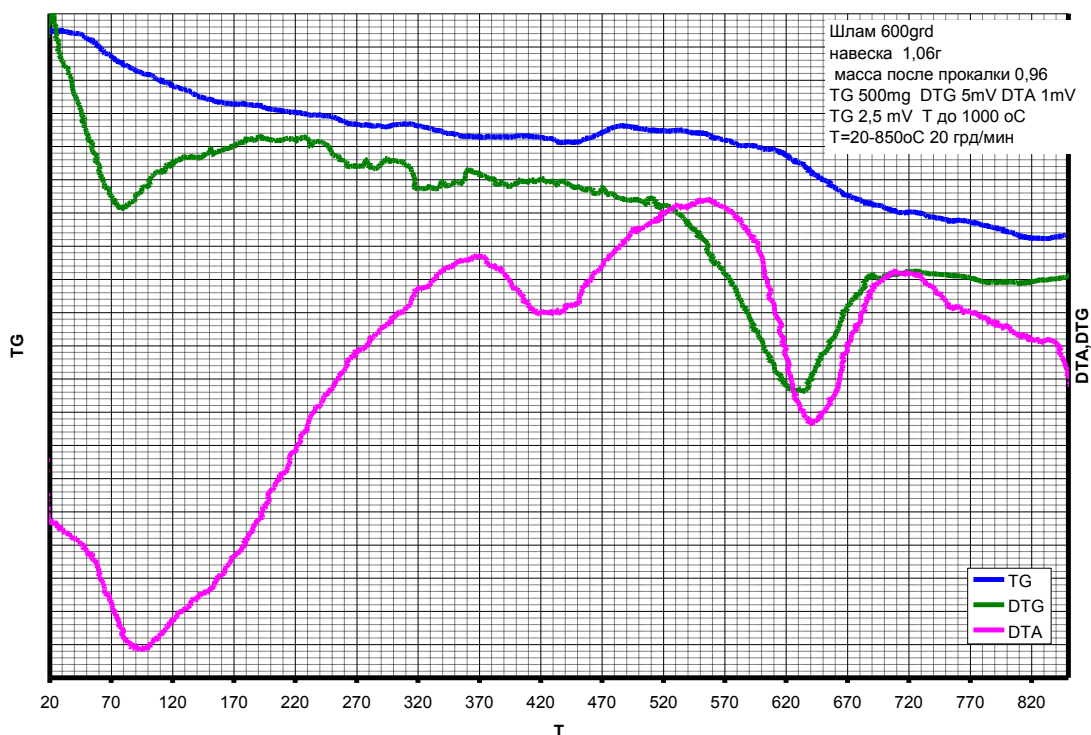


Рисунок 25 - Термограма шламу після попереднього прокалювання (наважка 1,06 г, після прожарювання 0,96 г)

8.1.3 Отримання зразків будівельної кераміки з використанням вторинного шламу та дослідження їх властивостей. Отримання зразків глинистої сировини

З метою підтвердження висунутої пропозиції та вибору оптимальних режимів було отримано зразки керамічних виробів з добавкою вищевказаного шламу та проведено дослідження їх властивостей. З метою порівняння впливу складу шламу на властивості будівельної кераміки у дослідженні було використано первинний титанвмісний шлам виробництва двооксиду титану, вторинний шлам після додаткового вилучення титану та суміш цих двох компонентів у різних співвідношеннях. Усі зразки промивалися до значення рН 6-6,5 та обпалювалися за температури 600 °С, яка була обрана оптимальною за попередніми дослідженнями.

У якості основи було обрано спонділову глину Ірпенського родовища. Спонділова глина є кошовною сировиною для одержання ефективної будівельної цегли [38]. На її основі складаються сировинні суміші з добавками наглинку (40-50 %), лесів і лесовидних 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, нерівнощільність, а обпалені вироби — високе водопоглинення (18 - 26 %), що знижує довговічність і погіршує зовнішній вид. Виходячи з цього, існує доцільність розробки раціональних складів сировинних сумішей на основі спонділових глин саме з добавками відходів промисловості, які в потенції спроможні поліпшити якісні показники готової продукції. З метою вивчення властивостей подібних композицій було досліджено суміші з додаванням 10 - 15 % обпаленого первинного, вторинного шламу та їх сумішей до складу шихти, а також суміші стандартного складу з кварцовим піском. Фізико-хімічні дослідження зразків і визначення їх технологічних властивостей виконувалися за стандартними методиками [39-40] та методиками ДСТУ 530-95, ДСТУ 7025-91, ДСТУ 8462-85, ГОСТ 24816-81.

8.2 Дослідні рецептури будівельних сумішей з використанням вторинних твердих відходів

8.2.1 Фізико-хімічні дослідження компонентів глинистої сировини

Фізико-хімічні дослідження компонентів глинистої сировини наведені в табл.25.

Таблиця 25 Хімічний склад зразків спонділової глини

Компоненти	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Інше
Вміст, %	59,96	10,46	3,10	10,97	1,45	0,28	1,36	1,58	10,52

Враховуючи вміст барвних оксидів, а також оксидів кальцію й магнію в глині та зразках шламу, можна припустити [41], що колір обпалених виробів буде:

- з добавкою 5-10 % шламу - ясно-жовтим;
- з добавкою 15% і більше шламу - світло-жовто-коричневим. Вміст SO₃ у зразках свідчить про можливу появу висолів або вицвітів на поверхні цегли після випалу.

8.2.2 Лабораторні випробування сировини для одержання цегли методом пластичного формування

Підготовку мас для виконання лабораторних випробувань проводили з урахуванням фізико-хімічних властивостей глини і її керамічних характеристик [42].

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 шламу при виготовленні цегли сприяла зменшенню чутливості до сушіння. Для порівняння були виготовлені зразки з добавкою кварцового піску.

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 зразків проводилися на лабораторному вакуумному пресі «Verdes». З кожної маси були відформовані повнотілі зразки-кубики розміром 20x20x20 мм для визначення характеристик випалених зразків.

8.2.3 Дослідження випалювальних властивостей

Після сушіння були відібрані зразки для проведення випалу. Випал лабораторних зразків проводився в електричній печі при температурі 900 °С за наступним режимом.

Режим випалу:

підйом від 20 °С до максимальної температури

зі швидкістю 120 °С/година

7,5 – 8 годин

витримка при кінцевій температурі

2 години

охолодження

24 години

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

Фотографії отриманих зразків приведені на рисунку 26. Можливе в подальшому проведення додаткових досліджень глинистої сировини, спрямованих на розширення колірного асортименту цегли.

Зразки цегли були досліджені за такими показниками, як щільність, водопоглинення, морозостійкість та міцність при стисканні [40] .

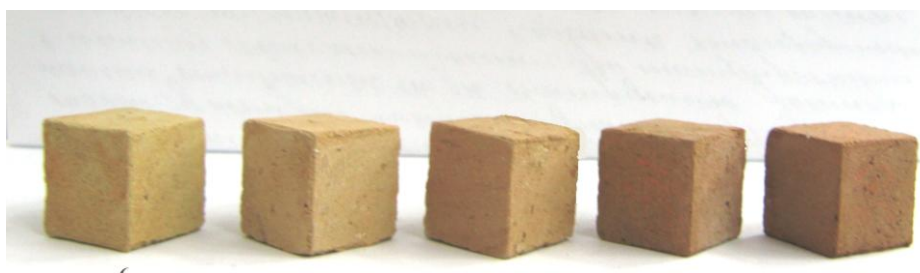


Рисунок 26 - Зразки сформованих кубиків з додаванням суміші перлинного та вторинного шламу у співвідношенні 1:1 (умови спікання: $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, розміри 2×2 см).

Результати фізико-механічних випробувань зразків зі складених мас наведені в таблиці 26 (приведені середні значення для п'яти зразків).

Таблиця 26 – Фізико-хімічні характеристики зразків цегли

№ п/п	Відношення первинного та вторинного шламу	Добавка у шихту, %	Характеристики			
			Середня щільність, г/см ³	Міцність при стисканні, МПа	Водопоглинання, %	Морозостійкість, цикли
1	чиста глина	0	1,278	12	18,98	25
2	пісок	10	1,31	18	18,31	33
3	1:0	10	1,613	25	17,91	23
4		15	1,552	25	20,21	22
5	0:1	10	1,251	24	24,27	34
6		15	1,230	25	21,44	34
7	1:1	10	1,530	28	17,02	35
8		15	1,128	23	20,65	34
9	1:3	10	1,276	21	30,31	28
10		15	1,259	20	30,30	26
11	3:1	10	1,278	20	34,98	33
12		15	1,350	18	32,31	31

На всіх зразках, незалежно від вмісту вторинного шламу, білий наліт водорозчинних солей практично відсутній.

Відзначається висока міцність при стиску обпалених зразків, що дозволить одержувати досить високу марку цегли. Найбільші міцнісні показники отримані на зразках з добавкою 10 % суміші первинного та вторинного шламів у рівному співвідношенні (дослідна маса № 7).

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

Для всіх технологічних операцій з підготовки сировинних компонентів шихти (шлам, глина, можливо, тирса) можливо використовувати те ж саме обладнання, що є звичним для цегляного виробництва, тому підготовку шламу й укладання її в шламозапасник може бути передбачено в масозаготовчому відділенні цеху виробництва цегли.

В результаті досліджень установлено, що з додаванням вторинного шламу у цегляну шихту добрі результати виходять при пластичній підготовці вихідних си-

ровинних матеріалів. Одержувана цегла відповідає вимогам ДСТУ 530-95 і ДСТУ 7484-78 «Цегла й камені керамічні лицьові». Марки цегли – 100, 125 і 150, морозостійкість-не менш 15 циклів. Можливе одержання профільної цегли.

На рис. 27 наведена близька до типової технологічна схема виробництва цегли зі спонділової глини та відходів переробки титанвмісного шламу, яка розвинута до одержання виробів зі збільшеною поруватістю при введенні до складу шихти тирси.

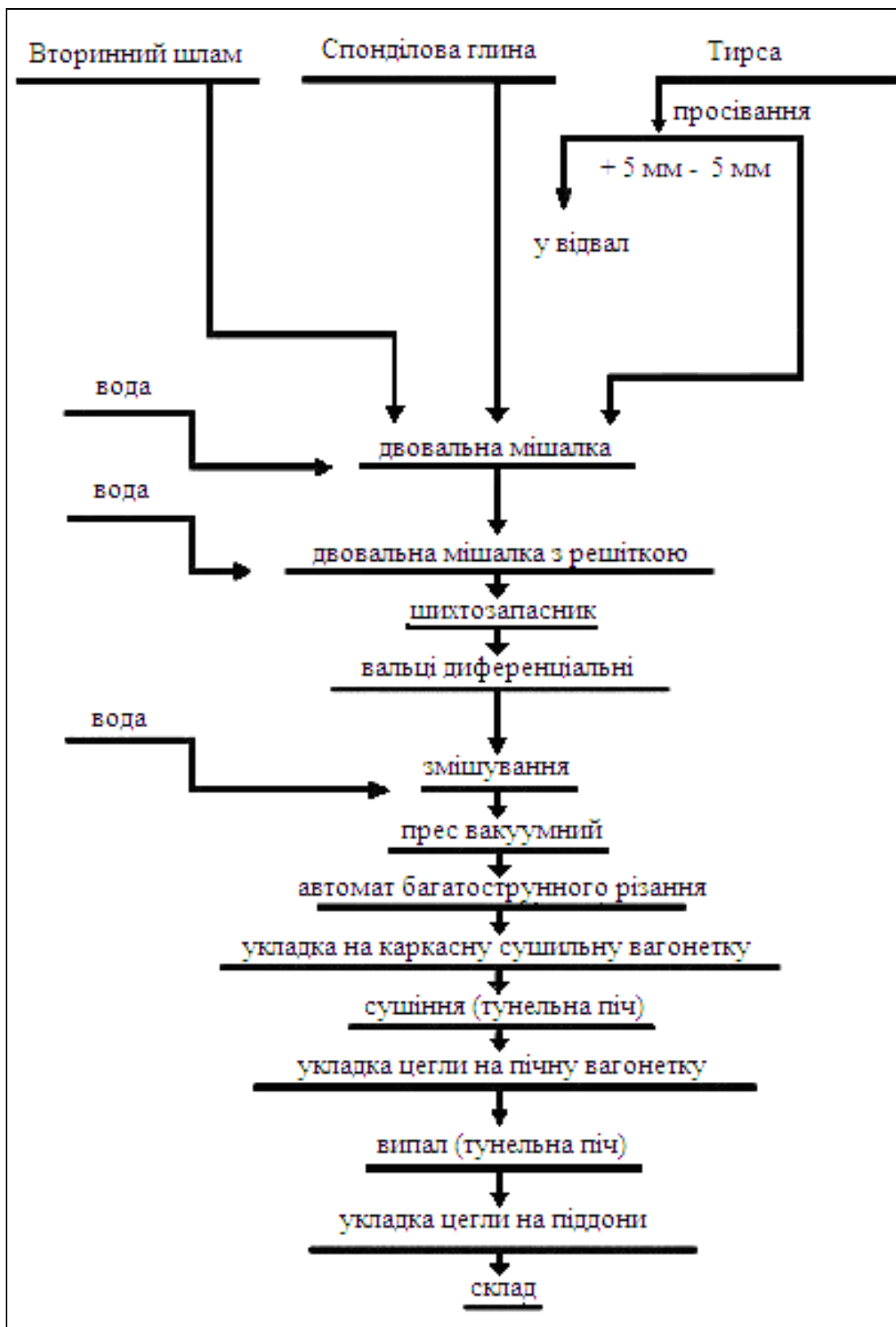


Рисунок 27 Технологічна схема виробництва цегли з використанням відходів переробки титанвмісного шламу.

За результатами вивчення фізичних та хімічних характеристик вторинний шлам після переробки титанвмісних відходів виробництва двооксиду титану складається переважно з титану, феруму та силіцію оксидів.

Вищевказаний шлам доцільно використовувати як добавку у кількості 5 - 15 % до складу шихти у виробництві будівельної кераміки.

З метою підтвердження висунутої пропозиції та вибору оптимальних режимів було отримано зразки керамічних виробів з добавкою первинного та вторинного шламу, а також суміші шламів, які були попередньо відмиті та прожарені за температури 600 °С. Проведено дослідження їх властивостей. Одержувана цегла відповідає вимогам ДСТУ 530-95 і ДСТУ 7484-78 «Цегла й камені керамічні лицьові». Марки цегли – 100, 125 і 150.

Розроблена схема переробки вторинного шламу дає можливість одержання керамічної продукції (цегли) з утилізаційним використанням вторинного шламу на типовому обладнанні і за технологічними параметрами, майже типовими для промисловості керамічних будівельних матеріалів.

ВИСНОВКИ

Результати теоретичних та експериментальних досліджень показали, що процес утилізації шламів виробництва діоксиду титану може бути здійснений як твердофазним шляхом, так і рідкофазним шляхом.

За допомогою досліджень з використанням дифференціально - термічного аналізу розраховані термодинамічні характеристики процесу розкладання шламу у присутності реагенту амоній сульфату, що дає змогу обрати режими твердофазного процесу.

Досліджений вплив природи ряду реагентів, які сприяють розкладанню сполук титану, що містилися у шламі. Визначено, що амоній сульфат є найбільш ефективним серед досліджених реагентів, за допомогою якого отриманий результат витягання сполук титану у розчин зі ступенем не менше 60%. Обґрунтована кількість реагенту в реакційній суміші, яка склала 5-10%.

В лабораторних умовах на модельній пілотній установці досліджені режими стадій розчинення сполук титану та стадії вилуговування та розроблений орієнтовний температурний режим рідкофазного процесу розкладання шламу в середовищі сульфатної кислоти. На основі серії експериментів обрана оптимальна концентрація сульфатної кислоти, яка склала 88%. Досліджений вплив режиму перемішування на протікання процесу розкладання шламу.

На підставі даних лабораторних досліджень і результатів даної НДР розроблена технологічна схема переробки шламових відходів виробництва пігментного двооксиду титану.

Виходячи із заданих температурно-концентраційних умов переробки шламу встановлена можливість використання для розкладання шламу емальованого реактора з обігрівальною сорочкою із застосуванням рідкого високотемпературного теплоносія.

Як теплоносій у пропонованому реакторі може використовуватися водяна пара (рекомендується насичена пара) або рідкий високотемпературний теплоносій (рекомендується поліметилсилоксанова рідина марки ПМС-5).

На підставі розрахунку матеріального балансу встановлені потоки технологічного процесу й норми витрати сировини.

Додатковими дослідженнями в лабораторних умовах встановлено, що застосування оборотного розчину або гідролізної кислоти для вилуговування дозволяє знизити кислотний фактор розчину, одержаного переробкою шламу. Введення цього розчину до 10% в основний розчин, що утворюється при розкладанні ільменіту, дозволяє використовувати змішаний розчин в існуючому виробництві пігментного двооксиду титану.

Результати фізичних та хімічних досліджень показали, що вторинний шлам після переробки титанвмісних відходів виробництва двооксиду титану складається переважно з титан, ферум та силіцій оксидів.

Вторинний шлам доцільно використовувати як добавку у кількості 5 - 15 % до складу шихти у виробництві будівельної кераміки.

Показано, що зразки керамічних виробів з додаванням первинного та вторинного шламу, а також суміші шламів можуть бути використані для виготовлення зразків цегли. Одержувана цегла відповідає вимогам ДСТУ 530-95 і ДСТУ 7484-78 «Цегла й камені керамічні лицьові». Марки цегли – 100, 125 і 150.

Розроблена схема переробки вторинного шламу дає можливість одержання керамічної продукції (цегли) з утилізаційним використанням вторинного шламу на типовому обладнанні і за технологічними параметрами, майже типовими для промисловості керамічних будівельних матеріалів.

Отримані при виконанні НДР дані є вихідними для створення дослідної установки ВАТ «Суміхімпром».

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

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

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

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

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

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

6 Киндяков П.С., Плющев В.Е., Степина С.Б и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов / под ред. К.А.Большакова, в двух томах. – М: Высшая школа, 1965. – Т.1.- 345с.

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

8 Шариков Ф.Ю., Иванов В.К., Шариков Ю.В., Третьяков Ю.Д.Механизм и кинетика формирования диоксида титана в гидротермальных условиях// Журнал неорганической химии. -2006. –Т51, №12. –с 1957-1962

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

10 Сикорская Э.К., Горощенко Я.Г. Очистка сернокислотных растворов титана от примеси железа (III) кристаллизацией двойных аммонийных солей// Журн. прикл. химии. –1977. - Т 1, №6.–С. 1389-1390

11 Recoveri of syntetic rutile and iron oxide from ilmenite ore bi sulfation weit ammonium sulfate/ Lee Chul Tae, Sohn H.Y. // Ind. And Eng. Chem. – 1989.- 28,№12. – С. 1802-1808. – англ.

12 Справочник по растворимости / под ред. Л.Б.Когана /. – Ленинград: Изд «Наука». – 1969. – Т3, С 295

13 Горощенко Я.Г., Сикорская Э.К Изучение растворимости в системе $TiO_2 - FeO - SO_3 - H_2O$ при $125^\circ C$ // Журн. прикл. химии. –1967. - №9.–С. 1941-1946

14 Ляликов Ю.С., Ткаченко Н.С., Добржанский А.В., Сакунов В.И. Анализ железных марганцевых руд и агломеров. М., Изд-во «Металлургия»,1966, 307 с.

15 Марченко З.Фотометрическое определение элементов // М.: Мир. –1971.- 502с.

16 Чернов.Р.В., Ковзун И.Г. Изучение процессов спекания двуокиси титана окислов железа с сульфатом аммония// Журн. прикл. химии. -1974. - №9. - С.1910-1913

17 Бабко А.К., Гридчина Г.И., Набиванец Б.И. ЖНХ, 7, 1962. – С. 132.

18 3 Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана: Сульфаты и их растворы. – Л.: Наука, ЛО, 1980. – 175 с.

19 Техническая двуокись титана и ее получение из измененного ильменита сернокислотным методом. / Отв. ред. доктор хим. наук проф. И.А. Шека. – К.: Наукова думка, 1968.

20 Исследование и разработка ресурсосберегающей технологии переработки отходов, производства ВАТ «Сумыхимпром» / Отчет о НИР. – Шостка: ШИСумГУ, 2008г.

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

22 Фірсов К.М. Відходи збагачення апатит-ільменітових руд – перспективна сировина для отримання вітрифікованих керамічних матеріалів / К.М. Фірсов, М.А. Чиркіна, С.А. Зозуля // I Міжнародна (III Всеукраїнська) науково-практична конференція студентів аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології 23-25 квітня 2008 р., Київ, Збірка тез доповідей. – С. 191.

23 Шугайло Р.А. Влияние скорости нагрева на свойства керамики с золошлаковыми отходами / Р.А. Шугайло, О.А. Шмелева, Е.Г. Богатырева, И.С. Субота // I Міжнародна (III Всеукраїнська) науково-практична конференція студентів аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології 23-25 квітня 2008 р., Київ, Збірка тез доповідей. – С. 175.

24 Подболотов К.Б. Влияние отошителей различного типа на термомеханические характеристики керамического кирпича / К.Б. Подболотов, С.К. Белинко, Е.М. Дятлова // I Міжнародна (III Всеукраїнська) науково-практична конференція студентів аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології 23-25 квітня 2008 р., Київ, Збірка тез доповідей. – С. 199.

25 Абдрахимов В.З. Влияние железосодержащего металлургического шлака на физико-механические показатели кирпича / В.З.Абдрахимов, В.П.Долгий, Е.С.Абдрахимова // Восьмые академические чтения РААСН. Современное состояние и перспектива развития строительного материаловедения. Самара 2004, с.15-16.

26 Ситалло А.В. Влияние скорости нагрева на свойства глинисто-шлаковых масс / А.В. Ситалло // I Всеукраїнської науково-практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів аспірантів та молодих вчених 27-29 квітня 2006 р., Київ, Збірка тез доповідей. – С. 94.

27 Глинина Л.А. Использование гидроксидных осадков машиностроительных заводов в производстве строительной керамики / Л.А. Глинина, В.С. Миронов [и др.]. – М. 1995 г.

28 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

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

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

31 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.

32 Мустафин Н. Р. Клинкерный кирпич из легкоплавких глинистых пород и техногенных отходов / Наиль Рашитович Мустафин.: Дис. канд. техн. наук : 05.23.05 Красково, 2006 128 с. РГБ ОД, 61:06-5/3699.

33 Богдан Е.О. Взаимосвязь структуры и цветовых характеристик объёмно окрашенной архитектурно-строительной керамики / Е.О.Богдан // I Міжнародна (III Всеукраїнська) науково-практична конференція студентів аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології 23-25 квітня 2008 р., Київ, Збірка тез доповідей. – С. 172.

34 Коледа В.В. Ангобне покриття красно-коричневого цвета для лицевой поверхности керамического кирпича / В.В. Коледа, А.В. Зайчук, Е.В. Алексеев // I Міжнародна (III Всеукраїнська) науково-практична конференція студентів аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології 23-25 квітня 2008 р., Київ, Збірка тез доповідей. – С. 243.

35 Слюсарев Р. Розробка кольорових керамічних мас для виготовлення лицевої цегли / Р. Слюсарев // I Всеукраїнська науково-практична конференція з хімії та хімічної технології студентів аспірантів та молодих вчених 27-29 квітня 2006 р., Київ, Збірка тез доповідей. – С. 115.

36 Анализ железных марганцевых руд и агломератов / Ю.С. Ляликов, Н.С. Ткаченко, А.В. Добржанский, В.И. Сакунов. – М., Изд-во «Металлургия»,1966. – 307 с.

37 Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – 976 с.

38 А.С. 1539185 СССР, МКИ С 04 В 33/00. Керамическая масса для изготовления кирпича / В.З.Абдрахимов. - Оpubл. 30.01.90 // Бюл. №4, - 1990. - №4.

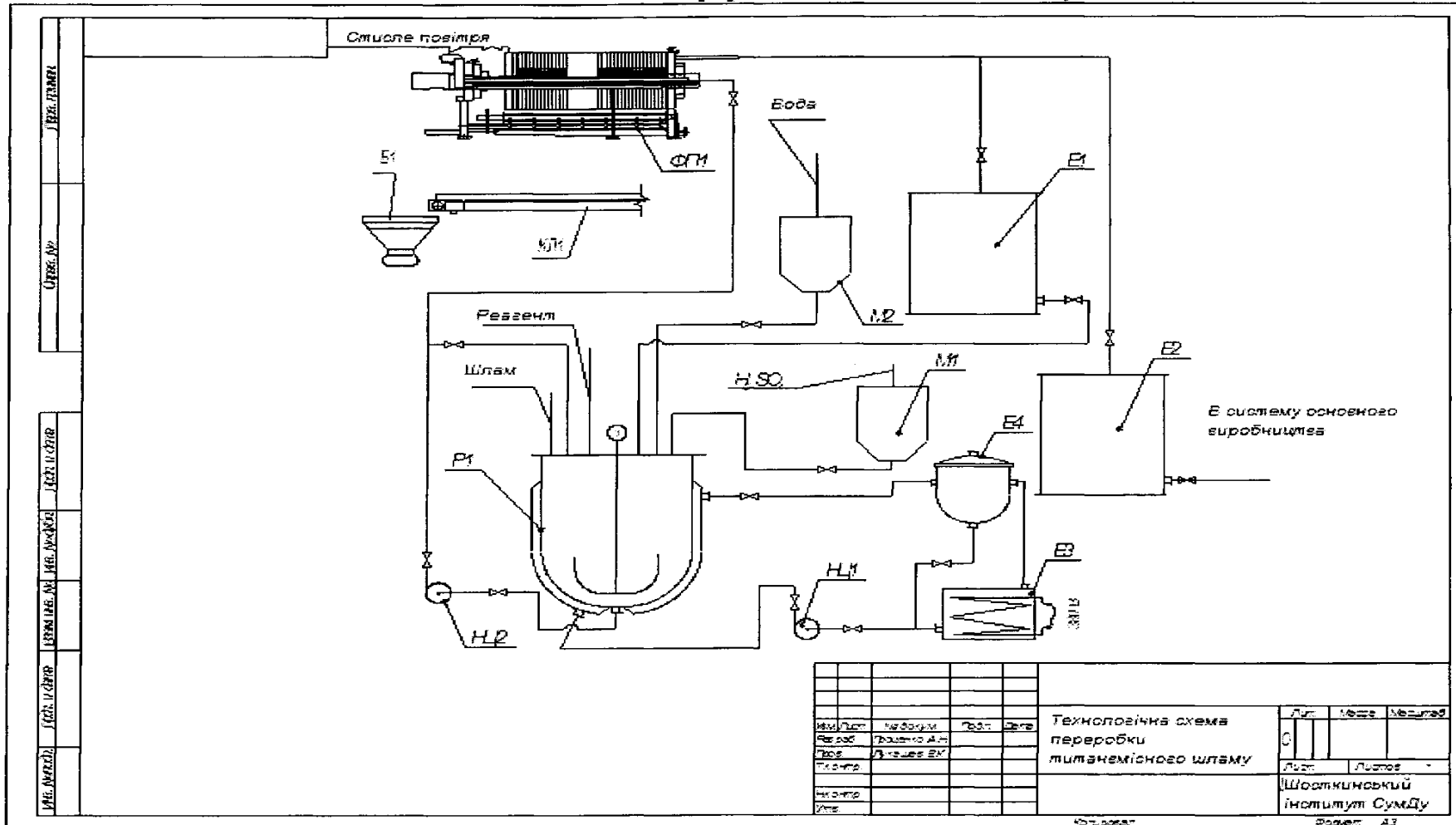
39 Практикум по технологии керамики и огнеупоров / В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, И.Я. Гузман. [и др.] – М.: Стройиздат, 1972. – 350 с.

40 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.

41 Коузов П.А. основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П.А. Коузов. – Л.: Химия, 1971. – 280 с.

42 Желнин Б.И. Растворимость кальция сернокислого двухводного в растворах марганца серно кислого / Б.И. Желнин, Г.И. Горштейн, Л.Х. Безпрозванная // Журнал прикладной химии. – 1973. – Т. 3. – № 3. – С. 506–510.

Додаток А
Технологічна схема переробки титанвмісного шламу



І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.
І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.
І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.
І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.
І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.	І. В. П. П. П.

№	Дат.	Назва	Тод.	Стор.
1	1980	Технологічна А.А.		
2	1980	Д. В. П. П. П.		
3				
4				
5				

Технологічна схема переробки титанвмісного шламу

Лист	Місце	Місцевість
С		
Шосткинський інститут СумДУ		

Формат А3