

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ШЛАМІВ ВИРОБНИЦТВА ТИТАНООКСИДНИХ ПІГМЕНТІВ

Н. О. Круглова

Шосткинський інститут Сумського державного університету
вул. Інститутська, 1, м. Шостка, 41100, Україна. E-mail: knatalialek@mail.ru

В. С. Бахарєв

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського
вул. Першотравнева, 20, м. Кременчук, 39600, Україна. E-mail: v.s.baharev@yandex.ua

Розглянуто питання можливості утилізації твердих відходів виробництва титан(IV) оксиду пігментного для одержання титан(IV) оксиду у якості наповнювача. Досліджено вплив технологічних параметрів на процес вилучення сполук титану зі шламу за допомогою сульфатноокислотної переробки, а саме: присутності домішок-модифікаторів процесу, концентрації сульфатної кислоти, температури, тривалості процесу. Визначено значення енергії активації процесу гідролізу розчинів титан оксосульфату, що дозволило більш повно вилучати у вигляді наповнювача титан(IV) оксид із вмістом 96,7 % рутилу. Розроблено технічні рішення щодо нейтралізації залишкової сульфатної кислоти у «вторинній» мінеральній сировині із залученням золи теплових електростанцій дозволяють використовувати одержаний продукт при виробництві керамічних виробів. Розроблено функціональну та принципову технологічну схеми переробки відходів виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатноокислотною технологією із застосуванням у якості модифікатора процесу амонія сульфату.

Ключові слова: титановмісні відходи, титан(IV) оксид, сульфатноокислотна технологія.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМА ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ

Н. А. Круглова

Шосткинский институт Сумского государственного университета
ул. Институтская, 1, г. Шостка, 41100, Украина. E-mail: knatalialek@mail.ru

В. С. Бахарев

Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского
ул. Первомайская, 20, м. Кременчуг, 39600, Украина. E-mail: v.s.baharev@yandex.ua

Рассмотрен вопрос возможности утилизации твердых отходов производства титан(IV) оксида пигментного для получения титан(IV) оксида в качестве наполнителя. Исследовано влияние технологических параметров на процесс извлечения соединений титана из шлама с помощью серноокислотной переработки, а именно: присутствия примесей-модификаторов процесса, концентрации серной кислоты, температуры, продолжительности процесса. Определены значения энергии активации процесса гидролиза растворов титан оксосульфата, что позволило более полно извлекать в виде наполнителя титан(IV) оксид с содержанием 96,7% рутила. Разработанные технические решения по нейтрализации остаточной серной кислоты во «вторичном» минеральном сырье с привлечением зола тепловых электростанций позволяют использовать полученный продукт при производстве керамических изделий. Разработана функциональная и принципиальная технологическая схемы переработки отходов производства титан(IV) оксида пигментного по серноокислотной технологии с применением в качестве модификатора процесса аммония сульфата.

Ключевые слова: титаносодержащие отходы, титан (IV) оксид, серноокислотная технология.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Утворення та накопичення промислових відходів є однією з основних проблем екологічної безпеки держави. Газоподібні і рідкі відходи швидко поглинаються природним середовищем, на відміну від них, тверді відходи асимілюються десятки і сотні років. За даними [1, 2], на території держави накопичено близько 36 млрд. т відходів, що складає понад 60 тис. т на 1 км² території, з яких утилізується лише 30 % промислових відходів. Об'єм утворення твердих відходів в Україні в 6,5 разів більший, ніж в США і в 3,2 рази ніж в країнах ЄС.

На сьогодні в Україні відбувається захоронення відходів на полігонах і звалищах, а також погіршується санітарний стан населених пунктів. Протягом ХХ сторіччя відходи були завершальною стадією технологічного процесу промислового виробництва. За останні роки ця ситуація зазнала

певних змін. Вирішення проблеми поводження з відходами має базуватись на принципі «нульові відходи» (Zero Waste), що дає можливість розв'язати одну з основних проблем людства – вичерпність мінеральних природних ресурсів [3, 4].

Титан(IV) оксид є одним із вживаних пігментів у світі, а його світове виробництво складає до 6 млн. т на рік. Титан(IV) оксид знайшов досить широке застосування при виробництві товарів різного призначення, зокрема при виробництві лакофарбових матеріалів; при виготовленні пластичних мас і матеріалів на їх основі, каучуку, резини та лінолеуму; при виробництві паперу, картону та шпалер; застосовується у косметичній галузі; в харчовій промисловості; при виробництві оптоволоконних виробів, медичного обладнання; в радіоелектронній промисловості як еталон, який має чистоту 99,9998 % тощо.

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

Основною сировиною для виробництва титан(IV) оксиду є ільменіт. Видобуток ільменіту в Україні проводять на трьох родовищах: Іршинському, Верхньо-Іршинському і Лемлянському, запаси яких практично вичерпані. При виробництві титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотою технологією одним із видів відходів є шлами, які утворюються на стадії фільтрації та представляють собою твердий залишок від недорозкладеного ільменітового концентрату (його рутилізованої частини). Вказані відходи містять залишки титану та мають кислу реакцію середовища [5], а тому створюють потенційну загрозу для компонентів довкілля та здоров'я людей [6]. Відходи такого виду виробництва утворюються на підприємствах ПАТ «Сумхімпром» та ПрАТ «Кримський ТИТАН» у кількості 240 кг на 1 тону готової продукції та можуть бути використані у якості вторинних мінеральних ресурсів.

Метою роботи є розробка технології утилізації шламових відходів виробництві титан(IV) оксиду з метою зниження техногенного впливу на компоненти довкілля.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.

При виробництві титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотою технологією значна кількість сполук титану, що входять до складу ільменіту, не переходить у розчинний стан, а залишаються у титановмісних відходах (ТВ). Вміст титан(IV) оксиду у відходах складає до 45 % [5], що досягає рівня його вмісту в деяких таких мінералах, як: перовскит, лопарит та сфен [7]. Слід відзначити, що вміст TiO_2 у природних мінералах наближений до ТВ, а за елементним складом інших компонентів існує суттєва різниця [8].

Для переробки титановмісної сировини може бути застосована рідкофазна взаємодія твердих відходів з сульфатною кислотою з подальшим переведенням у розчинний стан сполук ТВ та витягування титан(IV) оксиду з отриманих розчинів.

При виборі методу переробки брали до уваги якісний і кількісний склад відходів, економічну доцільність й екологічну необхідність. Нами обрано рідкофазний спосіб переробки із-за наступних чинників:

- метод виробництва титан(IV) оксиду пігментного на ПАТ «Сумхімпром» заснований на сульфатнокислотній технології і тому застосування

іншого кислотного або лужного середовища для розкладання ТВ приведе до утворення відходів іншого складу і, як наслідок, пошуку додаткових способів їх переробки;

- відпадає необхідність застосування додаткового обладнання для проведення технологічного процесу.

Для проведення досліджень обраний сульфатнокислотний спосіб переробки твердих відходів, який проводили на лабораторному устаткуванні (рис. 1), що дозволило змоделювати технологічний процес.

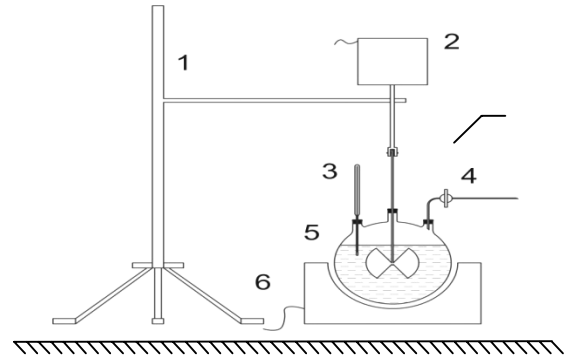


Рисунок 1 – Лабораторна установа для сульфатнокислотного вилучення титан(IV) оксиду:
1 – штатив; 2 – мішалка з регулятором;
3 – термометр; 4 – злив розчину; 5 – реактор; 6 – колбообігрівач

з літературних джерел [9, 10] відомо, що при використанні у якості модифікаторів амоній сульфату та феруму(II) сульфата семиводневого можливо значно збільшити ступінь вилучення сполук титану у розчин. Процес розкладання відходів проводили за температури 463 ± 5 K у режимі постійного перемішування протягом 1 год., а вилуговування проводили при перемішуванні протягом 6 год. за температури 338 ± 5 K. За результатами встановлено, що найвищий ступінь вилучення вдається досягти при введенні 5 % амонія сульфату.

З метою підвищення економічності процесу розкладання ТВ досліджували вплив концентрації сульфатної кислоти на процес вилучення сполук титану в розчин. Результати представлені на рис. 2.

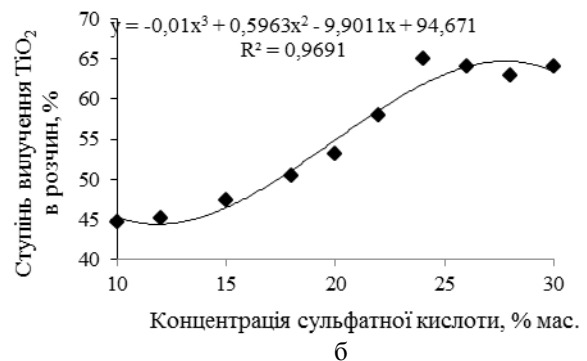
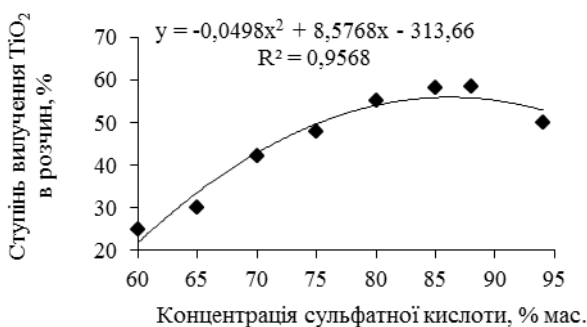


Рисунок 2 – Вплив сульфатної кислоти на ступінь вилучення сполук титану:
а – в процесі розкладання титановмісних відходів; б – в процесі вилуговування

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

Результати експериментів свідчать про те, що процес розкладання є чутливим до концентрації кислоти. Найбільша ступінь вилучення досягнута при концентрації сульфатної кислоти $88,0 \pm 1,0\%$ (рис. 2а). При проведенні процесу вилуговування слід застосовувати сульфатну кислоту з концентрацією $24,0 \pm 1,0\%$ (рис. 2б), а для проведення процесу вилуговування в заводських умовах – гідролізу сульфатну кислоту.

Далі проводили дослідження з вивчення впливу температури та кінетики протікання на процес розкладання ТВ. Результати представлені на рис. 2 та рис. 3.

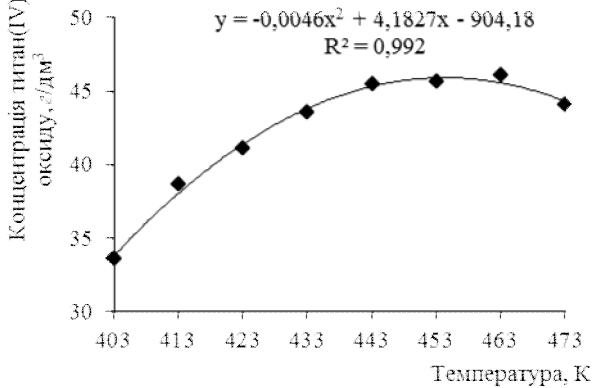


Рисунок 3 – Вплив температури процесу розкладання на концентрацію титан(IV) оксиду в розчині

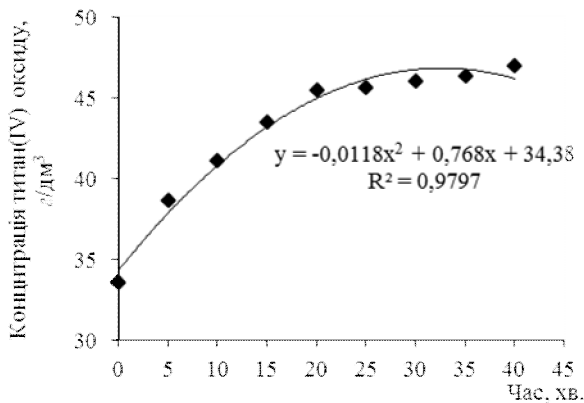


Рисунок 4 – Вплив часу протікання процесу розкладання на зміну концентрації титан(IV) оксиду в розчині

Результати свідчать (рис. 3), що за температури 458 ± 5 К вдається досягти найбільшої концентрації титан(IV) оксиду в розчині з ТВ. Зниження температури нижче вказаної температури, а також і збільшення, призводить до зниження концентрації в розчині, тобто знижується ступінь вилучення титан(IV) оксиду.

З експериментальних даних видно (рис. 4), що концентрація титан(IV) оксиду в розчині залишається практично на постійному рівні після 20-25 хв. розкладання ТВ. Отже, час, необхідний для проведення процесу розкладання, може складати 30-40 хв. за температури 458 ± 2 К.

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

Відомо [11], що добавка амоній сульфату може впливати на повноту вилучення титан(IV) оксиду з розчинів титан оксосульфату. Цільове дослідження щодо вказаного впливу амоній сульфату в гідролізовану розчині вивчали в лабораторних умовах за температур $333-363$ К. Відношення $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{TiO}_2$ в розчині складало 1:2 та 2:1. До вихідного розчину TiOSO_4 , отриманого з ТВ основного виробництва титан(IV) оксиду, нагрітого до заданої температури, додавали амоній сульфат та воду тієї ж температури. Зразок реакційної маси відбирали через кожну годину протягом 5 год. та визначали в ній реакційно-активну, повільно-реагуючу та колоїдну форми сполук титану. Результати досліджень представлено в [12]. Експериментальні дані свідчать, що вміст колоїдного титану за температури 363 К у всіх експериментах становить до 100% , тоді як за температури 333 К – від $30,0$ до $45,0\%$, тобто процес гідролізу пройшов частково.

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

Таблиця 1 – Енергія активації процесу гідролізу титан оксосульфату, кДж/моль

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

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

Визначення складу продуктів гідролізу, отриманих з ТВ основного виробництва титан(IV) оксиду пігментного, проводили за допомогою рентгенофлуоресцентного методу аналізу. Встановлено, що головним компонентом усіх зразків продуктів гідролізу є титан(IV) оксид, також присутня сірка, наявні домішки заліза, хрому, мангану, калію та кальцію. Після прожарювання з одночасним видаленням сірки орієнтовний склад продукту гідролізу був наступним: TiO_2 – 96% ; Fe_2O_3 – 6% ; Cr_2O_3 – $0,9\%$; Mn_2O_3 – $0,9\%$; K_2O – $0,5\%$, CaO – $0,3\%$. Зразок продукту проаналізований за допомогою атомно-емісійного аналізу, який проводився на ПАТ «Сумихімпром». Результати досліджень представлені в табл. 2.

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

Таблиця 2 – Результати випробувань дослідного зразка титан(IV) оксиду

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

За даними рентгенофлуоресцентного методу аналізу та атомно-емісійного аналізу можна зробити висновок, що отриманим продуктом гідролізу є наповнювач титан(IV) оксиду переважно рутильної модифікації. Дані табл. 2 свідчать про досить незначний вміст важких металів. Отриманий продукт може бути розглянутий як наповнювач та використаний для очищення та отримання товарної продукції більш високої якості. Позитивним моментом є також високий вміст TiO₂, що відповідає рутильній модифікації.

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

Переробку ТВ пропонуємо проводити на заводській дослідній установці. Технологічна схема переробки ТВ представлена на рис. 5.

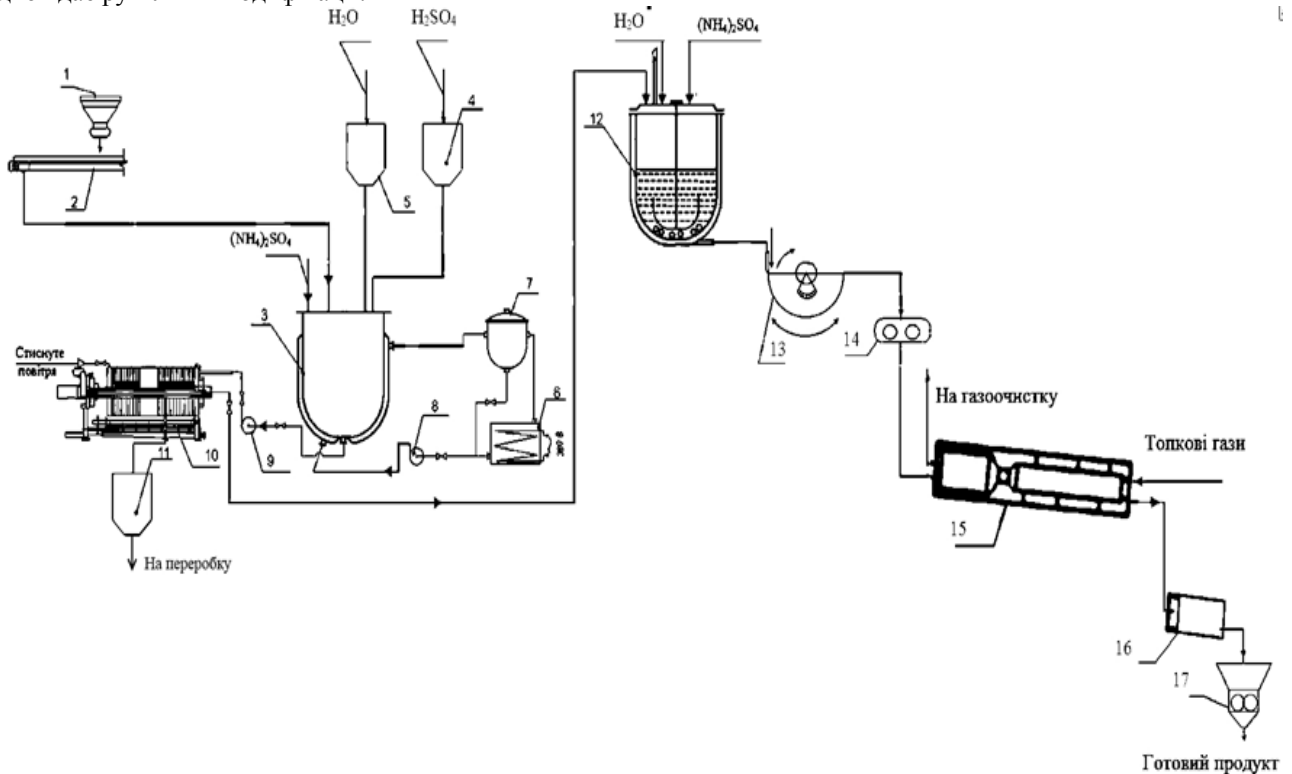


Рисунок 5 – Технологічна схема переробки відходів: 1 – бункер відпрацьованих відходів;

2 – конвеєр стрічковий; 3 – реактор розкладу відходів; 4 – мірник концентрованої сульфатної кислоти;

5 – мірник води; 6 – ємність підігріву теплоносія; 7 – бак розширювальний; 8 – насос відцентровий подачі теплоносія; 9 – насос відцентровий подачі суспензії; 10 – фільтр-прес; 11 – ємність для збирання «вторинних» відходів; 12 – гідролізер; 13 – барабанный вакуум-фільтр; 14 – шестерний насос; 15 – піч прокалювання; 16 –

холодильний барабан; 17 – млин

Переробка ТВ полягає в його розкладанні концентрованою сульфатною кислотою за високої температури у присутності реагенту – амоній сульфату, що інтенсифікує процес, наступному вилуговуванні отриманої реакційної маси сульфатною кислотою концентрації 24,0±1,0 % й відділенні розчину, що утворився, від твердої фази

фільтруванням. Отриманий розчин титан оксосульфату далі поступає на операцію гідролізу для утворення гідратованого титан(IV) оксиду (метатитанової кислоти), який потім піддають «білій» фільтрації. Утворений гідратований титан(IV) оксид прожарюють, розмелюють для отримання готової продукції як наповнювача.

Роботка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

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

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

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

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

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

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

може бути залишена на визрівання без нагрівання до 24 год.).

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

Суспензію, отриману в результаті гідролізу, охолоджують до температури 343-348 К і фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах 13. Гідролізна кислота, відокремлена при фільтруванні, при вмісті 20,0-25,0% H₂SO₄ направляється на утилізацію, а осад методом багатоступінчастої репульпації водою промивається на барабанних або листових вакуум-фільтрах.

Після барабанного вакуум-фільтру пасту подають у піч 13 шестерним насосом 14. Паста продукту гідролізу подається безперервно в піч 15, при безпосередньому контакті з продуктами горіння палива зневоднюється і при високій температурі набуває необхідних властивостей. Гази, що відходять з печі, містять сірчистий газ, пари води і невелику кількість TiO₂, надходять у мокрий уловлювач і електрофільтри.

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

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

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

Функціональна схема переробки ТВ, отриманих під час виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією, наведена на рис. 6.

Дослідження складу вторинних ТВ після переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного. За результатами аналізу встановлено, що основними елементами «вторинних» ТВ є оксиди титану, феруму, сульфур, а вміст інших металів є незначним. За результатами досліджень було доведено можливість використання «вторинних» ТВ.

Для отримання зразків будівельної кераміки з використанням «вторинних» ТВ у якості сировини нами були проведені лабораторні дослідження знешкодження залишкової сульфатної кислоти, що передбачають попередню термічну обробку відходів або хімічну нейтралізацію з утворенням кристалічних сполук, які під час отримання

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

керамічних виробів спікаються, конденсовані шкідливі речовини при цьому повністю іммобілізуються і не становлять екологічної небезпеки. У якості лужного агенту для

нейтралізації відходів було обрано золу Сумської теплоелектростанції. Результати досліджень наведені в [13-16].

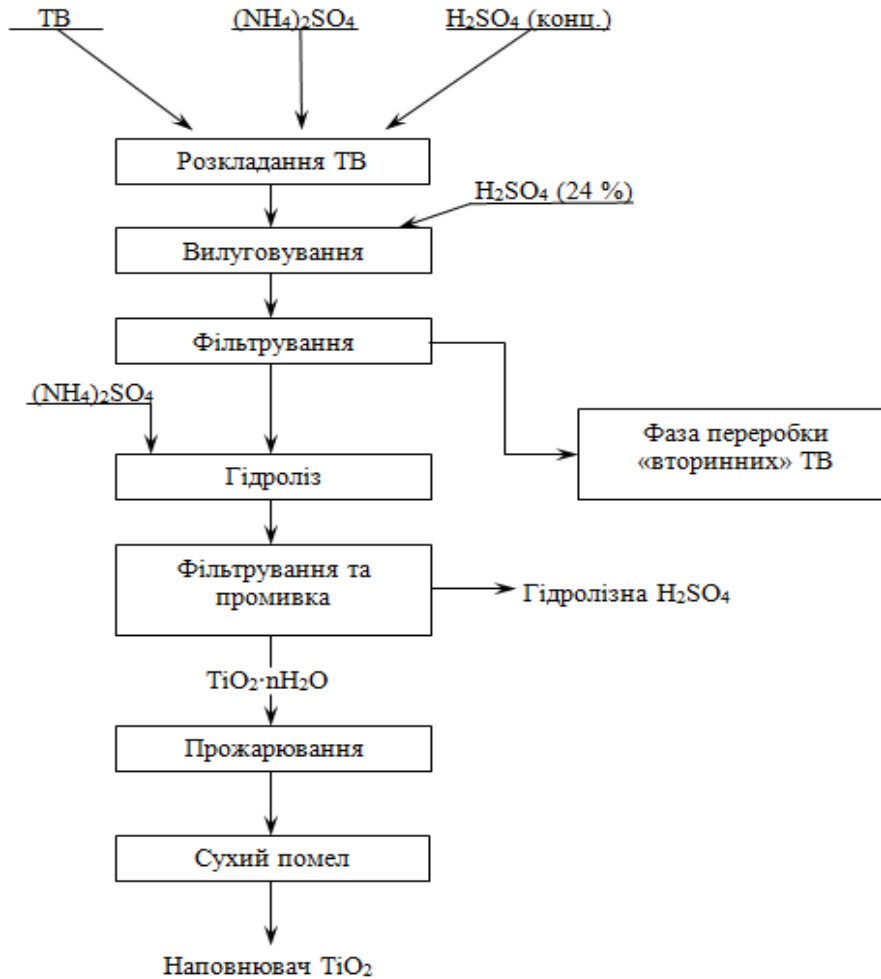


Рисунок 6 – Функціональна схема переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду

Знешкоджені від вмісту сульфатної кислоти «вторинні» ТВ доцільно використовувати у якості домішки в кількості від 5 до 10 % по масі до складу шихти у виробництві будівельної кераміки. Випробування виробів показали, що на всіх зразках відколи після пропарювання відсутні.

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

На рис. 7 приведено близьку до типової технологічну схему виробництва цегли з використанням глини та «вторинних» ТВ переробки ТВ виробництва титан(IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією.

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

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

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

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

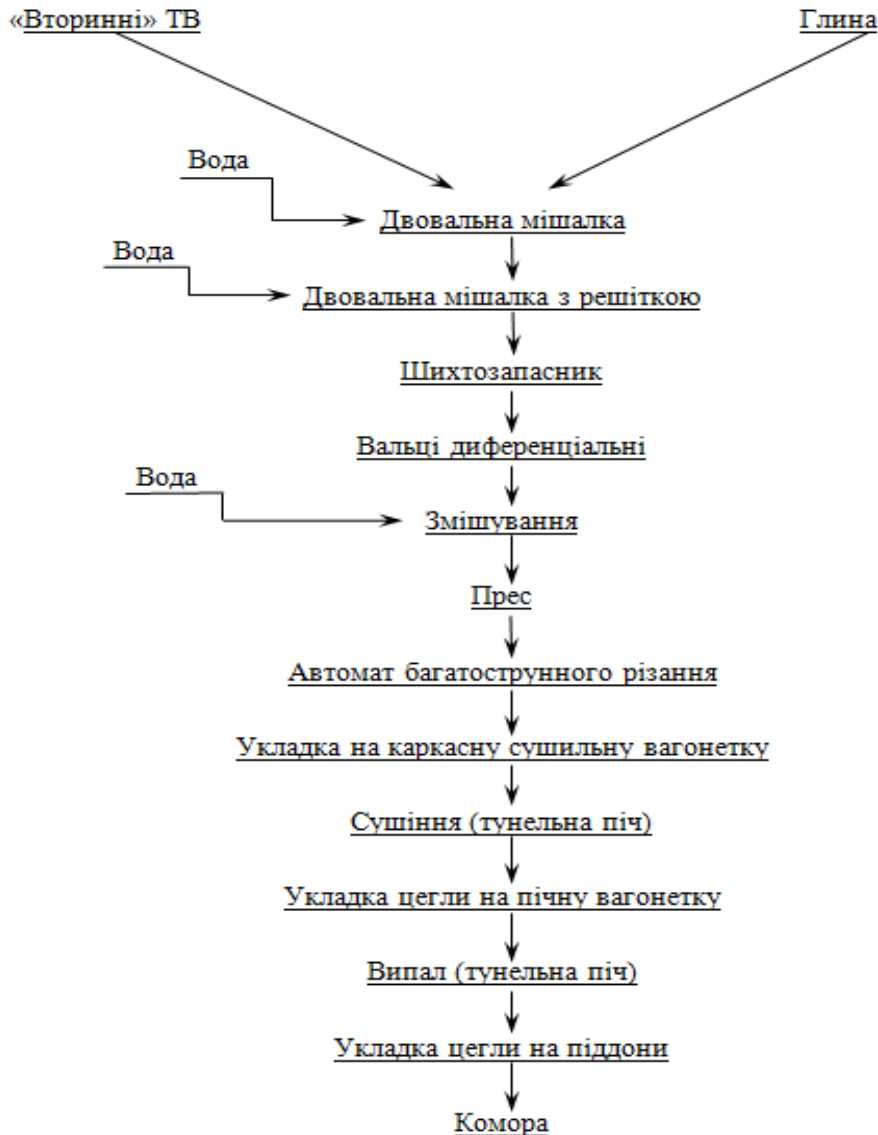


Рисунок 7 – Функціональна схема виробництва цегли з використанням відходів переробки ТВ

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

4. Розроблено технологічну та функціональну схеми вилучення титан(IV) оксиду з ТВ.

5. «Вторинні» ТВ, які пройшли попередню нейтралізацію від вмісту сульфатної кислоти, доцільно використовувати у якості домішки до складу шихти у виробництві будівельної кераміки.

ЛІТЕРАТУРА

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

2. Розпорядження Кабінету Міністрів України від 3 січня 2013 р. № 22-р «Про схвалення Концепції

Загальнодержавної програми поводження з відходами на 2013-2020 роки». [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon1.rada.gov.ua/laws/show/22-2013-%D1%80>.

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

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

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

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

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

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

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

9. Круглова Н. О. Анализ возможности разложения важкорозчинных сполук титану / Н. О. Круглова, О. В. Павленко, О. Ю. Мараховська // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – № 1. – 2010. – С. 139-141.

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

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

12. Мараховська О. Ю. Титан оксосульфат, отриманий зі шламів виробництва титан діоксиду. Гідроліз / О. Ю. Мараховська, О. В. Павленко, Н. О.

Круглова, І. М. Астрелін // Хімічна промисловість України. – № 3. – 2011. – С. 36-41.

13. Мараховська О. Ю. Застосування шламів виробництва титан діоксиду для отримання будівельних матеріалів / О. Ю. Мараховська, О. В. Павленко, Н. О. Круглова, Г. В. Платоненко // Вісник Сумського державного університету, серія технічні науки. – № 4. – 2011. – С. 179-185.

14. Пат. 64790 Україна, МПК С04В 33/00 Спосіб виготовлення керамічних виробів з додаванням відходів хімічного виробництва / Круглова Н. О., Мараховська О. Ю., Павленко О. В., Акуленко В. Л., Платоненко Г. В.; заявник та власник Шосткинський інститут Сумського державного університету. – № u 2011 01670 ; подано 14.02.2011 ; опубл. 25.11.2011. Бюл. № 22.

15. Пат. 67469 Україна, МПК В09В 3/00 Спосіб нейтралізації кислих промислових відходів з використанням вторинних реагентів / Круглова Н. О., Мараховська О. Ю., Павленко О. В., Акуленко В. Л., Пепеляєв І. О., Пляцук Л. Д.; заявник та власник Шосткинський інститут Сумського державного університету. – № u 2011 08465; подано 06.07.2011 ; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 4.

16. Пат. 71114 Україна, МПК В28С 5/00 С04В 33/02 Спосіб виготовлення керамічних виробів з додаванням нейтралізованих відходів / Круглова Н. О., Мараховська О. Ю., Павленко О. В., Акуленко В. Л., Пепеляєв І. О., Пляцук Л. Д.; заявник та власник Шосткинський інститут Сумського державного університету. – № u 2011 12125 подано 17.10.2011 ; опубл. 10.07.2012, Бюл. № 13.

ECOLOGICALLY SAFE TECHNOLOGY OF SLUDGE RECYCLING OF TITANIUM OXIDE PIGMENTS

N. Kruglova

Shostka Institute of of Sumy State University
vul. Institutaska, 1, Shostka, 41100, Ukraine. E-mail: knatalialek@mail.ru

V. Bakharev

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University
vul. Pershotravneva, 20, Kremenchuk, 39600, Ukraine. E-mail: v.s.baharev@yandex.ua

Purpose. The question of the possibility of recycling solid wastes of pigment titanium(IV) oxide to produce titanium(IV) oxide as a filler has been considered. Methodology. The sulfuric acid method of processing solid waste that it was carried out on laboratory equipment (Fig. 1) and allowed simulating the technological process has been chosen for investigations. The results of studies of reactivity of titanium-containing waste in the sulfuric acid media show that the technology of complex processing of titanium-containing wastes production of pigment titanium(IV) oxide, followed by its yield is theory-based and practically perfect. The processing of titanium-containing wastes has been proposed to carry out at the pilot-plant factory (Fig. 5). Results. The technological modes of titanium(IV) oxide extract with titanium wastes have been studied experimentally, namely: the impact of modifying reagent, sulfuric acid concentration, temperature, flow time, the mode of agitation. According to the research the following optimal technological regimes have been chosen: the amount of addition of ammonium sulfate - 5% by weight of titanium-containing waste; H₂SO₄ concentration for decomposition – 88,0 ± 1,0%, the concentration of H₂SO₄ leach – 24,0 ± 1,0%; the decomposition temperature of – 458 ± 2 K, the temperature of the leach – 338 ± 2 K; degradation time – 30 min., leaching time – 6 hrs.; rate speed of mixers – 200 ± 10 rev/min. For these technological modes, one can achieve the degree of extraction of titanium (IV) oxide in a solution of up to 55-60%, and make low-waste technology. The conducting of the hydrolysis process with the addition of ammonium sulfate as a modifying reagent at a temperature of 363 K in a ratio of (NH₄)₂SO₄ : TiO₂ in the solution 1 : 2 allows to obtain a filler of titanium(IV) oxide with a rutile content of 96,7% with a mass fraction TiO₂ 94,6%. The kinetic characteristics of the hydrolysis process.

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

The technological and functional scheme of extracting titanium(IV) oxide with a titanium-containing waste. "Secondary" titanium-containing wastes resulting from the proposed technology and which have been pre-neutralization of the content of sulfuric acid should be used as an impurity in the charge composition in the manufacture of building ceramic.

Keywords: titanium-containing waste, titanium(IV) oxide, sulfuric acid method of processing.

REFERENCES

1. Problems of state regulation in the field of waste management and solutions. Policy Brief [electronic resource] / Report of the National Institute for Strategic Studies under the President of Ukraine. – Access: <http://www.niss.gov.ua/articles/1386/>.
2. Ordinance Cabinet of Ministers of Ukraine on January 3, 2013 p. № 22-p «On approval of the Concept of the waste management program for the years 2013-2020.» [Electronic resource]. – Access: <http://zakon1.rada.gov.ua/laws/show/22-2013-%D1%80>.
3. Krainov I. P. Innovative mechanisms to reduce risk in the area of waste production and consumption / I. P. Krainov // *Ecological Gazette*. – № 2. – 2007. – S. 20-22.
4. Khomenko S. V. Problems and prospects of recycling industrial solid waste [electronic resource] / S. V. Khomenko // *Environmental and meteorological are no problems of industrial cities and zones*. – Access: http://www.rusnauka.com/8_NMIW_2008/Ecologia/27538.doc.htm.
5. Astrelin I. M. Acid sludge of production of titanium(IV) dioxide. The composition and ways of processing / I. M. Astrelin, O. Yu. Marahovska, A. V. Pavlenko, N. O. Kruglova, G. V. Krynets // *Chemical industry of Ukraine*. – № 5 (88). – 2008. – P. 33-37.
6. Kruglova N. A. Modeling of influence negative process of waste produced by titanium (IV) oxide in soil / N. A. Kruglova // *The collection of scientific SWorld «Prospective innovations in science, education, production and transport, 2013»*. – Volume 10. Issue 4 – Ivanovo: Markov AD, 2013. – P. 3-9.
7. Kalynnykov V. T. Prospects of Using of titanium rare earth raw materials of the Kola peninsula / V. T. Kalynnykov, A. I. Nikolaev // *Journal of applied chemistry*. –1996. – T. 69 – № 4. – P. 547-554.
8. Skomorokha V. N. Titanium dioxide production by pigment sulphate method / V. N. Skomorokha, V. G. Zarechniy, I. P. Vorobeva, S. V. Vakal – Sumy: JSC «Arsenal-Press.» – 2002. – 203 p.
9. Kruglova N. A. Analysis of possibilities of capabilities decomposition of insoluble compounds of titanium / N. A. Kruglova, O. V. Pavlenko, O. Yu. Marahovska // *New materials and technologies in metallurgy and machine building*. – № 1. – 2010. – P. 139-141.
10. Sharikov F. Yu. Mechanism and kinetics of titanium dioxide in the formative hydrothermal terms / F. Yu. Sharikov, V. K. Ivanov, Yu. V. Sharikov, Yu. D. Tretyakov // *Journal of neorg. chemistry*. – 2006. – T. 51. – №12. – P. 1957-1962.
11. Gerasimova L. G. Study of hydrolysis of titanium (IV) in ammonno-sulphate solutions in obtaining pearl pigments based on mica / L. G. Gerasimov, R. F. Okhrimenko // *Journal of applied chemistry*. – 1997. – T. 70. – P. 1944-1947.
12. Marahovska O. Yu. Titanium oxosulphate derived from the production of titanium dioxide sludge. Hydrolysis / O. Yu. Marahovska, O. V. Pavlenko, N. O. Kruglova, I. M. Astrelin // *Chemical industry of Ukraine*. – № 3. – 2011. – P. 36-41.
13. Marahovska O. Yu. The use of sludge production of titanium dioxide to produce building materials / O. Yu. Marahovska, O. V. Pavlenko, N. O. Kruglova, G. V. Platonenko // *Bulletin of Sumy State University, a series of technical sciences*. – № 4. – 2011. – P. 179-185.
14. Pat. 64790 Ukraine, IPC S04V 33/00 Method of manufacturing ceramic products with the addition of chemical production waste / Kruglova N. O., Marahovska O. Yu, Pavlenko O. V. Akulenko V. L., Platonenko G. V.; the applicant and the owner of Shostka Institute of SSU. – № u 2011 01670; 14.02.2011 filed; publ. 25.11.2011. Bull. Number 22.
15. Pat. 67469 Ukraine, IPC V09V 3/00 Method of neutralization of acidic industrial wastes using secondary reagents / Kruglova N. O., Marahovska O. Yu., Pavlenko O. V., Akulenko V. L., Pepeliaev I. O., Plyatsuk L. D.; the applicant and the owner of Shostka Institute of SSU. – № u 2011 08465; 06.07.2011 filed; publ. 27.02.2012, Bull. Number 4.
16. Pat. 71114 Ukraine, IPC V28S S04V 5/00 33/02 Method of manufacturing ceramic products with the addition of neutralized waste / Kruglova N. A., Marahovska O. Yu., Pavlenko O. V., Akulenko V. L., Pepeliaev I. A., Plyatsuk L. D.; the applicant and the owner of Shostka Institute of SSU. – № u 2011 12125 filed 10/17/2011; publ. 10.07.2012, Bull. Number 13.