

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

*На правах рукописи*

Евдокимова Мария Евгеньевна



УТИЛИЗАЦИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ  
КОАГУЛЯНТОВ И СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность 1.6.21. Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Пашкевич М.А.

Санкт-Петербург – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>                                                                        | <b>3</b>   |
| <b>ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОТХОДОВ<br/>МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....</b>        | <b>10</b>  |
| 1.1 Характеристика объекта исследования.....                                                | 16         |
| 1.2 Влияние титанового шлама на компоненты природной среды.....                             | 20         |
| 1.3 Российский и зарубежный опыт утилизации металлургических отходов .....                  | 31         |
| 1.4 Обоснование способов утилизации титанового шлама .....                                  | 40         |
| 1.4.1. Титансодержащие коагулянты.....                                                      | 40         |
| 1.4.2 Иммобилизация поллютантов титанового шлама с помощью строительных<br>материалов ..... | 42         |
| 1.5 Выводы по главе 1 .....                                                                 | 44         |
| <b>ГЛАВА 2 ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО КОАГУЛЯНТА ИЗ<br/>ТИТАНОВОГО ШЛАМА .....</b>          | <b>46</b>  |
| 2.1 Выщелачивание неорганическими кислотами.....                                            | 46         |
| 2.1.1. Выщелачивание соляной кислотой .....                                                 | 46         |
| 2.1.2. Выщелачивание серной кислотой .....                                                  | 47         |
| 2.1.3. Эффективность выщелачивания титана .....                                             | 48         |
| 2.2. Изучение коагулирующей способности растворов .....                                     | 53         |
| 2.3. Эколого-экономический расчет технического решения .....                                | 59         |
| 2.4 Выводы по главе 2.....                                                                  | 64         |
| <b>ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА С<br/>ДОБАВЛЕНИЕМ ТИТАНОВОГО ШЛАМА .....</b>   | <b>66</b>  |
| 3.1 Бетон с добавлением титанового шлама.....                                               | 67         |
| 3.2 Иммобилизация поллютантов в бетоне .....                                                | 78         |
| 3.3 Эколого-экономический расчет технического решения .....                                 | 81         |
| 3.4 Выводы к Главе 3 .....                                                                  | 83         |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>                                                                     | <b>85</b>  |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>                                                              | <b>87</b>  |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов .....</b>                                       | <b>109</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение .....</b>                                             | <b>110</b> |

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Современный уровень развития техники и технологий сопровождается ростом объёмов добычи и переработки исчерпаемых минеральных ресурсов, что приводит с течением времени к вовлечению в переработку руд со всё более низким содержанием полезных компонентов и ежегодному увеличению образования минеральных отходов.

В Российской Федерации среди основных видов экономической деятельности лидером по образованию отходов является «добыча полезных ископаемых», следующую позицию занимает область «обрабатывающих производств», включающих виды деятельности по переработке материалов, веществ или полуфабрикатов в новую продукцию с использованием механических, физических или химических процессов. Так, согласно Государственному докладу «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2024 году», в период 2017-2024 гг. объёмы образования отходов добычи увеличились на 36,2%, а отходы перерабатывающих производств – на 53,5%.

Способствовать повышению уровня утилизации отходов, образующихся при обработке, возможно путем рассмотрения каждого типа отходов не с точки зрения «пустого» материала, а со стороны потенциального сырья, обладающего полезными свойствами для других отраслей промышленности. Такой подход позволит не только найти потенциал утилизации образующихся отходов производства и потребления, но и сократить нагрузку на окружающую среду, возникающую в результате размещения отходов.

Примером образования отходов перерабатывающих производств, которые могут быть рассмотрены в качестве сырьевого материала, являются отходы, образующиеся при обработке титановых концентратов. Так, на одном из крупнейших предприятий Российской Федерации, расположенном на Урале, ежегодно образуется 79,4 тыс. т отходов. Причём объёмы складирования рассматриваемых отходов ежегодно растут в связи с ростом добычи и

переработки титановых руд. Актуальность проблемы связана с тем, что с увеличением объёмов складирования отходов титановых производств повышается риск возникновения в зоне их воздействия неблагоприятных экологических ситуаций, заключающихся в загрязнении компонентов природной среды, а также потерях потенциального минерального сырья, что обуславливает необходимость утилизации рассматриваемых отходов.

Актуальность темы объясняется возможностью применения отходов титановых производств в качестве сырья для различных отраслей промышленности, для чего необходимо изучение свойств отхода.

### **Степень разработанности темы исследования**

Изучение влияния отходов титанового производства на компоненты природной среды не нашло широкого распространения как в России, так и в мире. Однако такие отходы нашли применение в разных отраслях промышленности.

Наиболее разработанным направлением является изучение титановых коагулянтов. В российской научной литературе данная проблематика представлена работами Н.Е. Кручининой, Е.Н. Кузина, Ю.М. Чернобережского, А.В. Лоренцсона и других исследователей. Эти авторы изучали получение комплексных титансодержащих коагулянтов, их состав, свойства и эффективность в процессах очистки хозяйственно-бытовых, промышленных и пластовых сточных вод. Среди зарубежных исследователей титановых коагулянтов следует отметить Н.К. Shon, S. Vigneswaran, In S. Kim, J. Cho, G.J. Kim, J.B. Kim и J.-H. Kim.

Использование титансодержащих отходов в качестве добавки в строительные материалы в основном изучалось зарубежными учеными: Y. Da, T. He, C. Shi и Y. Lin. Исследования показали возможность использования титанового шлама в составе сырьевой смеси для производства цементного клинкера. M.J. Gázquez, M. Contreras и их коллеги исследовали использование ильменитовых шламов в качестве добавки в цементные и другие строительные материалы.

Таким образом, вопрос о применении отходов титанового производства изучался с разных сторон, однако аспект оценки негативного воздействия на компоненты природной среды от таких отходов до сих пор представлен не в полной мере.

### **Объект исследования**

Осадок нейтрализации известковым молоком растворов кислотного травления титана и промывных вод – титановый шлам (далее – ТШ).

### **Предмет исследования**

Процесс утилизации титанового шлама с получением бетонных композиций и титансодержащих коагулянтов.

**Цель работы** – снижение негативного воздействия на окружающую среду от объектов хранения титанового шлама.

**Идея работы** – утилизация титанового шлама должна производиться путем его кислотного выщелачивания с получением коагулянтов и добавки в строительные смеси с получением строительного материала с повышенной механической прочностью.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

1. Оценить техногенную нагрузку на поверхностные водные объекты, которую создает наземное хранение ТШ.
2. Проанализировать существующие на российском и мировом уровне подходы к утилизации титансодержащих отходов, в том числе титанового шлама.
3. Разработать методику выщелачивания титанового шлама с получением коагулянтов, представляющих собой кислые соли титана.
4. Изучить эффективность действия полученных титановых коагулянтов на модельных сточных водах.
5. Разработать рецептуры бетонных композиций, а именно плит бетонных тротуарных групп А и Б.
6. Провести эколого-экономическую оценку предлагаемых методов применения титанового шлама.

**Научная новизна работы:**

1. Установлены условия обработки титанового шлама неорганическими кислотами (температура, время контакта, вид кислоты) для получения титансодержащих коагулянтов для очистки сточных вод.

2. Разработан состав бетонной смеси для производства плит бетонных тротуарных групп А и Б, позволяющий иммобилизовать загрязнители, обладающие высокой степенью миграции.

3. Установлено, что эффективность очистки модельной воды сульфат и хлоридсодержащими титансодержащими коагулянтами, полученным из отходов достигает 82-94% в диапазоне pH 4,0 - 8,0.

**Соответствие паспорту специальности**

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 1.6.21. Геоэкология по пунктам:

17. Ресурсосбережение, санация и рекультивация земель, утилизация отходов производства и потребления, в том числе возникающих в результате добычи, обогащения и переработки полезных ископаемых, строительной, хозяйственной деятельности и эксплуатации ЖКХ. Геоэкологическое обоснование безопасного размещения, хранения и захоронения токсичных, радиоактивных и других отходов.

24. Теория и методы геоэкологической оценки существующих и создаваемых технологий добычи и переработки полезных ископаемых природного и техногенного происхождения, инженерная защита экосистем, прогнозирование, предупреждение и ликвидация загрязнений природной среды.

**Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Предложен метод переработки титановых шламов с получением высокоэффективных коагулянтов на основе соединений титана для очистки сточных вод.

2. Разработан способ применения отходов в качестве добавки в строительные смеси для получения плит бетонных тротуарных групп А и Б.

3. Результаты диссертационной работы рекомендованы к внедрению в проекте технической документации ООО «Компания ГрандПроект» в деятельности ООО «ТЭК» при разработке объекта по утилизации отходов, расположенного в Ленинградской области, Ломоносовский район, МО Ропшинское сельское поселение, у д. Глядино (акт о внедрении (использовании) результатов от 20.04.2026, Приложение А).

4. Результаты диссертационной работы подтверждены патентом на изобретение №2808808 «Сырьевая смесь для производства плит бетонных тротуарных» от 05.12.2023 г (Приложение Б).

**Методология и методы исследования.** При проведении исследований применялись аналитические и экспериментальные методы в лабораторных условиях с использованием приборной базы научного центра «Оценка техногенной трансформации экосистем» и Научного центра геомеханики и проблем горного производства, а также научно-образовательного центра коллективного пользования высокотехнологическим оборудованием «Центр коллективного пользования» Санкт-Петербургского горного университета (рентгенофлуоресцентная спектрометрия, порошковая рентгеновская дифракция, атомно-эмиссионная спектрометрия, электрохимические методы, спектрофотометрия, турбидиметрия, методы определения прочностных характеристик), а также методы статистической обработки полученных результатов.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Наземное хранение титанового шлама способствует повышению миграционной способности молибдена с достижением коэффициента водной миграции  $K_{Mo} = 22$  и приводит к его выносу в поверхностные воды в количествах до 24 кг/год.

2. Утилизацию титанового шлама с получением титансодержащих коагулянтов следует проводить с помощью кислотного разложения соляной и серной кислотами с соотношением твердой и жидкой фазы (Т:Ж) равным 1:3,5 при температуре от 20°C до 40°C со временем контакта от 1 до 2 часов.

3. Утилизацию титанового шлама в качестве добавки к цементу для производства плит бетонных тротуарных групп А и Б следует производить путём добавки отходов в состав строительной смеси в количествах 5-10% от массы цемента, что позволяет иммобилизовать поллютанты с получением нового товарного продукта.

**Степень достоверности результатов исследования** обусловлена проведением теоретических и экспериментальных исследований с применением современного высокотехнологического оборудования, а также использованием классических и современных методов (методик) анализа и обработки данных; подтверждается воспроизводимостью результатов исследований и отсутствием противоречий с известными и ранее опубликованными исследованиями.

**Апробация результатов диссертации** проведена на 4 научно-практических мероприятиях, в том числе на 2 международных. За последние 3 года принято участие в 4 научно-практических мероприятиях, в том числе на 2 международных: 4-я научно-практическая конференция с международным участием «На пути к экономике замкнутого цикла. Совершенствование системы обращения с отходами.» (апрель 2023 года, г. Екатеринбург); XX Всероссийская конференция-конкурс студентов выпускного курса и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (декабрь 2024 года, г. Санкт-Петербург); XII Международный научно-практический форум «Инновационные направления в проектировании горнодобывающих предприятий: Безопасное и эффективное освоение месторождений полезных ископаемых» (май 2025 года, г. Санкт-Петербург); VIII Международная научно-техническая конференция «Минские научные чтения – 2025» (декабрь 2025 года, г. Минск).

**Реализация результатов работы.** Диссертационное исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSRW-2024-0005).

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной научной и технической литературы по теме исследования, разработке методологии и

проведении экспериментальной части исследования (получении коагулянтов и бетонных композиций); оценке эколого-экономической эффективности предлагаемых технических решений.

**Публикации.** Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 5 печатных работах (пункты списка литературы № 17-19, 41, 42), в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение (Приложение Б, пункт списка литературы № 39).

**Структура работы.** Диссертация состоит из оглавления, введения, 3 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 148 наименований, и 2 приложений. Диссертация изложена на 110 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков и 29 таблиц.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность д.т.н., профессору Пашкевич М.А. за научное руководство при выполнении работы; за помощь в реализации экспериментальной части исследования к.т.н., доценту Матвеевой В.А., к.т.н., старшему научному сотруднику Сверчкову И.П., к.т.н., старшему научному сотруднику Чукаевой М.А., к.т.н., доценту Петрову Д.Н.; за помощь в проведении пробоотбора экологу ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» Васькову А.В.; за ценные научные консультации и замечания всему коллективу кафедры геоэкологии и научного центра «Оценка техногенной трансформации экосистем».

## **ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Минерально-сырьевой комплекс (МСК) России играет основную роль в обеспечении экономической устойчивости страны, являясь ресурсной базой для многих секторов экономики, а также ключевым источником бюджетных доходов [55]. Минеральные ресурсы относятся к разряду исчерпаемых, поэтому с течением времени в разработку вовлекаются месторождения с всё более низким содержанием полезного компонента, находящиеся в сложных горно-геологических условиях, что приводит к ежегодному росту объёмов образования отходов МСК [62].

По данным департамента госполитики и регулирования в сфере геологии и недропользования Минприроды, суммарный накопленный объём отходов за всё время развития МСК в стране уже превысил 100 млрд т. При этом примерно четыре пятых ежегодного прироста отходов формируется за счёт угледобычи, а ещё около 2,3-2,5 млрд т приходится на предприятия металлургического комплекса. Указанные отходы всё чаще рассматриваются не только как экологическая нагрузка, но и как потенциальная сырьевая база. Речь идёт о техногенных образованиях, которые могут приобрести статус «месторождений полезных ископаемых будущего», содержащих значительные объёмы ценных компонентов, включая различные металлы.

Согласно экспертным оценкам, в техногенных массивах МСК может находиться порядка 10 тыс. т золота, около 12 тыс. т серебра, до 500 тыс. т олова и примерно 8 млн т меди. Это обусловлено тем, что в предыдущие десятилетия функционирования МСК часть металлов – до половины – не извлекалась и уходила в отходы из-за технологических ограничений и отсутствия их экономически эффективной переработки.

С другой стороны, наземные объекты накопления отходов МСК являются источником загрязнения всех компонентов природной среды, что приводит к возникновению на территориях площадью более 4 млн га неблагоприятных экологических ситуаций, проявляющихся в ухудшении санитарно-гигиенической

обстановки, нарушении и видоизменении естественных ландшафтов, а также утрате природных ресурсов. Проблема загрязнения природной среды от наземного хранения отходов производства рассматривается в трудах различных ученых.

Так, примером результата миграции молибдена с территории техногенных массивов молибденового производства в провинции Хэнань в Китае является катастрофическое загрязнение реки Ихэи водохранилища Лухунь. Это объясняется тем, что молибден в щелочной среде подвержен десорбции из коллоидных соединений, в которых он находится в отходах, и переходу в водорастворимую фазу, что повышает его миграционную способность и биодоступность по сравнению с другими металлами, чем и характеризуется его экологическая опасность [111].

Другим примером техногенной нагрузки на компоненты окружающей является складирование отходов добычи и переработки тяжёлых металлов на юге Польши в районе села Букувно, которое привело к загрязнению почв близлежащих территорий, в том числе местных сельскохозяйственных земель, цинком и свинцом. Обуславливается это аэротехногенной миграцией элементов с пляжей хвостохранилищ местных горно-обогатительных компаний: благодаря движению воздушных масс частицы пыли распространяются по территории до 3 км и оседают на поверхности земли. Содержание цинка в почвах указанной территории превышало нормативные значения в 3-6 раз, свинца – в 3-9 раз относительно рекомендаций Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН и Всемирной организации здравоохранения [101].

Наибольший интерес представляют собой техногенные массивы, имеющие пролонгированное воздействие в течение десятилетий, примером которых могут служить отвалы закрытых медных шахт Педро Верде в северо-восточной Бразилии. Содержание меди в рассмотренных отвалах достигает 8700 мг/кг. Отвалы подвергаются длительным гипергенным преобразованиям, приводящим к миграции металла. Проведённые мониторинговые исследования показали, что концентрация меди в речной воде достигала 90 мкг/дм<sup>3</sup>, а в донных отложениях –

от 28 до 1185 мг/кг, что многократно превышает местные нормативы. Также медь накапливалась в биологических тканях водных беспозвоночных в концентрациях от 1,3 до 28,9 мг/кг сухого веса, что привело к значительному снижению плотности и видового разнообразия макрофауны вблизи зоны воздействия отходов [82].

Примером техногенеза являются грунтовые воды районов добычи золота в южноафриканских городах Вельком и Вирджиния, которые оказались подвержены загрязнению железом и свинцом в результате инфильтрации из хвостохранилищ местных золотообогатительных фабрик. В 63% отобранных проб содержание железа превышало нормативные значения, по свинцу нормам не соответствовало более 40% проб [80].

Для Российской Федерации проблема загрязнения компонентов окружающей среды отходами МСК также актуальна. Дренажные воды хвостохранилищ Карабашского промышленного узла характеризуются экстремально низкими значениями pH (1,6-3,0) и высокими концентрациями тяжелых металлов. Так, в водах ручья Рыжий, принимающего стоки хвостохранилищ, зафиксированы превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) по меди в 5000 раз, по цинку – в 10000 раз, по железу – в 3900 раз. При смешении этих кислых стоков с водами реки Сак-Элга происходит их нейтрализация, что приводит к осаждению металлов в донных отложениях. Наиболее подвержены осаждению в донных отложениях медь, цинк и мышьяк: превышения ПДК по этим элементам составляют 663; 250; 86 соответственно [40].

Аналогичная ситуация наблюдается в районе бывшего Садонского свинцово-цинкового комбината (Республика Северная Осетия – Алания), где дренажные воды, обогащенные продуктами природного выщелачивания потерянных руд, сбрасываются в реку Ардон. Содержание цветных металлов в стоках превышает ПДК в 110-150 раз. Инфильтрационные воды в районе хвостохранилища Тырныузского месторождения приносят в воды реки Баксан вольфрам и молибден в концентрациях, превышающих ПДК в 160 и 460 раз

соответственно. Это приводит к долговременному загрязнению водных экосистем бассейна реки Терек [4].

Вышеописанные исследования иллюстрируют проблему длительного и комплексного воздействия производственных отходов МСК на ключевые компоненты экосистем как в мире, так и в Российской Федерации. Металлы, входящие в состав отходов, могут распространяться в атмосферном воздухе на десятки километров, накапливаться в почвах и донных отложениях, а также мигрировать в водные бассейны, вызывая токсическое воздействие на флору и фауну.

В настоящей диссертационной работе проблема негативного воздействия отходов МСК рассматривается на примере отходов металлургической промышленности.

Металлургическая промышленность России как одна из материало- и энергоемких отраслей МСК является источником значительного количества отходов в результате интенсивного использования ресурсов. Кроме того, удельное образование отходов на единицу металлопродукции в Российской Федерации в 1,5-3 раза выше по сравнению с другими развитыми странами мира. Так, число накопленных отходов металлургической промышленности в России оценивается в 80-100 млрд т, из них более 50 млрд т расположены на территориях Урала и Кузбасса.

Значительная часть отходов представлена шлаками, шламами, пылью и иными побочными продуктами, которые, по традиционному методу обращения с подобными отходами, располагаются в открытых накопителях – хвостохранилищах, шлакоотвалах и шламонакопителях. При инфильтрации атмосферных осадков и технических вод через тело хранилищ отходов формируются техногенно загрязненные воды, оказывающие негативное воздействие на поверхностные и подземные водные объекты. Таким образом, открытое размещение отходов, с одной стороны, приводит к формированию атмохимических, литохимических и гидрогеохимических ореолов и потоков загрязнения, приводящих к деградации экосистем, находящихся на их

территории. С другой стороны, хранилища отходов являются потенциальными техногенными месторождениями полезных ископаемых, разработка которых способствует развитию отходоперерабатывающей отрасли, снижению загрязнения окружающей среды и экономии материально-технических ресурсов.

На сегодняшний день титановые запасы сосредоточены в 22 странах и составляют 745 млн т в пересчете на  $TiO_2$ , ресурсы известны в 38 странах и оценены в 5,5 млрд т  $TiO_2$ . По данным на 2020 г. в мировом масштабе титановых концентратов произведено, в пересчете на диоксид титана, на 9% больше, чем в предыдущем году, что составляет до 8,89 млн т, треть из которых была получена в Китае. Стоит отметить, что мировой выпуск ильменитовых концентратов увеличился почти на 11%, а рутиловых сократился на 16,5% [15].

Главными производителями титанового сырья являются Китай, Австралия, Канада и ЮАР, стабильно обеспечивающие около 60% мирового выпуска титана в концентратах. Доля Китая за последнее десятилетие выросла с 11% в 2010 г. до 34% в 2020 г. Причем основной тенденцией является комплексное использование титаносодержащих полезных ископаемых: отказ от ресурсозатратных технологий и сокращение всех экономических ресурсов на единицу продукции по всей технологической цепи. Общемировое потребление  $TiO_2$  составляет 7 – 7,5 млн т ежегодно.

Россия располагает одной из крупнейших в мире сырьевых баз титана – примерно 15% мировых запасов. При этом вклад страны в мировое производство концентратов титана составляет всего 0,04%. Статистические данные указывают на то, что в 2019 г. в России было добыто 446 тыс. т  $TiO_2$  (на 7% больше, чем в 2018 г.). При этом полезного компонента было извлечено всего 3,1 тыс. т  $TiO_2$  (на 3% больше, чем в 2018 г.) [15].

За последние 10 лет в России добыча титанового сырья (в пересчете на  $TiO_2$ ) возросла на 39%, достигнув почти 510 тыс. т, при этом производство титанового пигмента (частично из импортного сырья) составило 37 тыс. т (+5,7%), а выпуск губчатого титана увеличился на 20,6%, достигнув 43,3 тыс. т. ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» на Верхнесалдинском производственном

объединении осуществляет производство широкой номенклатуры продукции из губчатого титана и титановых сплавов марок BT1-0, BT6, BT9, BT-18y, BT-20 и OT-4 и др. [59, 64]. К выпускаемым изделиям относятся титановые слитки, слябы, биллеты, а также иные виды полуфабрикатов. В технологическом цикле заготовки и изделия из титановых сплавов проходят длительные стадии нагрева, в результате чего активно поглощаются газы – кислород, азот, водород, образуя газонасыщенные слои (окалину) [25]. Кроме того, происходит диффузия газов внутрь сплава (до 50-70 мкм), в результате образуется хрупкий окисленный газонасыщенный слой [5]. Такие слои значительно снижают механические и эксплуатационные свойства изделий, а также могут затруднять проведение дальнейших технологических операций. Производственные мощности предприятия обеспечивают годовой выпуск до 72 тыс. т титановых слитков, при этом фактический объем производства в 2023 году составил 56,7 тыс. т, что на 17,5% выше уровня предыдущего периода. Увеличение объемов производства обуславливает и рост объемов образования отходов, воздействующих на компоненты природной среды [23].

Одним из технологических этапов изготовления изделий из сплавов титана является химическое травление, которое позволяет подготовить поверхность для нанесения модифицирующих покрытий и удалить мелкие дефекты. Состав травильного раствора зачастую характеризуется смесью кислот в различных соотношениях: серной, азотной и плавиковой, поскольку использование только одной кислоты может приводить к образованию пленки гидридов титана или коррозии [20]. Кроме того, использование смеси кислот позволяет регулировать скорость процесса травления: соляная кислота приводит к увеличению скорости процесса, а азотная – к его снижению [24].

В результате операции образуется отработанный кислый травильный раствор (ОКТР) сложного состава, содержащий в составе титан, железо, хром, марганец, молибден и другие легирующие металлы, из которых изготовлена травленая деталь [45]. Так, например, практически все промышленные сплавы титана имеют в своем составе алюминий – агент, повышающий температуру

полиморфного превращения титана. Содержание алюминия может достигать 6,5 масс.%. В качестве элементов, понижающих температуру полиморфного превращения титана, широкое применение нашли молибден (содержание от 0,6 масс.% до 33 масс.%), хром (содержание 0,7-11 масс.%), железо (содержание 0,7-11 масс.%) и ванадий (содержание 1-15 масс.%) [22]. Такие отходы в Российской Федерации носят класс опасности 1-3 и классифицируются как чрезвычайно опасные, высокоопасные и умеренно опасные [54].

Кислые травильные растворы нейтрализуют различными реагентами: гидроксидом натрия и известковым молоком [37, 38, 44]. В результате процесса класс опасности отхода понижается. Наибольшую популярность имеет нейтрализация водной суспензией гидроксида кальция ( $Ca(OH)_2$ ), вследствие чего большинство металлов из раствора выпадают в осадок, образуя шлам. Таким образом получается скорректировать pH раствора до слабощелочных значений (8-10 pH) и перевести металлы из раствора в осадок, который складывается в шламонакопителе. Полученные шламы характеризуются многокомпонентным сложным составом, в силу чего не находят распространенного применения, однако обладают потенциалом вторичного использования [84].

### 1.1 Характеристика объекта исследования

Рассматриваемый в диссертационной работе отход представляет собой осадок нейтрализации известковым молоком растворов кислотного травления титана и промывных вод.

Образцы ТШ отбирались летом 2023 года с действующей карты шламонакопителя, где намываются «свежие» шламы. Отбор проб ТШ проводился методом точечных проб: из центра каждого квадрата участка, поделенного на 4 части с глубины 0-5 см (рисунок 1.1). Поскольку пробы обладают высокой влажностью, они были слиты в одну емкость и тщательно перемешаны [46]. Таким образом была получена объединенная проба ТШ.

Весовая влажность определялась гравиметрическим (весовым) методом с помощью влагомера МОС-120Н фирмы Shimadzu. Прибор определяет содержание влаги в образцах путем их нагрева и измерения изменения массы в результате

испарения влаги. Сушка образца осуществляется инфракрасным кварцевым нагревателем без перемешивания. Навеска массой 5 г помещалась тонким слоем в чашу прибора. Влажность ТШ составляет 98%.



Рисунок 1.1 – Вид складированных шламов на территории действующей шламовой карты (фото автора)

Для определения остальных параметров объединенная проба была высушена до воздушно-сухого состояния.

Качественный и количественный состав ТШ определялся при помощи рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu) и волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра LabCenter XRF-1800 (Shimadzu). Оба метода являются разновидностью рентгеноспектрального анализа и основаны на взаимодействии рентгеновского излучения с анализируемым веществом. Рентгенофазовый анализ позволяет определять состав кристаллических фаз, присутствующих в материале. Для исследования кристаллических фаз применение рентгеновского излучения основано на том, что расстояние между атомами в кристалле соизмеримо с длиной волны рентгеновского излучения. Рассеянные различными атомами лучи интерферируют. Явление интерференции рассеянных лучей приводит к такому же результату, какой дало бы зеркальное

отражение лучей от атомных плоскостей кристалла. Рентгенофлуоресцентный анализ по регистрации интенсивности рентгеновской флуоресценции, которые выпускают атомы, определяет концентрацию вещества.

Качественный анализ показал, что основные фазы ТШ представлены соединениями карбоната и фторида кальция (рисунок 1.2). Соединения титана находятся в рентгеноаморфном состоянии.



Рисунок 1.2 – Дифрактограмма ТШ (составлено автором)

Количественный анализ подтверждает полученные данные. Количественный состав ТШ представлен в таблице 1.1

Таблица 1.1 – Химический состав ТШ (составлено автором)

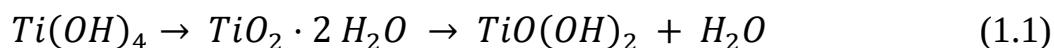
| Соединение/элемент | Содержание, масс.% |
|--------------------|--------------------|
| $CaCO_3$           | 35,1               |
| $Ti(OH)_4$         | 32,1               |
| $CaF_2$            | 22,4               |
| $SiO_2$            | 3,5                |
| $Al_2O_3$          | 2,2                |
| $Fe_2O_3$          | 2,2                |
| $MgO$              | 1,2                |

## Продолжение таблицы 1.1

| Соединение/элемент | Содержание, масс.% |
|--------------------|--------------------|
| <i>Cr</i>          | 0,5                |
| <i>Mo</i>          | 0,005              |
| прочее             | 0,8                |

Соединения титана представлены не только в форме оксида титана (IV). В составе ОКТР титан существует также в виде иона +4, который в щелочных средах склонен к образованию анионов. Так, при добавлении гашеной извести и смещении pH к 10-10,5 образуется гидроксид титана (IV), также называемый титановой кислотой ( $Ti(OH)_4$  /  $H_4TiO_4$ ) и имеющий амфотерные свойства. Кислотные свойства амфотерных гидроксидов титана (IV) выражены слабо по сравнению с основными.

Гидроксид титана (IV) представлен в виде  $\alpha$ -титановой кислоты (ортотитановая кислота) – студнеобразного белого осадка амфотерного характера, который при длительном хранении ступенчато превращается в  $\beta$ -титановую кислоту (метатитановая кислота) по реакции 1.1. Также может происходить полная дегидратация  $\beta$ -титановой кислоты с получением  $TiO_2$  модификации рутила [35].



Ортотитановая кислота является более реакционноспособной и реагирует с неорганическими кислотами, в то время как метатитановая кислота более инертная и растворяется только в плавиковой кислоте и при нагревании в концентрированной серной кислоте [36].

Гранулометрический состав отхода был получен методом лазерной дифракции на анализаторе Horiba LA 950 (Shimadzu). Образец, диспергированный в кювету, подвергают пропусканию лазерного света. Частицы рассеивают свет, а детектор регистрирует изменение интенсивности света под разными углами. Результаты приведены в таблице 1.2.

Потери при прокаливании определялись весовым методом по ГОСТ Р 26318.14 на массе навески 5 г и составили 29,4% [9].

Таблица 1.2 – Гранулометрический состав ТШ (составлено автором)

| Характеристика        | Значение |
|-----------------------|----------|
| Среднее значение, мкм | 37       |
| Доля частиц, %        |          |
| < 1 мкм               | 2        |
| 1 – 10 мкм            | 43       |
| 10 – 20 мкм           | 9        |
| 20 – 30 мкм           | 8        |
| 30 – 40 мкм           | 6        |
| 40 – 50 мкм           | 6        |
| 50 – 100 мкм          | 15       |
| > 100 мкм             | 11       |

## 1.2 Влияние титанового шлама на компоненты природной среды

Образующиеся шламы системой гидротранспорта отводятся в шламонакопитель, расположенный на расстоянии 1,5 км севернее города Верхняя Салда, на водоразделе рек Салды и Тагил. Район расположения относится к прохладному переувлажненному типу климатического районирования (I район). Климат района резко континентальный, сезоны года выражены отчетливо, погода неустойчивая, продолжительность холодного периода года со среднесуточной температурой воздуха ниже 0°C составляет 180 суток, продолжительность безморозного периода – 185 дня. Самый холодный месяц – январь. Средняя температура воздуха в январе составляет -15,2°C. Самым теплым месяцем является июль. Средняя температура июля – 16,9°C. Первое появление снежного покрова отмечается в начале октября, устойчивый снежный покров образуется в конце октября – начале ноября, средняя высота составляет 500 мм, держится около 160 дней. Среднегодовое количество осадков составляет 452 мм. Минимальное количество осадков выпадет в феврале, максимальное – преимущественно в июле.

В соответствии с гидрогеологическим районированием территория располагается в пределах Уральской системы бассейнов грунтовых вод зон трещиноватости. Водоносность горных пород определяется развитием зон трещиноватости, возникающих в результате развития процессов выветривания и тектонических подвижек.

В геологическом строении площади принимают участие породы нижнепалеозойского, мезозойского и кайнозойского возрастов. Нижнепалеозойские породы представлены различными по составу кристаллическими сланцами, залегающими в погружающейся на юг сложной антиклинальной структуре. В сланцы внедрены мелкие тела габбро, серпентинитов, встречаются линзы талько-кабонатных пород. Палеозойские образования повсеместно перекрыты мезозойской глинистой и глинисто-щебенистой корой выветривания переменной мощности, от первых метров до 20-25 м. Покров четвертичных элювиальных и делювиальных суглинков и глин имеет мощность 0,5-6,5 м.

Преобладающим развитием пользуются трещинно-грунтовые воды в зонах трещиноватости палеозойских пород. На фоне водовмещающих пород относительно невысокой водообильности развиты линейные водоносные зоны трещиноватости, приуроченные к тектоническим нарушениям и литологическим эндоконтактам. Глубина залегания подземных вод от 2,5-11,4 до 20-25 м. Водообильность пород достаточно высокая. По данным пробных откачек коэффициент фильтрации водовмещающих пород изменяется от 0,4 до 5,5 м/сут.

Основным источником формирования подземных вод являются естественные ресурсы, сезонное регулирование которых осуществляется верхней выветрелой трещиноватой зоной коренных пород. Воды района в естественных условиях гидрокарбонатно-кальциевые, кальциево-магниевые, магниевые-кальциевые с минерализацией 0,2-0,3 г/дм<sup>3</sup>.

В долине р. Чернушка развит локальный слабоводоносный четвертичный аллювиальный горизонт спорадического распространения, ориентированный вдоль русла в виде узкой полосы шириной от 5 до 30 м. Сложен глинистым песком с линзами торфа и примесью графита и гальки общей мощностью от 0,3 до 20 м. Горизонт имеет низкую водообильность и не оказывает ощутимого воздействия на гидрогеологические условия территории.

Шламонакопитель – гидротехническое сооружение, состоящее из русловой плотины, правобережной ограждающей дамбы и нагорной канавы. Общая

занимаемая площадь равна 4,33 км<sup>2</sup>. За все время функционирования шламонакопителя общий объем накопленных шламов равен 476 тыс.т [18]. Заполнение тела шламонакопителя происходит наливным способом. Ежегодное образование твердого титанового шлама составляет порядка 6 тыс.т. Вблизи сброса в процессе отстаивания формируются пляжи, а основной объем занимает вода (рисунки 1.3 и 1.4). Таким образом, шламонакопитель представляет собой искусственно созданный водоем.



Рисунок 1.3 – Общий вид шламонакопителя со спутникового снимка<sup>1</sup> и его границы (составлено автором)

Накопитель относится к гидротехническим сооружениям IV класса и включает в свой состав следующие объекты:

- русловую плотину (служит для образования емкости шламонакопителя и размещения на ее гребне трубопроводов для подачи промстоков от блока очистных сооружений промплощадки «А» и хозяйственно-бытовых стоков от очистных сооружений ХБК в емкость шламонакопителя);
- ограждающую правобережную дамбу (предназначена для создания емкости шламонакопителя и размещения на ее гребне трубопроводов для подачи

<sup>1</sup> Google карты

промстоков и ливневых стоков с очистных сооружений промплощадки «Б» в емкость шламонакопителя);

- водосборный канал с автоматическим водосливом (предназначен для сброса осветленной воды из емкости шламонакопителя в р. Березовку);

- правобережную нагорную канаву (предназначена для перехвата и отвода поверхностного стока с правого склона долины р. Чернушки в нижний бьеф русловой плотины);

- систему гидротранспорта.



Рисунок 1.4 – Место налива ТШ (фото автора)

Русловая плотина имеет длину 1033,0 м, максимальную высоту – 13,20 м, ширину по гребню – 4,0 м. Максимальный напор – 12,20 м. Отметка гребня – 216,50 м. Тело плотины сложено из суглинка. В основании по оси плотины устроен зуб шириной 2,5 м, глубиной до 3,0 м. Заложение верхового откоса – 1:3, низового – 1:2. Верховой откос до отметки 216,00 м замывает шлам, ширина пляжа намыва составляет 150-180 м. Крепление низового откоса выполнено посевом трав по слою растительного грунта. Гребень плотины укреплен щебнем.

Правобережная ограждающая дамба имеет длину 1853,0 м, максимальную высоту – 1,5 м, ширину по гребню – 3-6,5 м. Максимальный напор – 0,5 м. Отметка гребня – 216,50 м. Тело дамбы отсыпано из суглинка. Заложение верхового откоса – 1:2, низового – 1:1,5.

Правобережная нагорная канава предназначена для отвода поверхностного стока с правого склона долины р. Чернушки в нижний бьеф русловой плотины. Длина нагорной канавы 2420,0 м. Ширина по дну переменная от 0,5 до 2,5 м. На конечном участке дно канавы укреплено железобетонными лотками шириной 1,2 м и высотой борта 0,5 м. Русло канавы покрывают заросли кустарниковой растительности.

Шламонакопитель эксплуатируется более 45 лет. В течение этого периода сброс промстоков и шламов осуществлялся из торцовых выпусков магистральных пульповодов, расположение которых изменялось по длине русловой плотины и правобережной ограждающей дамбы. В настоящее время сброс пульпы осуществляется из выпусков, расположенных на правобережной дамбе.

В зоне влияния шламонакопителя находятся 2 водотока: р. Березовка (правый приток р. Тагил) и р. Чернушка (левый приток р. Салда). Сток р. Чернушки формируется за счет сброса ливневой канализации, а сток р. Березовки – за счет сброса отстаивной воды шламонакопителя.

Отвод сточных вод осуществляется с помощью канала. Выпуск сточных вод расположен в 8,3 км от устья р. Березовки. Объем отводимых вод равен 22 тыс. м<sup>3</sup>/год. Выпуск береговой, сосредоточенный, не затопленный. Химический тип сбрасываемых вод хлоридно-гидрокарбонатный.

Естественный сток у р. Березовки практически отсутствует (средний годовой расход для маловодного периода – 0,01 м<sup>3</sup>/с), и в настоящее время русло формируется после выпуска вод (расход – 0,8 м<sup>3</sup>/с). Другие гидравлические параметры приведены в таблице 1.3. Таким образом, разбавление сбрасываемых вод отсутствует, а снижение концентраций не наблюдается.

Таблица 1.3 – Гидрологические параметры р. Березовки (составлено автором)

| Параметр                                                                      | Значение                     |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Длина реки, км                                                                | 9,5                          |
| Ширина русла, м                                                               | 0,2-1,5                      |
| Площадь водосбора, км <sup>2</sup>                                            | 38,5                         |
| Скорость течения, м/с                                                         | 0,2-0,3                      |
| Коэффициент извилистости русла                                                | 1,11                         |
| Минимальные среднемесячные расходы 95%-ной обеспеченности, м <sup>3</sup> /с: | летне-осенней межени – 0,004 |
|                                                                               | зимней межени – 0,000        |
| Преобладающие глубины, м:                                                     | на плесах – 0,4-0,6          |
|                                                                               | на перекатах – 0,2-0,4       |

При строительстве шламонакопителя русло р. Чернушки было изменено: исток и часть ее долины отсечены от первоначального русла дамбой шламонакопителя. Фактически сток р. Чернушки начинается ниже русловой дамбы и прямой гидравлической связи со шламонакопителем не имеет. Химический тип сточных вод сульфатно-гидрокарбонатный, и отличается от химического типа отстоявшихся вод шламонакопителя в р. Березовке, что позволяет сделать вывод о том, что шламонакопитель не имеет прямой гидравлической связи с поверхностным стоком р. Чернушки.

Влияние на подземные воды оценивается с помощью сети наблюдательных скважин (11 шт.). Расположение скважин и их характеристика приведены в таблице 1.4 и на рисунке 1.5.

Глубина до воды во всех скважинах, расположенных вблизи шламонакопителя, стабильна во времени за счет постоянного действующего источника техногенного питания – фильтрационных потерь, формирующихся как под дном, так и через дамбы обвалования.

Таблица 1.4 – Характеристика расположения скважин (составлено автором)

| Номер скважины  | Расположение                                                                         |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1, 3, 9, 10, 11 | по контуру шламонакопителя                                                           |
| 5, 6, 7, 8      | по потоку подземных вод в направлении контура разгрузки – долине р. Чернушки         |
| 2               | по потоку подземных вод от шламонакопителя к контуру разгрузки – долине р. Березовки |
| 4               | фоновая (за пределами контура воздействия)                                           |



Рисунок 1.5 – Схема расположения скважин (составлено автором)

Шламонакопитель характеризуется низкой гидродинамической активностью, величина фильтрационных потерь незначительная, а область гидродинамического воздействия фильтрационных потерь на подземные воды практически совпадает с контуром шламонакопителя.

Скважины в долине р. Чернушки имеют приподнятый уровень подземных вод относительно естественного. Так, в скважине №5 уровень воды постоянно находится на уровне земной поверхности или выше нее. Основным источником питания подземных вод на этом участке являются фильтрационные потери, формирующиеся через плотину и в результате обходной фильтрации с обоих берегов долины р. Чернушки.

Естественный природный химический тип подземных вод гидрокарбонатный, однако в ряде скважин (кроме фоновой) он трансформируется, приближаясь к техногенному сульфатному. Тип вод скважины №3 неустойчив и периодически меняется от естественного гидрокарбонатного к техногенному

сульфатному. Скважины № 5, 6, 8 находятся в зоне устойчивого техногенного воздействия шламонакопителя, так как химический тип воды в них сульфатный, аналогичный химическому типу сточных вод. Подземные воды скважины №7, имеют переходный химический тип, что говорит о незначительной степени их техногенной трансформации.

На предприятии организована система производственного экологического мониторинга за состоянием водных объектов. Согласно нормативной документации, перечень контролируемых нормируемых показателей устанавливается в зависимости от местных природных геолого-гидрогеологических и гидрогеохимических условий, особенностей антропогенной нагрузки и установленных нормативов допустимого воздействия [36]. Таким образом, исходя из состава шлама, на предприятии контроль ведется за содержанием в воде следующих специфических загрязнителей: фторид-ион, титан, железо и хром.

В контрольном створе р. Березовки в летний период фиксируются повышенные концентрации фторид-ионов и титана. В наблюдательных скважинах №5, 6 и 7 отмечаются повышенные концентрации по железу. В других скважинах превышения по указанным загрязнителям отсутствуют. Таким образом, влияние шламонакопителя на водные объекты носит локальный характер.

Анализ водных вытяжек из отходов – это стандартный метод оценки миграционной способности водорастворимых соединений, входящих в состав отхода [58]. Приготовление водных вытяжек проводилось по ПНД Ф Т 14.1:2:4.10 [47]. Навеску пробы, эквивалентную 100 г абсолютно-сухой массы, выщелачивали дистиллированной водой с рН 7-7,5 ед.рН объемом твердое:жидкое (далее – Т:Ж) 1:10 в течение 24 ч. Определение содержания металлов проводилось методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой по М-02-1109-08 на оптическом эмиссионном спектрометре ICPE-9000 фирмы Shimadzu [29], определение содержания фторид-ионов проводилось методом потенциометрии по РД 52.24.360 с помощью электрода «Элит-221 «Фторид» [52], определение содержания сульфат-ионов проводилось методом титрования по

МВИ-15-142а-12 [33]. Результаты анализа водной вытяжки образующейся пульпы приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Водорастворимые формы элементов в составе шлама (составлено автором)

| Элемент                 | Содержание, мг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------------|--------------------------------|
| <i>Ca</i>               | 43,4                           |
| <i>Mg</i>               | 29,4                           |
| <i>Na</i>               | 3,2                            |
| <i>K</i>                | 0,9                            |
| <i>Mo</i>               | 0,4                            |
| <i>Cr</i>               | 0,2                            |
| <i>Sr</i>               | 0,1                            |
| <i>Ti</i>               | 0,04                           |
| <i>Fe</i>               | 0,008                          |
| <i>F</i> (фторид-ионы)  | 5,8                            |
| <i>S</i> (сульфат-ионы) | 424                            |

Зная химический состав твердых шламов и состав водных вытяжек из отходов, можно оценить степень водной миграции элементов по аналогичному методу, предложенному Перельманом А.И. Расчеты проводились по формуле (1.2):

$$K_i = \frac{m_i \cdot 100}{a \cdot n_i} \quad (1.2)$$

где  $m_i$  – содержание химического элемента в водах, г/дм<sup>3</sup>;

$n_i$  – его содержание в горных породах, дренируемых этими водами, масс.%;

$a$  – сумма минеральных веществ, растворенных в воде, г/дм<sup>3</sup>.

Результаты расчета приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Коэффициент водной миграции (составлено автором)

| Элемент                | Коэффициент водной миграции $K_i$ | Ряды водной миграции  |
|------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| <i>Mo</i>              | 22                                | Очень сильная         |
| <i>Ca</i>              | 0,4                               | Средняя               |
| <i>F</i> (фторид-ионы) | 0,1                               | Средняя               |
| <i>Cr</i>              | 0,1                               | Средняя               |
| <i>Fe</i>              | 0,001                             | Слабая и очень слабая |
| <i>Ti</i>              | 0,0008                            | Слабая и очень слабая |

Расчеты показали, что среди элементов, входящих в состав шлама и в состав водной вытяжки, присутствует молибден, являющийся элементом с очень

сильной водной подвижностью. Тем не менее в существующей системе мониторинга на предприятии в перечне контролируемых элементов молибден отсутствует. Однако эксперимент показал, что 8% молибдена, содержащегося в составе шлама, выносятся водами. Если принять во внимание факт, что ежегодный объем образования твердых шламов составляет 6 тыс.т, содержание *Mo* в шламе составляет 300 кг, то к водной миграции доступно до 24 кг *Mo*/год.

Высокие значения коэффициента водной миграции молибдена объясняются его химическими свойствами в растворах при различных значениях водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала (Eh). Молибден – это элемент, чувствительный к окислительно-восстановительным процессам, в водных растворах которого в нейтральных и сильнощелочных условиях преобладает термодинамически высокостабильный оксоанион молибдат ( $MoO_4^{2-}$ ).

Термодинамические стабильные формы молибдена в этих условиях приведены на рисунке 1.6.

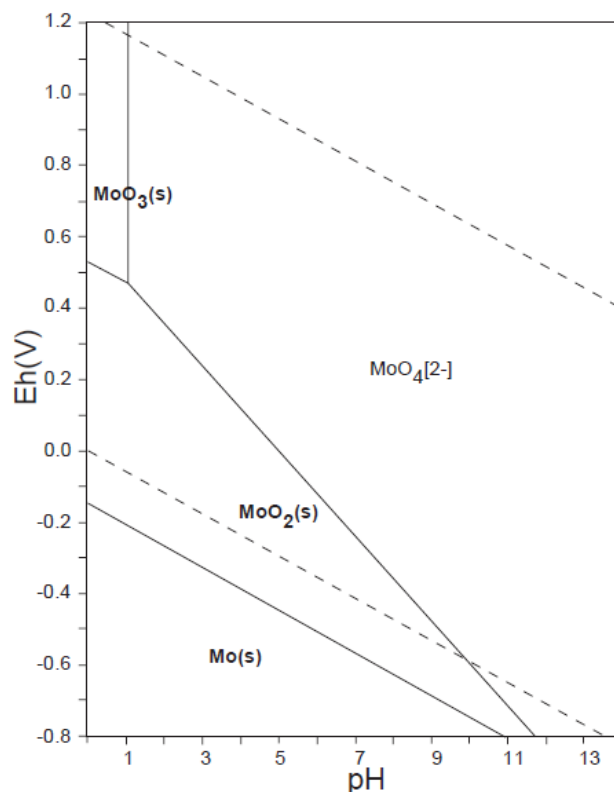


Рисунок 1.6 – Диаграмма Пурбе молибдена [135]

Молибден характеризуется степенями окисления от +2 до +6, в природной среде наиболее устойчивы соединения с высшей степенью окисления [43].

Как видно из диаграммы, в кислородсодержащих поверхностных водах и в грунтовых водах при pH более 4 молибден существует в подвижной форме молибдата-иона с формулой  $MoO_4^{2-}$  [145]. Способность других веществ, содержащихся в отходе, связывать ионы молибдена играет важную роль в распространении и накоплении элемента. Агентами, способными связывать молибден, могут служить оксиды железа, алюминия и титана, но при условиях низкого значения pH [73, 145]. Так, осаждение молибдена на оксидах алюминия и на оксидах железа достигает максимума при низком уровне pH (от 4 до 5). При повышении pH количество связанного молибдена быстро снижается, а при pH выше 8 практически не происходит [91]. Объясняется это тем, что в кислых условиях среды железо и алюминий существуют в виде положительно заряженных ионов, которые вступают во взаимодействие с отрицательно заряженными молибдат-ионами (рисунок 1.7) [88, 118].

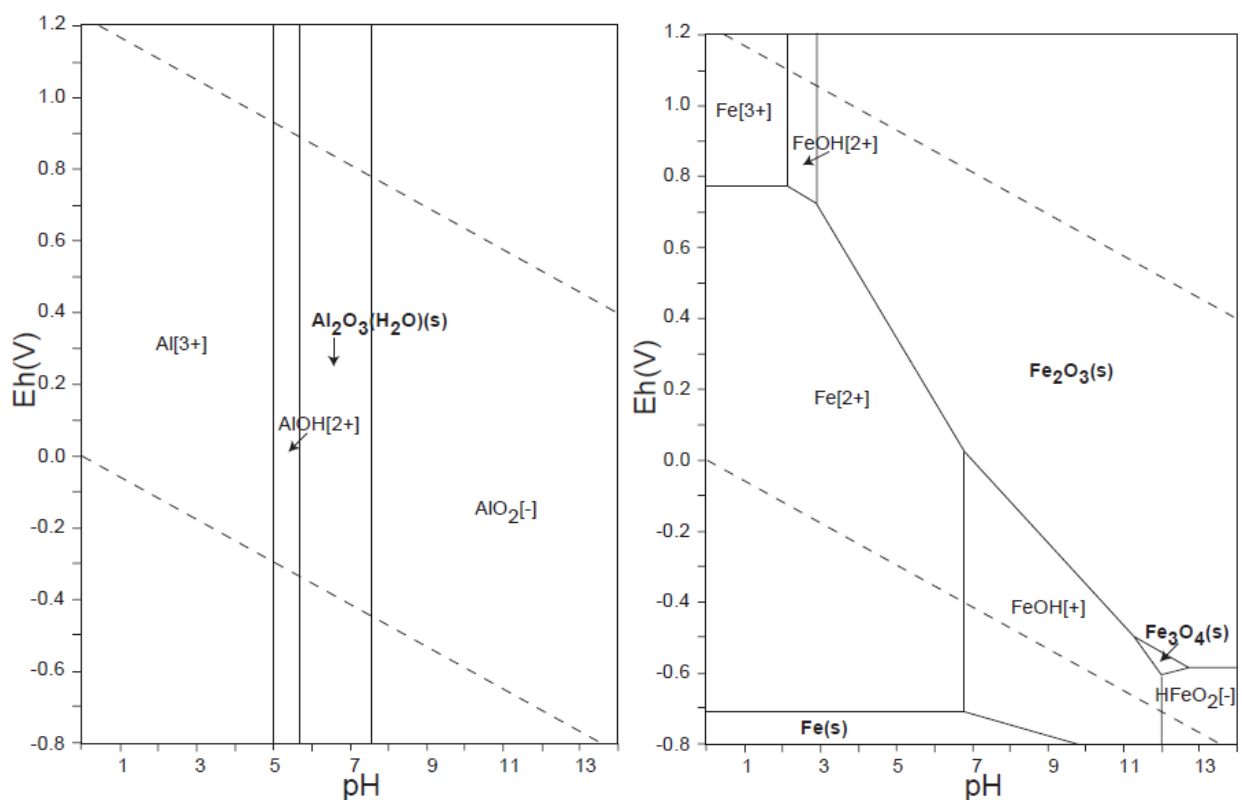


Рисунок 1.7 – Диаграмма Пурбе алюминия (слева) и железа (справа) [135]

В реальных условиях шламонакопителя поддерживать pH на определенном уровне невозможно. На момент образования отхода pH сопутствующих вод в среднем находится на уровне 9-10 ед.pH. В процессе отстаивания под

воздействием внешних факторов, например, атмосферных осадков, pH смещается ближе к нейтральному и уже на выпуске сточных в р. Березовке составляет 7,6-8 ед.pH. Таким образом, условия для осаждения молибдена не создаются, элемент находится в водорастворимом подвижном состоянии, что позволяет ему мигрировать совместно со сбрасываемыми водами [90].

Присутствие железа в подземных водах объясняется изменением окислительных условий: с увеличением глубины заскладированных шламов обстановка меняется с окислительной на переходную восстановительную или восстановительную. Согласно измененным условиям, железо восстанавливается до  $Fe^{2+}$  и  $FeOH^+$ . Растворимость Fe (II) и Fe (III) будет увеличиваться по мере повышения кислотности грунтовых вод и снижения окислительно-восстановительного потенциала [144]. При pH грунтовых вод  $<2$  общая концентрация железа может быть намного выше  $100 \text{ мг/дм}^3$ , а при pH грунтовых вод  $>4$  общая концентрация железа будет составлять от  $<0,01$  до  $10 \text{ мг/дм}^3$  [66]. В тех же условиях молибден будет существовать в виде иона  $MoO_4^{2-}$ , и, соответственно, не может быть осажден железом. Следовательно, велика вероятность присутствия молибдена в водах скважин 5-7, а также в речных водах.

Таким образом, для получения полной информации о воздействии шламонакопителя на водные объекты требуется в программу производственного экологического мониторинга включить контроль концентрации молибдена в поверхностных и подземных водах [14].

### **1.3 Российский и зарубежный опыт утилизации металлургических отходов**

Образование шлаков, хвостов и шламов – неотъемлемая часть любого металлургического процесса. Как было сказано выше, существующие методы обращения с отходами оказывают негативное воздействие на компоненты природной среды. Минимизировать такое воздействие возможно путем вовлечения отходов во вторичную переработку. Опыт вторичного использования хвостов и шламов весьма разнообразен, и в большей степени представлен примерами вторичного использования отходов доменного и сталелитейного производств ввиду широкого распространения данной отрасли промышленности.

Например, в настоящее время в сталелитейной промышленности около 80-90% образующейся окалины вовлекается в оборот в виде добавок к исходной шихте, а около 85-90% шлаков используются в других отраслях промышленности: в дорожном строительстве, в качестве заполнителя для бетона, теплоизоляционного материала, сырья, заменяющего клинкер при производстве цемента. В то же время, повторное использование отходов, таких как шламы не находят широкого распространения из-за сложного состава и необходимости предварительной обработки.

Богатые железом шлаки доменного производства могут быть возвращены в производство, и в Европе до 30% таких образующихся отходов перерабатываются [107]. Гранулированные шлаки используют в качестве заполнителя в бетонах, что позволяет повышать прочность готовой продукции [126]. Производство портландцемента также позволяет использовать шлаки в качестве сырья, заменяя цементный клинкер, что позволяет снизить потребление энергии и расход природного компонентов [110]. Исследования показали, что удельная площадь поверхности и реакционная способность доменного шлака выше, чем у традиционных сорбентов, поэтому они эффективнее сорбируют некоторые загрязнители. При определенном диапазоне pH можно добиться удаления 97-98% свинца из сточных вод, также высокие показатели сорбции наблюдаются и по фосфат-ионам [83, 102]. Доменные шлаки могут применяться и в сельском хозяйстве. При использовании шлаков в качестве почвенного удобрения повышается pH почвы, а также содержание кремния, кальция и магния в ней, что улучшает качество почвы и повышает ее плодородность [139]. Шлаки могут стать сырьем для извлечения цинка (Zn), хрома (Cr), железа (Fe), никеля (Ni), кремния (Si), алюминия (Al) и ванадия (V) различными методами пиро- и гидрометаллургии [68]. Возврат в производство и извлечение металлов из состава шлама являются самыми трудоемкими по сравнению с другими используемыми методами, поскольку требуют больших затрат энергии и реагентов.

Доменные и сталеплавильные шламы так же, как и шлаки, могут быть возвращены в производство, поскольку содержание целевого компонента – железа – может находиться на высоком уровне (порядка 40%) [107, 133]. Также шламы могут использоваться в качестве добавки в керамические материалы, однако процент добавления должен находиться в определённых пределах [81]. Проблема переработки шламов заключается в присутствии «мешающих» элементов, например, цинка, который требуется удалить перед возвратом в шихту [107]. Сорбционные свойства шламов позволяют использовать отход в качестве сорбентов для удаления из водных растворов свинца, меди, хрома, цинка и кадмия в различных концентрациях [108].

Одним из распространенных и эффективных методов извлечения металлов из отходов является выщелачивание. Высокоэффективные и недорогие неорганические кислоты широко используются в промышленности для восстановления ионов металлов. Так, при использовании трех неорганических кислот (серной, соляной и азотной) для выщелачивания металлов из шлама травильных кислот нержавеющей стали эффективность выщелачивания железа, хрома и никеля серной кислотой была значительно выше, чем у соляной и азотной кислот [106]. Однако кислотное выщелачивание обладает низкой селективностью и создает сложности в процессе очистки фильтрата [84].

Методом восстановительного аммиачного выщелачивания можно селективно выщелачивать медь, никель и цинк, причем эффективность выщелачивания  $Cu$  и  $Ni$  составила 95,84% и 90,12% [132]. Однако применение аммиачного выщелачивания ограничивает извлечение железа и хрома из отходов.

При использовании тринатрийфосфата для поэтапного осаждения шлама травления нержавеющей стали при определенных условиях можно достичь высокой скорости осаждения трехвалентного хрома и добиться эффективности выщелачивания его в 94,47%. Следующим этапом добавление перекиси водорода позволяет выделить из шлама  $Fe^{3+}$  с эффективностью 99,81% [128].

Предварительное восстановление углеродом при 1100°C и последующий нагрев до 1550°C с добавлением кремнистого порошка приводит к глубокому

восстановлению, десульфурации осадка травления нержавеющей стали. В результате был получен сплав *Fe-Cr-Ni-Si*, содержащий 0,513 масс.% углерода и 0,003 масс.% серы, с извлечением *Fe*, *Cr* и *Ni* 97,99%, 97,61% и 98,65% соответственно, который может быть использован в качестве добавки для производства нержавеющей стали [142].

Плавка травильного шлама нержавеющей стали с высокофосфорным оолитовым гематитом (для улучшения щелочности) и антрацитом (восстановитель) при 1550°C (для снижения вязкости шлака) за 90 мин и при поддержании щелочности шлака около 1,5 (для агрегации в крупные ферросплавы) позволила получить сплав с извлечением *Fe*, *Cr* и *Ni* до 98,9%, 98,5% и 99,4% соответственно, что позволило повторно использовать травильный шлак [125, 142].

Гальванический шлак в основном состоит из гидроксидов, хлоридов и солей тех металлов, которые наносятся на поверхность деталей и изделий. В его составе могут присутствовать такие металлы как цинк, кадмий, хром (в основном шестивалентный) и свинец. Такие отходы обладают высокой степенью токсичности ввиду высоких концентраций перечисленных металлов. Важно подчеркнуть, что эти способы утилизации гальванических шламов должны обеспечивать стабилизацию токсичных элементов. Среди возможных способов утилизации, позволяющих иммобилизовать металлы можно выделить производство цемента, неорганических пигментов, добавок в керамические материалы [70, 75].

При использовании шлама травления нержавеющей стали и глины в соотношении 20:80 позволяет получить керамические окатыши со средней прочностью на сжатие 810Н. Кроме того, эксперименты по выщелачиванию продукта показали, что концентрация *Cr* и *Ni* в выщелачивающем растворе была менее 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, что позволяет сделать вывод о том, что содержащиеся металлы находятся в форме нерастворимых соединений [148].

Содержащиеся в травильном шламе железо и фторид кальция могут использоваться в качестве сырья для производства стекла. Сначала железо было

восстановлено методом углеродного термического восстановления-магнитной сепарации; затем немагнитный материал был смешан с  $Ca(OH)_2$  и отходами стекла, и после обжига при  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 ч было получено микрокристаллическое стекло с прочностью на сжатие 65 МПа и пористостью 39,74% [121].

Пыль электросталеплавильного производства и окалина могут служить сырьем для получения коагулянтов, применяемых для очистки сточных вод от ионов металлов [51, 131]. Однако такой метод утилизации требует проведения экспериментальных исследований для каждого вида отходов отдельно, поскольку требуется определить эффективность перевода металла в раствор и наличие «мешающих» элементов.

Аналогичные методы утилизации применимы и для отходов титановой промышленности.

Отходы титанового производства могут служить сырьем для извлечения различных элементов в том числе и редкоземельных элементов. Так, например, за последние десятилетия отмечается рост извлечения скандия [93]. При сернокислотной переработке ильменитовых руд в отходах содержится нерастворимая форма  $VOCl_2$ , откуда методом экстракции может быть извлечен ванадий [16]. Проблемой применения такого метода утилизации является сложность и многоступенчатость процесса извлечения, образование вторичных отходов, поэтому метод не нашел эффективного применения в промышленности [65].

Высокое содержание титана в отходах производств, которое может достигать 25-30%, позволяет использовать эти отходы в качестве сырья.

Существует технология извлечения диоксида титана из крупнотоннажных отходов титанового производства Усть-Каменогорского титаномагниевого комбината Республики Казахстан. Образующийся шлам выщелачивания обрабатывался фтористым аммонием, что позволило сначала выделить фториды кремния в виде паров, а затем сублимировать фториды титана. Фториды кремния

и титана преобразуются в диоксиды кремния и титана путем щелочного гидролиза [122].

Другой процесс включает в себя сбраживание титанового шлама серной кислотой, последующий гидролиз необогащенного раствора титанилсульфата с помощью аммиака, низкотемпературное прокаливание и неосажденную кристаллизацию с получением высококачественного  $TiO_2$  в виде белого порошка (пигмента) [123]. Экспериментальные данные показали, что коэффициент преобразования растворенного титана в необогащенном растворе титанилсульфата сильно зависит от молярного соотношения аммиака и шлама  $NH_3 / TiO_2$ . При оптимальных условиях приблизительно 92,0% растворенного  $Ti$  в растворе может быть преобразовано в метатитановую кислоту ( $H_2TiO_3$ ), которая затем прокаливается при  $850^\circ C$  с образованием пигмента  $TiO_2$  с чистотой 98,41% и средним диаметром частиц 0,1-0,3 мкм [124].

В качестве одного из способов получения пигментного диоксида титана из отходов с высоким содержанием титана может использоваться метод, основанный на его смешении с гидрофторидом аммония. Применение данного реагента позволяет добиться более 95% конверсии титана. Дальнейшее получение диоксида титана заключалось в термообработке продукта осаждения титана, промывке осадка водным раствором аммиака. Полученный пастообразный продукт сушится и прокаливается для получения пигментного диоксида титана. Побочным продуктом является получение гексафторосиликата аммония, из которого можно получать оксид кремния [63].

Помимо металлургии титановый шлам может применяться и в производстве керамических изделий. Основной химический состав керамических наполнителей включает  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и другие оксиды, которые имеют такие преимущества, как легкая масса, морозостойкость и высокая общая прочность. Использование травильного шлама в качестве сырья для приготовления наполнителей позволяет сократить использование природной глины.

Нейтрализованные осадки кислотного травления содержат в своем составе большое количество оксидов кальция и кремния, что делает возможным

использование отхода в качестве сырья для производства цементного клинкера [98]. Кроме того, при обжиге цементного клинкера металлы, содержащиеся в отходе, спекаются, чем ограничивают свою миграцию [97].

Использование травильного шлама в качестве сырья для изготовления кирпича, который смешивается с другими сырьевыми материалами в определенной пропорции и обжигается при высокой температуре, позволяет сократить использование классического сырья и в то же время утилизировать травильный шлам, тем самым обезвреживая его.

Кирпичи с добавлением 10% шлама кислотного травления, полученные процессом спекания, имеют следующие физико-химические свойства: максимальное водопоглощение 11,47%, пористость – 22%, а прочность на сжатие – 15,66 МПа [132].

Присутствие минерализирующих компонентов в титановом шламе способствует повышению обжигаемости цементного клинкера и снижению содержания свободной негашеной извести при кальцинации [134]. Также отмечается увеличение механических характеристик цемента, поскольку титан концентрируется на границе фаз алита и белита [76, 112]. Кроме того, при обжиге цементного клинкера с добавлением отхода наблюдается иммобилизация других металлов (*Cu*, *Fe*, *Ni*), что переводит их в разряд немигрирующих соединений, предотвращая тем самым вторичное загрязнение [99].

Добавление оксида титана благоприятно сказывается на прочностных свойствах строительного материала. В процессе затворения цемента образуется большое количество ионов кальция и гидроксид-ионов, которые участвуют в формировании гидросиликатов кальция. Содержание в вяжущем мелкодисперсных частиц оксида титана оказывают ускоряющее действие на гидратацию силикатов кальция. Добавка диоксида способствует росту игольчатых новообразований гидросиликатов кальция, кроме того, на поверхности образуются пластины титаната кальция [60, 61]. Этим объясняется увеличение прочностных характеристик строительной смеси. Так, например, прочность и сопротивление водопроницаемости образцов вследствие уменьшения поровых

структур улучшаются при добавлении наночастиц  $TiO_2$  в цементную пасту до 4 массовых процентов [113].

Использование наночастиц  $TiO_2$  способствует повышению прочности бетонного покрытия за счет образования большего количества геля гидрата силиката кальция (C-S-H), который обеспечивает лучшее распределение пор в бетонных смесях [92]. Оптимальное содержание наночастиц титана в бетонных смесях для дорожных покрытий составляет до 1%, а повышение прочности на сжатие было зафиксировано на 21% по сравнению с обычной бетонной смесью [147].

Получение более высокой ранней прочности в жестком дорожном покрытии считается важным фактором для открытия дорожного покрытия для движения в раннем возрасте и для быстрого обслуживания и восстановления разрушенных участков [146].

Прочность на сжатие водонепроницаемого бетонного покрытия на 28 день увеличилась на 21% благодаря добавлению 2% нано- $TiO_2$ . Кроме того, в раннем возрасте (7 и 14 дней) прочность на сжатие пористых покрытий с добавлением наночастиц титана увеличилась более чем на 15% и 17%, соответственно, по сравнению с обычными смесями [103]. Как правило, нано- $TiO_2$  в раннем возрасте действует в бетоне как схема армирования, образует стеклянный слой снаружи частиц бетона, восстанавливает микроструктуру, и, следовательно, в конечном итоге, прочность и долговечность бетонного покрытия могут быть улучшены [89].

Установлено, что добавление 30% титановых отходов способствует увеличению прочности на сжатие цемента на третий, седьмой и двадцать восьмой день на 140%, 144% и 137% соответственно, что значительно выше, чем у цемента без примеси. Кроме прочностных свойств, добавление титановых отходов в состав бетонных смесей способствует фотодegradации загрязнителей [100]. Поэтому полученный строительный материал можно отнести к разряду экологических [67].

Так же, как и отходы производства чугуна и стали, титансодержащие отходы могут быть использованы для производства коагулянтов и сорбентов.

Известен способ получения коагулянта из титанитового (сфенового) концентрата, который в настоящее время не подлежит переработке. Сырье подвергают обработке 60-70% раствором серной кислоты с получением комплексного водорастворимого коагулянта, состоящего из сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  и оксисульфата титана ( $TiOSO_4$ ). Лабораторные испытания подтвердили, что использование комплексного коагулянта позволяет сократить его дозы внесения на 25-35% и минимизировать остаточные концентрации загрязняющих веществ [27].

Побочный многотоннажный продукт разработки Ярегского нефтетитанового месторождения – кварц-лейкоксен – может являться сырьем для получения комплексного коагулянта на основе алюминия и титана. Концентрат подвергался последовательной обработке соляной и серной кислотами, которые после нейтрализовали гидроксидом или оксидом алюминия. Таким образом, в состав комплексного коагулянта входит 70-90 масс.% сульфата алюминия ( $Al_2(SO_4)_3$ ), 5-20 масс.% хлорида алюминия ( $AlCl_3$ ) и 2,5-10 масс.% водорастворимого оксисульфата титана ( $TiOSO_4$ ). Исследование процесса коагуляции показало, что такие коагулянты остаются эффективными даже при низких температурах очищаемой воды [26].

Отходы фторидного обогащения лейкоксеновых (титановых) руд Ярегского месторождения могут использоваться в качестве исходного материала для получения титаносиликатного сорбента, который показывает высокие показатели сорбционного извлечения стабильных катионов  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cs^+$  [119].

Как показал обзор научной литературы, способов утилизации титансодержащих отходов существует достаточно много, но каждый из них требует детального изучения в связи со спецификой отхода. Зачастую из отходов извлекают только ценные компоненты. Некоторые процессы, например, изготовление кирпича и керамики, требуют больших энергетических затрат. Наилучшее влияние на цементы оказывают частицы диоксида титана именно наноразмерного диапазона, что требует особых условий синтеза. Введение в состав цементного клинкера титанового шлама может быть неэффективным,

поскольку может содержать «мешающие» компоненты в виде металлов или избытка  $CaO$ . В результате и без того сложные энерго- и ресурсоемкие процессы оставляют после себя новые типы отходов, которые необходимо где-то размещать, обезвреживать и утилизировать.

#### **1.4 Обоснование способов утилизации титанового шлама**

Ввиду многокомпонентного состава отхода, присутствию в нем элементов, обладающих высокой степенью водной миграции, возникает необходимость рассматривать комплексное вторичное использование отхода. На основании обзора существующих методов утилизации титансодержащих отходов выдвигается гипотеза о том, что объект исследования может служить сырьевым материалом для получения коагулянтов, а также добавляться в составы строительных материалов для иммобилизации поллютантов.

##### **1.4.1. Титансодержащие коагулянты**

Химический состав шлама позволяет рассматривать отход как потенциальное сырье для получения титансодержащих коагулянтов на основе простых солей титана (хлориды и сульфаты). Для предприятия, где образуется отход, его вторичное использование является актуальным, поскольку промышленные, ливневые и хозяйственно-бытовые сточные воды проходят очистку на очистных сооружениях предприятия. Использование реактивов (коагулянтов), полученных из собственных отходов, позволяет сократить затраты на закупку реагентов и на размещение образующихся отходов.

В последние десятилетия коагуляция с использованием солей титана считается одной из самых перспективных технологий очистки сточных вод от тяжелых металлов и органических соединений благодаря таким преимуществам, как высокая эффективность, широкий диапазон рабочих значений pH и низкая остаточная концентрация металлов в очищаемой воде [138].

В научной литературе можно найти примеры сравнения коагулянтов, содержащих титан, с классическими коагулянтами на основе железа и алюминия.

Нейтрализация заряда – один из важнейших механизмов коагуляции. Водородный показатель раствора является наиболее важным фактором,

определяющим способностью к нейтрализации заряда титановых коагулянтов. По правилу Шульце-Гарди коагулирующая способность ионов тем сильнее, чем выше заряд иона [21]. Титан обладает более высоким зарядом ( $Ti^{4+}$ ), чем у ионов алюминия ( $Al^{3+}$ ) или железа ( $Fe^{2+}$  или  $Fe^{3+}$ ). При использовании одинаковых доз титансодержащего коагулянта и классических коагулянтов в идентичных условиях первый более эффективный, чем  $Al-Fe$ -коагулянты [114]. Кроме того, в случае с солями титана гидролиз происходит при более низком pH, чем в случае с ионами  $Al^{3+}$ , следовательно, хлопьеобразование может происходить при pH 3 или ниже. Изoeлектрические точки гидролизатов  $Ti$  значительно ниже, чем у традиционных коагулянтов  $Al/Fe$ : изoeлектрическая точка  $TiCl_4$  наблюдается при pH 4,5, а  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O - 8$  [79].

Процессы гидролиза простых солей титана зависят от типа аниона, температуры воды и молярного соотношения  $Ti / H_2O$ . Хлорид титана (IV) при гидролизе в избытке воды образует дигидраты и пентагидраты. Далее гидроксильная группа ( $-OH$ ) постепенно замещает ион  $Cl^-$ , образуя комплексы  $Ti-OH$ , которые, соединяясь друг с другом, превращаются в гидратированные коллоидные частицы диоксида титана [94, 120].

Процесс гидратации сульфата титана (IV) идет иначе: последовательно происходят процессы гидратации, дегидратации и десульфуризации, которые приводят к формированию комплексных соединений типа  $[Ti(OH)_2SO_4(H_2O)_3]^0$  и  $[Ti(OH)_2(SO_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$  [69, 120].

Сульфаты и хлориды титана обладают лучшими характеристиками хлопьеобразования. Они большие по плотности и размеру, а следовательно, и по скорости осаждения, чем хлопья, образованные при применении алюминиевого коагулянта [143]. Размер частиц после флокуляции солями титана ( $TiCl_4$  и  $TiOSO_4$ ) находился в диапазоне 17,2-176,0 мкм и 17,2-236,0 мкм соответственно. Размер частиц после флокуляции с использованием традиционных коагулянтов  $FeCl_3$  и  $Al_2(SO_4)_3$  варьировался в диапазоне 13,9-153,0 и 5,8-73,8 мкм соответственно [136].

Простые соли титана эффективно удаляют взвешенные частицы, органические вещества и тяжелые металлы. Например,  $TiCl_4$  по сравнению с  $FeCl_3$  лучше снижает концентрации перечисленных показателей и результативно снижает концентрации меди или цинка [78]. В зависимости от дозировки  $TiOSO_4$  позволяет удалять до 100% цветности сточных вод [115]. Общая тенденция снижения разных загрязнителей показывает, что  $Ti$ -коагулянтов для реакции требуется меньше, чем  $Al$ - $Fe$ -коагулянтов [114].

Также присутствуют данные об остаточных концентрациях титана после процесса коагуляции. Концентрация  $Ti^{4+}$  была ниже, чем у  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  на диапазоне pH 2-10 [136]. Полученные данные поддерживаются и другим исследованием, в котором говорится, что остаточная концентрация титана при pH 4-7 была на уровне 0,007-0,076 мг/дм<sup>3</sup> при начальной дозе коагулянта в пересчёте на  $Ti$  100 мг/дм<sup>3</sup> [137].

Кроме того, коагулянт на основе солей титана можно превратить в фотокатализаторы на основе диоксида титана ( $TiO_2$ ), а легирование металлами может стать перспективным способом повышения фотокаталитической эффективности  $TiO_2$  [129, 130].

К недостаткам использования коагулянтов на основе железа и алюминия можно отнести следующее: эффективность коагуляции при использовании солей алюминия значительно снижается при обработке воды с низкой температурой (<4°C) даже при увеличении доз реагента, поскольку скорость гидролиза солей резко снижается, а следовательно, замедляется процесс образования хлопьев [1, 31]; соли железа в присутствии в воде органических веществ могут образовывать органические, хорошо растворимые комплексы железа, которые приносят в воду вторичное загрязнение [28, 32].

#### **1.4.2 Иммобилизация поллютантов титанового шлама с помощью строительных материалов**

Понизить токсичность отходов возможно методом цементации. Цемент – наиболее универсальное вяжущее вещество, доступное в настоящее время для иммобилизации различных соединений. Стабилизация форм нахождения

элементов в составе цемента с одной стороны позволяет уменьшить подвижность поллютантов, а с другой – придать материалу новые свойства [19, 87, 109]. Такой метод использования отходов известен еще с конца прошлого века и широко применяется в разных странах [127].

При контакте с водой трёхкальцевый силикат – алит ( $C_3S$ ) вступает в реакцию гидратации, в результате которой образуются гидросиликаты кальция – прочные соединения, которые и связывают частицы в монолитную массу.

Некоторые тяжелые металлы, такие как  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ , ускоряют гидратацию  $C_3S$ . Объясняется это образованием двойных гидроксидов ( $Ca(OH)_{2x} - Me(OH)_z \cdot y H_2O$ ), которые поглощают ионы кальция и способствуют разложению  $C_3S$  [74]. Хром может вступать в химическую реакцию со всеми продуктами гидратации цемента, замещая в первую очередь кальций и кремний в соединениях C-S-H,  $Cr^{3+}$  может также связываться с кремнеземной матрицей в виде  $Cr(OH)_3 \cdot x SiO_2$  [104, 116]. При достаточном количестве тяжелого металла может происходить соосаждение тяжелого металла и кальция с образованием аморфных структур гидроксидов. Гидроксиды тяжелых металлов могут замещать  $Ca(OH)_2$  в геле C-S-H.

В портландцементе структура и состав трехкальцевого алюмината ( $C_3A$ ) существенно изменяются за счет включения ионов, в частности  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ , доля которых в этой фазе может достигать 10 % [95]. Также тетракальцийалюмоферрит ( $C_4AF$ ) значительно модифицируется за счет включения ионов  $Si^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$  и за счет изменения соотношения  $Al/Fe$ .

Стабилизация хрома в портландцементе высока, а механизм взаимодействия основан на встраивании металла в структуру гидратов, особенно в связи C-S-H. Например, при использовании клинкерной пыли с большой площадью удельной поверхности и высокой щелочностью, процессы гидратации ускоряются, в результате чего образуется большое количество продуктов гидратации (C-S-H и др.), которые удерживают большое количество ионов тяжелых металлов, в том числе хрома, и стабилизируют их химически [117].

Считается, что в цементных растворах фазой молибдена, ограничивающей растворимость, является пауэллит (молибдат кальция –  $CaMoO_4$ ), его образование зависит от окислительно-восстановительного потенциала и концентрации растворенного кальция. В присутствии портландита (при pH 12,5), характерного для I и II стадии гидратационного твердения, максимальная концентрация растворенного молибдена может достигать 106 моль/кг [140]. Иммобилизация молибдена малых концентраций происходит за счет адсорбции на поверхности аморфных продуктов гидратации, таких как гидрат силиката кальция (C-S-H) [96].

Фторид кальция, полученный из отходов производства, использовался в качестве добавки-заменителя цемента. Добавление фторида кальция в количестве 10% показывает увеличение прочности цемента и уменьшение пористости. Реакции гидратации в образцах протекали быстрее, чем в обычном цементе, микроструктура становилась плотнее, поверхностные поры, заполнены коллоидами силиката кальция (C-S-H), а скорость водопоглощения снижалась [105]. Положительное влияние на образование геля C-S-H оказывают и такие отходы титанового производства, как ильменитовый шлам [77]. Ильменитовый шлам участвует в реакциях гидратации вяжущего, о чем свидетельствуют данные о термических эффектах. Выделяющееся тепло способствует более активному протеканию реакций гидратации. Активность шлама при смешивании с водой заметна только в начале процесса [72].

### 1.5 Выводы по главе 1

Наземное размещение отходов металлургического производства оказывает влияние на компоненты природной среды. Присутствующие в составе отхода элементы могут иметь нестабильные формы нахождения в зависимости от водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала среды (Eh). Так, размещение осадка нейтрализации известковым молоком растворов кислотного травления титана и промывных вод (титанового шлама) в шламонакопителе приводит к ухудшению качества вод поверхностного водного объекта (р. Березовка) в виде ежегодного привнесения 24 кг молибдена. Кроме того, условия, в которых размещается шлам, способствуют миграции молибдена и

в подземные воды близ шламонакопителя, поэтому рекомендуется добавить контроль за концентрацией молибдена в существующую программу мониторинга за состоянием поверхностных и подземных водных объектов.

Изучение состава и свойств ТШ позволило предположить, что отход потенциально может быть использован в других отраслях промышленности, что позволит сократить негативное воздействие от шламонакопителя на компоненты природной среды.

Присутствие в составе шлама соединений титана позволяет рассматривать отход в качестве сырья для производства коагулянтов на основе простых солей титана, что подтверждается и научными литературными источниками.

Ввиду большого количества уже накопленных шламов и ежегодно образующихся, требуется рассмотреть и иной метод утилизации. Отходы могут быть использованы в качестве заместителя цемента в строительных материалах, такой метод утилизации позволит сэкономить на сырье и снизить химическую активность высокоподвижных элементов.

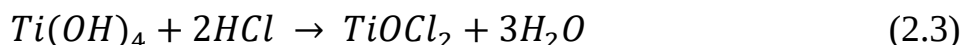
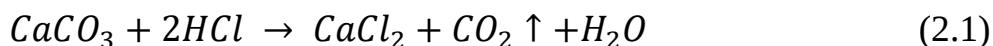
## ГЛАВА 2 ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО КОАГУЛЯНТА ИЗ ТИТАНОВОГО ШЛАМА

Титансодержащий коагулянт из титанового шлама может быть получен путём выщелачивания неорганическими кислотами. В качестве кислот выбраны серная и соляная кислоты на основании литературного обзора.

### 2.1 Выщелачивание неорганическими кислотами

#### 2.1.1. Выщелачивание соляной кислотой

Основные компоненты титанового шлама представлены карбонатом кальция (35 масс.%), фторидом кальция (22 масс.%) и соединениями титана (32 масс.%). Основные соединения будут реагировать с соляной кислотой по уравнениям реакций (2.1-2.3):



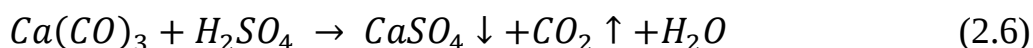
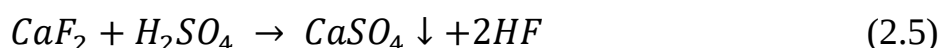
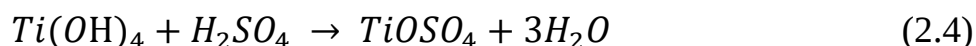
Выщелачивание титанового шлама соляной кислотой требуется вести в 2 этапа. Это объясняется присутствием большого количества реакционноспособного карбоната кальция в составе шлама [42]. Избыточное содержание карбоната кальция препятствует извлечению титана и увеличивает расход кислоты на выщелачивание, поэтому на 1 этапе ТШ обрабатывается слабым раствором соляной кислоты с концентрацией 1% [17]. Далее оставшийся осадок промывается дистиллированной водой для избавления от избыточного хлорида кальция. На втором этапе следует обработка осадка концентрированной соляной кислотой. Для выявления влияния концентрации кислоты на процесс выщелачивания выбраны две концентрации 20 и 30%.

Расходы растворов соляной кислоты с разными концентрациями первоначально определялись по стехиометрическим расчетам на навеску (масса навески для эксперимента равна 12 г). Согласно расчетам, расход 1%  $\text{HCl}$  равен 25,5 см<sup>3</sup>/г, 20%  $\text{HCl}$  – 3,5 см<sup>3</sup>/г, 30%  $\text{HCl}$  – 2,3 см<sup>3</sup>/г, с учетом, что концентрация будет расходоваться на разложение  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . На практике же расчетные расходы могут не совпадать с требуемыми. Так, расход 1%  $\text{HCl}$

определялся экспериментальным путем по прекращению выделения углекислого газа по реакции 2.1 ввиду большого расчётного расхода. Фактический расход 1%  $HCl$  составляет 12,5 см<sup>3</sup>/г [42].

### 2.1.2. Выщелачивание серной кислотой

Выщелачивание серной кислотой происходит по уравнениям реакций (2.4-2.6) в один этап, поскольку при разложении карбоната кальция образуются ионы кальция, которые вступают в реакцию с сульфат-ионами с образованием малорастворимого сульфата кальция.



Расчетные расходы растворов серной кислоты с разными концентрациями, определенные по стехиометрическим расчетам на навеску, равны 30% $H_2SO_4$  – 3,0 см<sup>3</sup>/г, 40% $H_2SO_4$  – 2,1 см<sup>3</sup>/г, 50% $H_2SO_4$  – 1,6 см<sup>3</sup>/г, с учетом, что кислота будет расходоваться на разложение  $Ti(OH)_4$ ,  $CaF_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ .

Стоит принять во внимание и тот факт, что для улучшения эффективности и скорости процесса контактирующие фазы перемешиваются.

Перемешивание – процесс, позволяющий интенсифицировать извлечение металлов при выщелачивании за счет увеличения контакта в системе твердое вещество-жидкость. Во время эксперимента осуществлялось аппаратное перемешивание. При перемешивании навеска должна равномерно распределяться по объему раствора выщелачивания, недопустимо образование зон «застоя» материала у стенок колб. Параметр перемешивания был подобран экспериментальным путем с разным числом оборотов в минуту и соотношением Т:Ж. При частоте оборотов менее 200 об/мин магнит не прокручивался, или у стенок происходило накопление материала навески. Оптимальное число оборотов в минуту составляло 300. Соотношение Т:Ж для протекания реакции по стехиометрическим расчетам определено как от 1:1,5 и до 1:3,5 по разным растворам выщелачивания. Однако при соотношениях Т:Ж до 1:3,5 не соблюдался свободный контакт фаз. Свободное проворачивание магнита и равномерное

распределение навески по объему кислоты происходит при соотношении 1:3,5, также такое соотношение Т:Ж не противоречит расчетным расходам кислот. Для всех дальнейших лабораторных экспериментов выбрано соотношение Т:Ж равное 1:3,5. Таким образом, фактический расход соляной и серной кислот вне зависимости от концентрации кислоты для всех серий экспериментов составляет 3,5 см<sup>3</sup> на 1 г ТШ.

Для анализа состава раствора после выщелачивания требуется отделить твердый осадок. Разделение твердой и жидкой фазы происходило в 2 этапа: центрифугирование и фильтрация. В рамках лабораторного эксперимента центрифугирование проводилось на центрифуге лабораторной настольной ЦЛН-16 фирмы «Дастан-Урал» по параметрам 3500 об./мин в течение 3 минут. Следующим шагом тонкая фракция осадка отделялась с помощью фильтра «белая лента». Состав полученного раствора был изучен по М-02-1109-08 на оптическом эмиссионном спектрометре ICPE-9000 фирмы Shimadzu [29].

### **2.1.3. Эффективность выщелачивания титана**

Факторами, влияющими на степень извлечения титана из титанового шлама, являются время процесса, температура реакционной смеси и концентрация кислот.

Изучение влияния времени реакции проводилось в 4-х временных промежутках: 1, 2, 4 и 8 часов. Эксперимент проводился при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Процент извлечения титана соляной и серной кислотой приведен на рисунке 2.1 Состав фильтрата и процент извлечения других элементов представлен в таблице 2.1.

Концентрация соляной кислоты и время контакта фаз не оказывают существенного влияния на степень извлечения титана из отходов, что вероятно объясняется присутствием в отходе диоксида титана (продукта старения титановых кислот) и метатитановой кислоты, которые не реагируют с соляной кислотой [36]. Во взаимодействие вступает лишь ортотитановая кислота, поэтому полученные значения во всем исследуемом диапазоне близки друг к другу.

Применение серной кислоты с концентраций 40% в течение 1-2 часов повышает извлечение титана практически в 2 раза, поскольку во взаимодействие вступают и  $H_4TiO_4$ , и  $H_2TiO_3$ .

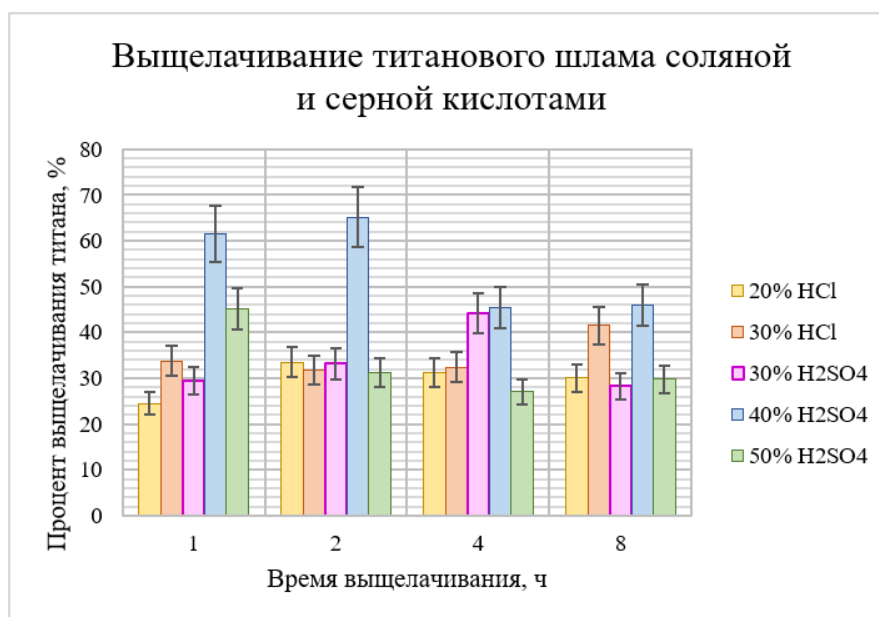


Рисунок 2.1 – Процент выщелачивания титана из титанового шлама разными кислотами (составлено автором)

Таблица 2.1 – Проценты извлечения алюминия, хрома, железа, молибдена и титана, % (составлено автором)

| Вид кислоты                        | Концентрация кислоты, % | Время, ч | <i>Al</i> | <i>Cr</i> | <i>Fe</i> | <i>Mo</i> | <i>Ti</i> |
|------------------------------------|-------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>HCl</i>                         | 20                      | 1        | 17        | 27        | 38        | н/о       | 25        |
|                                    |                         | 2        | 26        | 34        | 52        |           | <b>34</b> |
|                                    |                         | 4        | 24        | 32        | 49        |           | 31        |
|                                    |                         | 8        | 23        | 30        | 47        |           | 30        |
|                                    | 30                      | 1        | 25        | 34        | 52        |           | 34        |
|                                    |                         | 2        | 24        | 32        | 49        |           | 32        |
|                                    |                         | 4        | 25        | 33        | 51        |           | 32        |
|                                    |                         | 8        | 32        | 42        | 66        |           | <b>42</b> |
| <i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> | 30                      | 1        | 25        | 35        | 43        | 36        | 29        |
|                                    |                         | 2        | 27        | 37        | 51        | 44        | 33        |
|                                    |                         | 4        | 32        | 42        | 53        | 53        | <b>44</b> |
|                                    |                         | 8        | 25        | 33        | 47        | 40        | 28        |
|                                    | 40                      | 1        | 47        | 68        | 100       | 83        | 62        |
|                                    |                         | 2        | 57        | 84        | 100       | 97        | <b>65</b> |
|                                    |                         | 4        | 51        | 71        | 100       | 89        | 45        |
|                                    |                         | 8        | 55        | 77        | 100       | 100       | 46        |

## Продолжение таблицы 2.1

| Вид кислоты | Концентрация кислоты, % | Время, ч | Al | Cr | Fe  | Mo | Ti        |
|-------------|-------------------------|----------|----|----|-----|----|-----------|
| $H_2SO_4$   | 50                      | 1        | 46 | 64 | 95  | 83 | <b>45</b> |
|             |                         | 2        | 44 | 64 | 96  | 79 | 31        |
|             |                         | 4        | 44 | 65 | 93  | 80 | 27        |
|             |                         | 8        | 52 | 73 | 100 | 94 | 30        |

При использовании серной кислоты наибольшая степень извлечения титана наблюдалась с использованием 40% раствора  $H_2SO_4$  в течение 1-2 часов контакта, поэтому для дальнейших экспериментов выбрана именно эта концентрация, а для сравнения – 30%  $H_2SO_4$ . В случае выщелачивания соляной кислотой использование концентрированных растворов нецелесообразно, потому что концентрация кислоты не влияет на процент извлечения титана, поэтому для дальнейших экспериментов взята концентрация 20%  $HCl$ .

Анализируя данные, можно сделать вывод о том, что длительное время контакта шлама с кислотой нецелесообразно, параметр времени не оказывает существенного влияния на извлечение титана из раствора, поэтому дальнейшие параметры оценивались в течение 1 и 2 часов.

Влияние температуры оценивалось при нагревании смесей до 40°C и 70°C при атмосферном давлении. Процент извлечения титана при данных условиях приведен на рисунке 2.2.

Согласно графикам, наилучшие результаты были получены при обработке серной кислотой с концентрацией 40% за 1 час с нагревом смеси до 40°C, соляной – с концентрацией 20% за время контакта 2 часа без нагрева смеси. Нагрев образцов, выщелачивающихся соляной кислотой, также не позволил повысить процент извлечения титана, что позволяет сделать вывод об ограниченности реакционной способности ТШ к  $HCl$ .

Длительное время контакта технологически нецелесообразно, поскольку увеличение времени обработки не приводит к повышению извлечения титана.

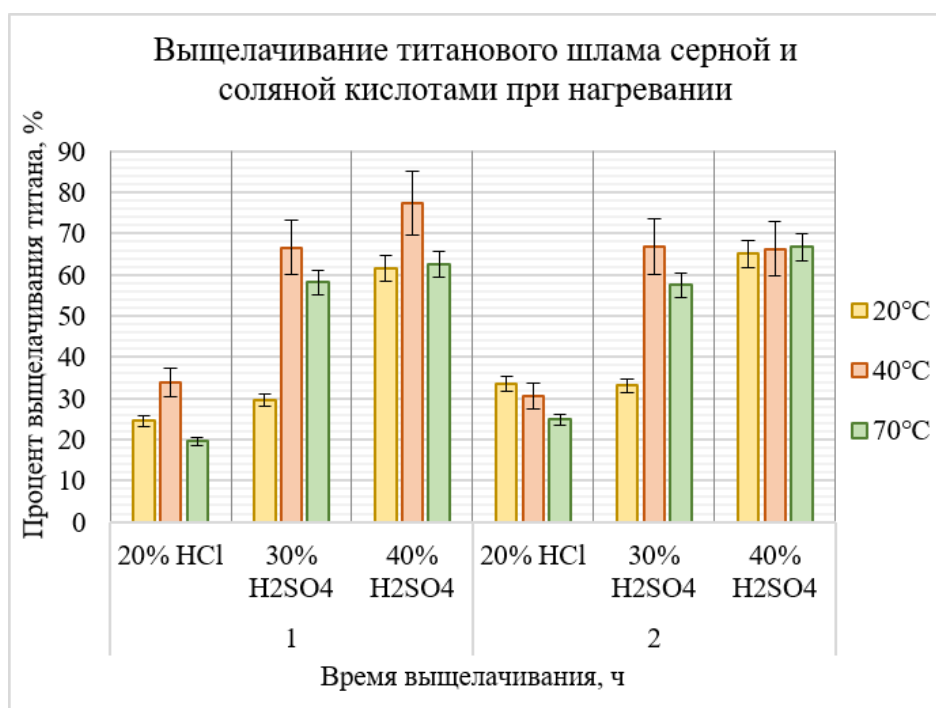


Рисунок 2.2 – Процент выщелачивания титана из титанового шлама разными кислотами при нагревании (составлено автором)

Нагрев образцов ТШ с  $H_2SO_4$  более  $40^\circ C$  приводит к повторному осаждению титана из раствора. Визуально об этом свидетельствует приобретение твердым осадком белого цвета, что подкрепляется результатами анализа РФА: 80% осадка представлено рутилом ( $TiO_2$ ). Добиться большей степени извлечения при приведенных параметрах невозможно, поскольку оставшийся в составе  $TiO_2$  (рутил) устойчив к воздействию реагентов и реагирует только с плавиковой кислотой [53]. Кроме того, при получении в системе растворов  $TiOSO_4$  происходит их термический гидролиз с образованием гидроксокомплексов и последующим формированием осадка, что подтверждается другими исследованиями [3].

В результате кислотного выщелачивания были получены два концентрированных раствора титановых коагулянтов в виде смеси оксихлоридов (в пересчете на  $TiOCl_2$ ) и оксисульфата ( $TiOSO_4$ ) титана. Концентрация титана, других металлов и условия получения раствора коагулянта представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Концентрация химических элементов в растворах коагулянта (составлено автором)

| Коагулянт                              | $TiOCl_2$              | $TiOSO_4$                  |
|----------------------------------------|------------------------|----------------------------|
| Условия получения                      | 20% $HCl$ – 20°C – 2 ч | 40% $H_2SO_4$ – 40°C – 1 ч |
| Концентрация $Ti$ , мг/дм <sup>3</sup> | 12800                  | 29250                      |
| Степень извлечения $Ti$ , %            | 34                     | 75                         |
| Концентрация $Al$ , мг/дм <sup>3</sup> | 856                    | 2395                       |
| Степень извлечения $Al$ , %            | 26                     | 72                         |
| Концентрация $Fe$ , мг/дм <sup>3</sup> | 2225                   | 4314                       |
| Степень извлечения $Fe$ , %            | 52                     | 100                        |
| Концентрация $Mo$ , мг/дм <sup>3</sup> | н/о                    | 14                         |
| Степень извлечения $Mo$ , %            | 0                      | 100                        |
| Концентрация $Cr$ , мг/дм <sup>3</sup> | 442                    | 1155                       |
| Степень извлечения $Cr$ , %            | 34                     | 90                         |

Таким образом, техническое решение по получению титансодержащих коагулянтов, представляющих собой простые кислые соли, представлено на рисунках 2.3 и 2.4

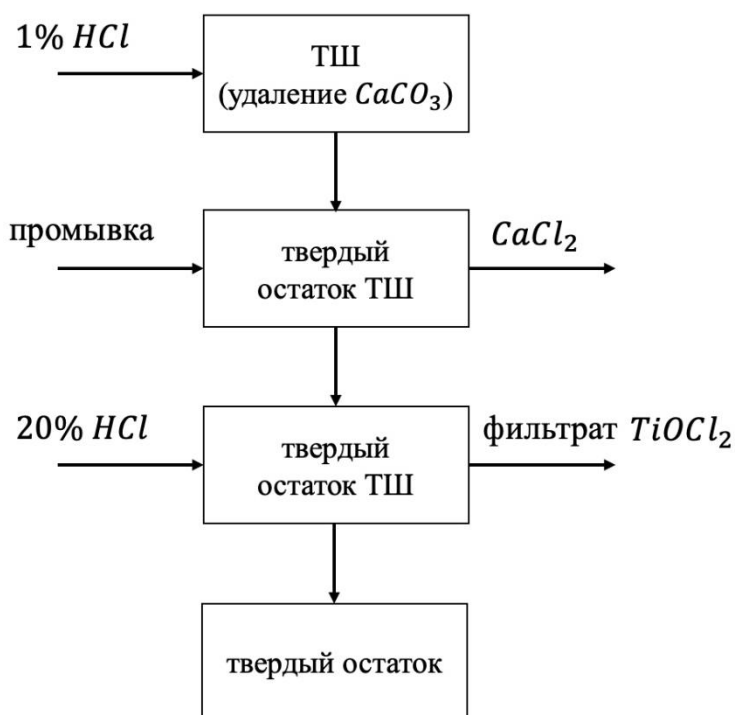


Рисунок 2.3 – Схема выщелачивания соляной кислотой (составлено автором)

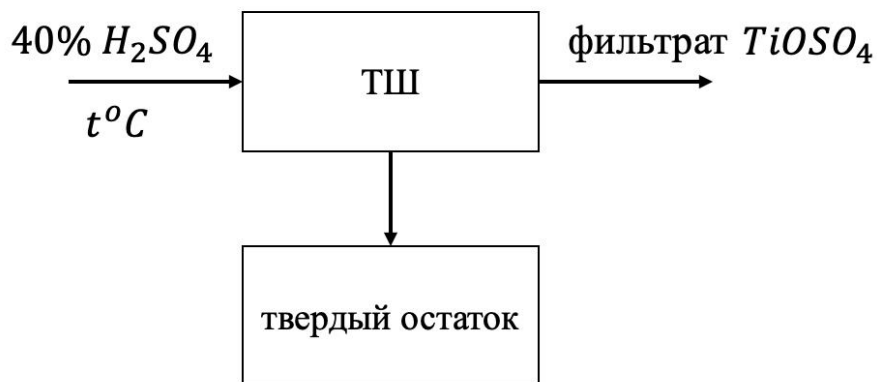


Рисунок 2.4 – Схема выщелачивания серной кислотой (составлено автором)

На утилизацию 1 тонны твердого ТШ солянокислотным методом требуется затратить  $0,6 \text{ м}^3$  концентрированной кислоты (37%), из которой будут приготовлены растворы 1% и 20% растворы. При этом при разложении  $\text{CaCO}_3$  образуется  $13 \text{ м}^3 \text{ CaCl}_2$ ,  $41,4 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ ; при последующей реакции осадка с 20%  $\text{HCl}$  масса непрореагировавшего твердого осадка равна 83 кг.

На утилизацию 1 тонны твердого ТШ сернокислотным методом требуется затратить  $0,4 \text{ м}^3$  серной кислоты с концентрацией 40%. При этом образуется  $84 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$  и 490 кг твердого осадка.

Недостатком солянокислотной схемы переработки является образование жидких отходов, содержащих  $\text{CaCl}_2$ . Сернокислотный способ, в свою очередь, сопровождается образованием осадка выщелачивания с высоким содержанием гипса.

## 2.2. Изучение коагулирующей способности растворов

Как было обозначено выше, титансодержащие коагулянты могут использоваться в качестве реагентов для очистки сточных вод.

Коагулирующая способность оценивалась при использовании полученных растворов для снижения показателей цветности и мутности. Для проведения лабораторного эксперимента были приготовлены модельные растворы мутности и цветности. Модельный раствор мутности – формазинная суспензия со степенью мутности равной 8,62 единиц мутности по формазину (далее – ЕМФ). Модельный раствор цветности – водный раствор гуматов (гумат калия) со степенью цветности 50°.

Рабочий раствор коагулянта – раствор коагулянта, содержащий основное вещество коагулянта в пересчете на его оксид в количестве 1,0 г в 1 дм<sup>3</sup>. Рассматриваемый коагулянт титаносодержащий, основное вещество – титан (IV), поэтому рабочий раствор соответствует содержанию 1,0 г титана (IV) в пересчете на  $TiO_2$  в 1 дм<sup>3</sup>. Содержание титана в пересчете на  $TiO_2$  рабочих растворов приведено в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Исходные и рабочие растворы титаносодержащих коагулянтов (составлено автором)

| Коагулянт                                                                       | $TiOCl_2$ (К-хлорид) | $TiOSO_4$ (К-сульфат) |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Концентрация $Ti$ в пересчете на $TiO_2$ в исходном растворе, г/дм <sup>3</sup> | 21                   | 49                    |
| Концентрация $Ti$ в пересчете на $TiO_2$ в рабочем растворе, г/дм <sup>3</sup>  | 1                    | 1                     |

Определение эффективности коагулянта проводилось на 10 модельных растворах мутности объемом 100 см<sup>3</sup> при комнатной температуре с использованием магнитной мешалки ИКА RT 15 фирмы ИКА и начальным числом оборотов в минуту равным 140 [13]. Рабочий раствор коагулянта вносился в количествах от 0,1 до 1 см<sup>3</sup> с шагом, равным 0,1 см<sup>3</sup>. Водородный показатель всех растворов после добавления коагулянта поддерживался на уровне 7 ед. рН с помощью раствора  $NaOH$  с концентрацией 0,1 Н. После добавления коагулянта время перемешивания составило 3 минуты, после скорость перемешивания плавно снижалась до 40 об/мин и перемешивание продолжалось в течение 15 минут. Далее растворы отстаивались в течение 30 минут для осаждения полученных хлопьев [13].

Определение мутности растворов проводилось с помощью портативного измерителя мутности HI 93703 фирмы Hanna. Принцип работы заключается в том, что через пробу проходит узкий луч инфракрасного света, который рассеивается частицами. Детектор, находящийся под углом 90° к падающему свету, регистрирует интенсивность рассеянного света. В кювету отбиралась проба с помощью пипетки, погруженной на 1,5-2 см ниже уровня раствора. Полученные значения мутности показаны на рисунке 2.5.

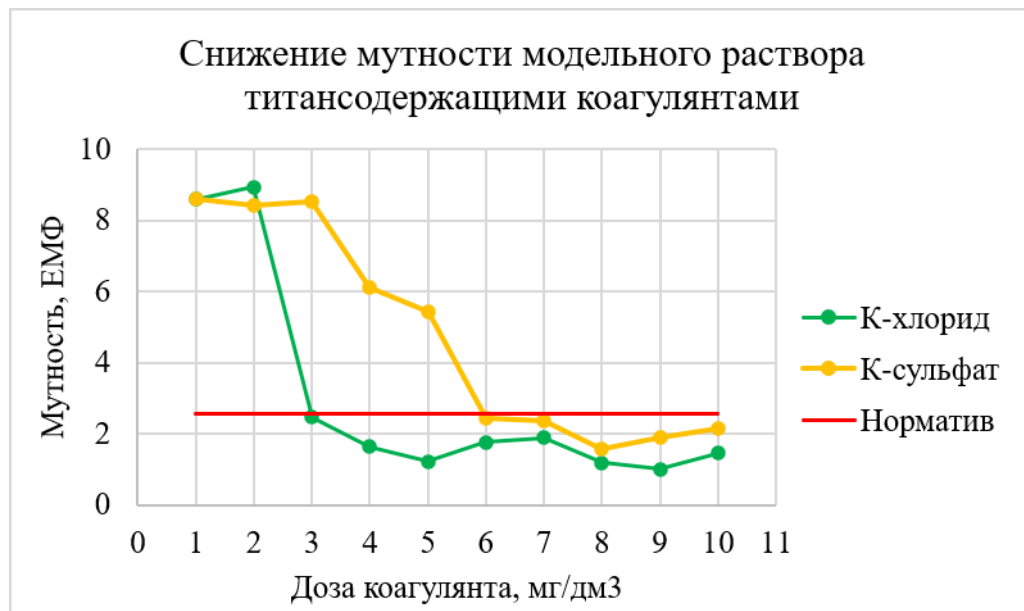


Рисунок 2.5 – Снижение мутности модельного раствора титансодержащими коагулянтами (составлено автором)

Таким образом, минимальные дозы коагулянта, снижающие показатель мутности до нормативных значений (2,6 ЕМФ), равны 3 мг/дм³ для К-хлорид и 6 мг/дм³ для К-сульфат [13, 56]. Для снижения мутности доза внесения К-сульфата в 2 раза выше, чем доза внесения К-хлорида. Это объясняется различным течением процессов гидролиза оксихлорида и оксисульфата титана (IV). При гидролизе оксихлорида титана в избытке воды образуется  $H_2TiO_3$  и  $HCl$ . Понижение кислотности среды приводит к замедлению процесса гидролиза и неполному гидролизу, поэтому требуется повышать pH [48]. Гидролиз  $TiOSO_4$  протекает иначе, как было указано в п. 1.4.1. процесс гидролиза многоступенчатый с образованием промежуточных устойчивых моногидроксокомплексов и полигидроксокомплексов. Именно вторые обладают большей коагулирующей способностью в условиях понижения pH [69, 120].

Аналогично происходило определение минимальной дозы коагулянта, снижающей показатель цветности до нормативных значений ( $20^\circ$ ). Отличительным шагом от предыдущего эксперимента стало отсутствие отстаивания растворов, этот шаг был заменен на фильтрацию растворов с помощью фильтра «белая лента». Определение цветности происходило с помощью спектрофотометра DR5000 фирмы Hach-Lange, который первоначально

был откалиброван на хром-кобальтовой шкале цветности (калибровочный график представлен на рисунке 2.6. Результаты снижения цветности отражены на рисунке 2.7.

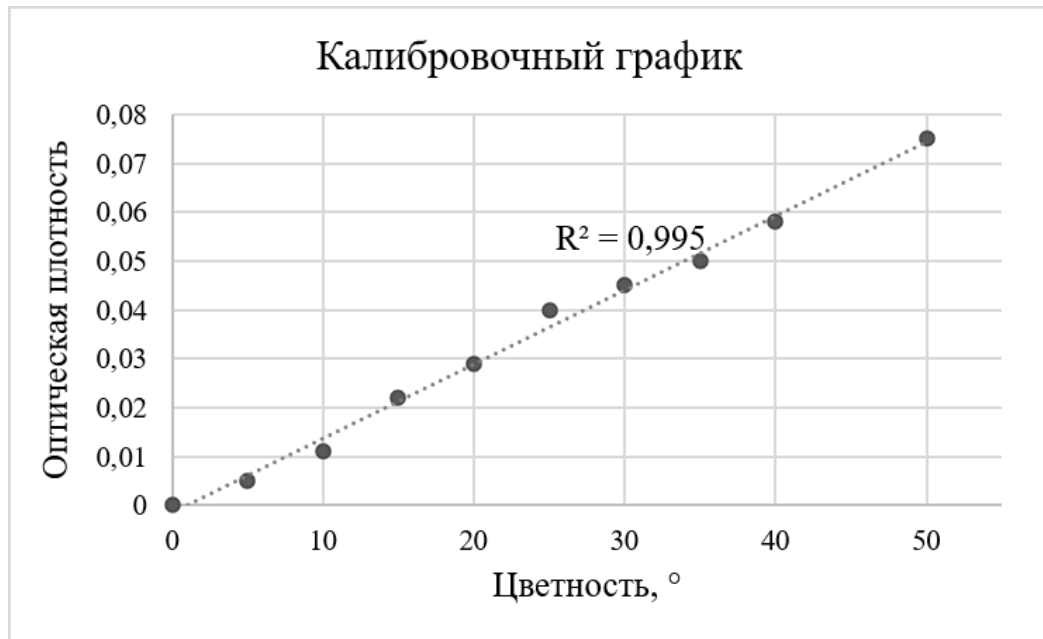


Рисунок 2.6 – Калибровочный график (составлено автором)

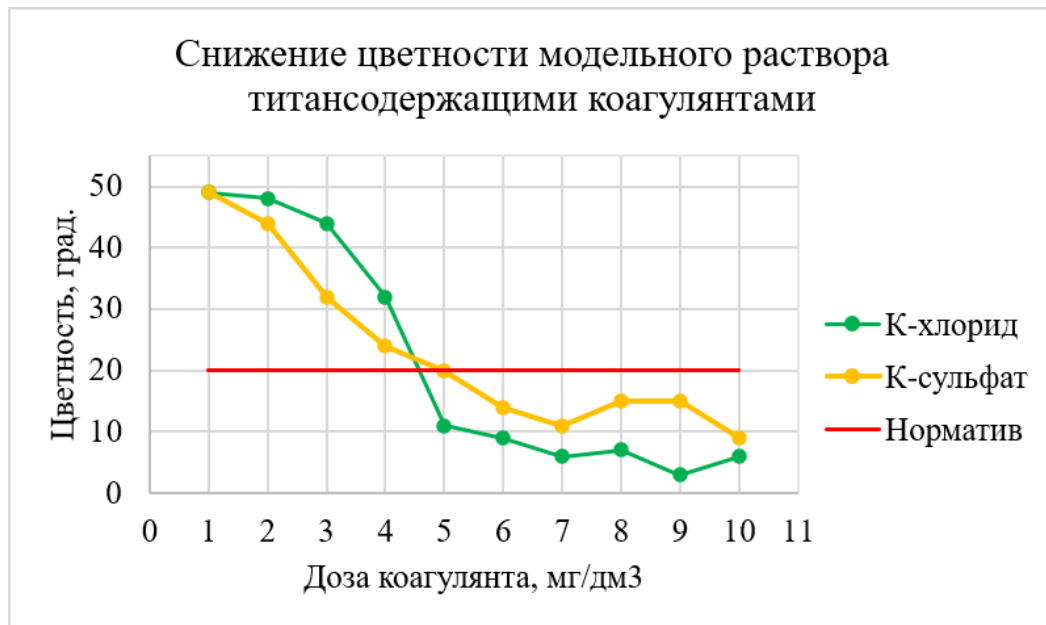


Рисунок 2.7 – Снижение цветности модельного раствора титансодержащими коагулянтами (составлено автором)

Минимальные дозы коагулянтов для снижения цветности равны 4,6 мг/дм³ для К-хлорид и 5 мг/дм³ для К-сульфата. Для снижения цветности дозы внесения обоих коагулянтов близки по значению.

Коагулянты обладают эффективностью не на всем диапазоне рН обрабатываемых вод, а только на определенных интервалах. Несоблюдение оптимального значения рН обрабатываемых вод ведет к снижению эффективности процесса и перерасходу реагентов. Это связано с тем, что от величины рН зависит преобладающая форма титана. Поэтому требуется оценить интервалы кислотности, на которых коагулянт работает эффективно.

Исследование рабочих интервалов рН проводилось на тех же модельных растворах цветности и мутности по отдельности, в качестве дозы коагулянта выбирались минимальные дозы, полученные шагом ранее. Исследовался диапазон кислотности от 1 до 12 ед. рН с шагом, равным 1. После добавления коагулянта рН поддерживался на нужном уровне с помощью растворов  $KOH$  и  $NaOH$  с концентрацией 0,1 Н. Результаты анализов представлены на рисунках 2.8 и 2.9. Анализируя графики, можно сделать вывод о том, что рабочие диапазоны рН – 4-8 ед.рН. В интервале  $pH = 2 - 3$  преобладает  $Ti(OH)_3^+$ , который дестабилизирует коллоидные частицы через катионные гидролизованные формы, далее при увеличении рН до 9 ед. рН происходит агрегация частиц. В научной литературе содержатся данные, что титансодержащие коагулянты активны при  $pH=4-11$  [120]. Полученный в результате эксперимента диапазон рН согласуется с другими исследованиями.

Согласно ГОСТ Р 51642, «коагулянт считается более эффективным, если для достижения нормативов по показателям, требуется меньшая доза коагулянта». Таким образом, минимальными дозами титансодержащего коагулянта для снижения мутности и цветности являются дозы равные 4,6 мг/дм<sup>3</sup> для К-хлорид и 6 мг/дм<sup>3</sup> для К-сульфат, водородный показатель процесса должен поддерживаться на уровне 6-7 ед. рН.

Применение коагулянта не должно способствовать вторичному загрязнению обрабатываемой воды, поэтому требуется оценить уровень остаточных концентраций всех металлов, входящих в состав коагулянта. Оценка вторичного загрязнения проводилась путем анализа надосадочной жидкости после коагуляции с применением минимальных доз коагулянтов. Определение

остаточных концентраций проводилось по методикам М-02-1109-08 и М-02-2406-13 (таблица 2.4) [29, 30].

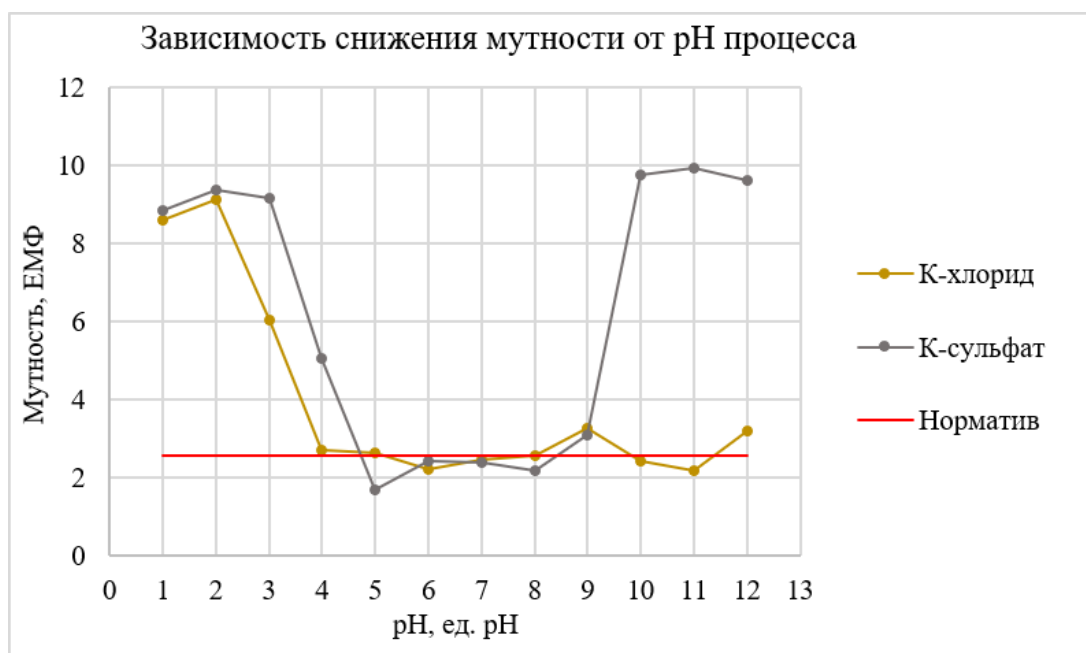


Рисунок 2.8 – Зависимость снижения мутности от рН (составлено автором)

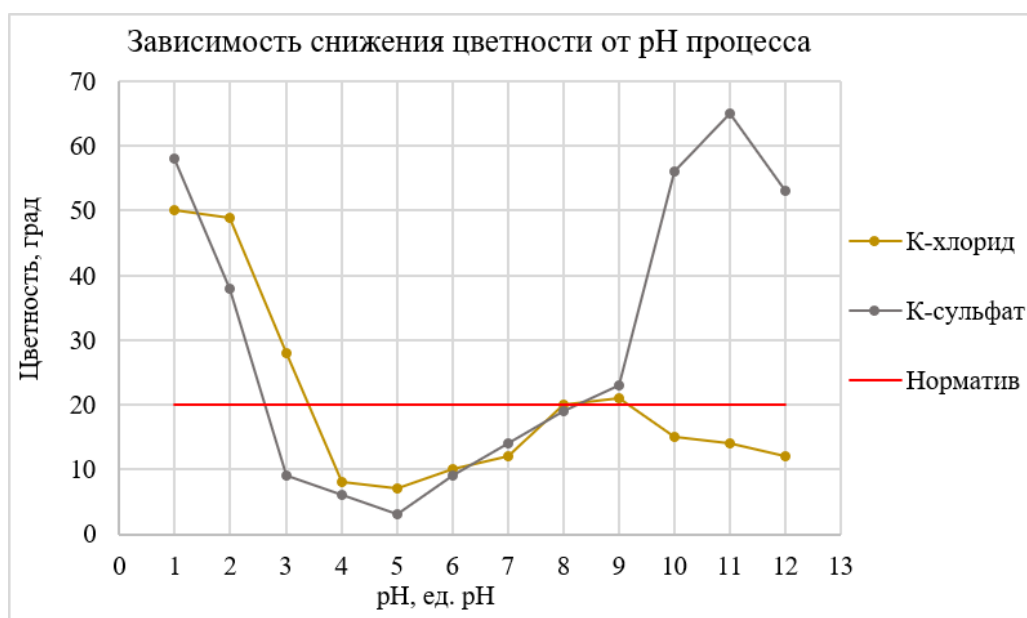


Рисунок 2.9 – Зависимость снижения цветности от рН (составлено автором)

Таблица 2.4 – Остаточные концентрации металлов (составлено автором)

| Коагулянт                                                 | К-хлорид | К-сульфат |
|-----------------------------------------------------------|----------|-----------|
| Концентрация $Ti$ (раствор мутности), мг/дм <sup>3</sup>  | 0,01     | 0,01      |
| Концентрация $Ti$ (раствор цветности), мг/дм <sup>3</sup> | 0,03     | 0,05      |
| ПДК <sub>р.х.</sub> $Ti$ , мг/дм <sup>3</sup>             | 0,06     |           |
| Концентрация $Al$ (раствор мутности), мг/дм <sup>3</sup>  | 0,02     | 0,03      |
| Концентрация $Al$ (раствор цветности), мг/дм <sup>3</sup> |          |           |
| ПДК <sub>р.х.</sub> $Al$ , мг/дм <sup>3</sup>             | 0,04     |           |

## Продолжение таблицы 2.4

| Коагулянт                                                      | К-хлорид | К-сульфат |
|----------------------------------------------------------------|----------|-----------|
| Концентрация <i>Fe</i> (раствор мутности), мг/дм <sup>3</sup>  | 0,01     | 0,03      |
| Концентрация <i>Fe</i> (раствор цветности), мг/дм <sup>3</sup> | 0,02     | 0,03      |
| ПДК <sub>р.х.</sub> <i>Fe</i> , мг/дм <sup>3</sup>             | 0,1      |           |
| Концентрация <i>Mo</i> (раствор мутности), мг/дм <sup>3</sup>  | н/о      | 0,0006    |
| Концентрация <i>Mo</i> (раствор цветности), мг/дм <sup>3</sup> | н/о      | 0,0009    |
| ПДК <sub>р.х.</sub> <i>Mo</i> , мг/дм <sup>3</sup>             | 0,001    |           |
| Концентрация <i>Cr</i> (раствор мутности), мг/дм <sup>3</sup>  | 0,004    | 0,001     |
| Концентрация <i>Cr</i> (раствор цветности), мг/дм <sup>3</sup> | 0,005    | 0,006     |
| ПДК <sub>р.х.</sub> <i>Cr</i> , мг/дм <sup>3</sup>             | 0,02     |           |

Для всех видов коагулянтов по растворам мутности и цветности превышений ПДК<sub>р.х.</sub> по содержанию титана не наблюдалось.

Таким образом, ТШ может быть использован в качестве сырья для получения титансодержащих коагулянтов в виде водных растворов хлоридов и сульфатов титана.

### 2.3. Эколого-экономический расчет технического решения

Техническое решение, представленное в пункте выше, предполагает, что образующийся титановый шлам не будет размещаться в шламонакопителе, а будет направлен на линию получения полезного продукта – коагулянтов. При прекращении размещения отхода в шламонакопителе годовой размер вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, рассчитывается по методике, указанной в Приказе Минприроды России от 08.07.2010 № 238 (ред. от 18.11.2021) [50].

Исчисление в стоимостной форме размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, осуществляется по формуле (2.7):

$$УЩ = УЩ_{\text{загр}} + УЩ_{\text{отх}} + УЩ_{\text{перекр}} + УЩ_{\text{сн}} + УЩ_{\text{уничт}}, \text{ руб} \quad (2.7)$$

где УЩ - общий размер вреда, причиненного почвам, руб.;

УЩ<sub>загр</sub> - размер вреда в результате загрязнения почв, возникшего при поступлении в почву загрязняющих веществ, приводящего к несоблюдению нормативов качества окружающей среды для почв, включая нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций

(ОДК) химических веществ в почве, нормативы качества почв в пределах территории субъекта Российской Федерации, руб.;

$УЩ_{отх}$  - размер вреда в результате порчи почв при их захламлении, возникшего при складировании на поверхности почвы или в почвенной толще отходов производства и потребления, руб.;

$УЩ_{перекр}$  - размер вреда в результате порчи почвы при перекрытии ее поверхности, возникшего при перекрытии искусственными покрытиями и (или) объектами (в том числе линейными объектами и местами несанкционированного размещения отходов производства и потребления), руб.;

$УЩ_{сч}$  - размер вреда в результате порчи почв при снятии и (или) перемещении плодородного слоя почвы, руб.;

$УЩ_{уничт}$  - размер вреда в результате уничтожения (полного разрушения) плодородного слоя почвы, руб.

Размер вреда в результате загрязнения почв осуществляется по формуле (2.8):

$$УЩ_{загр} = СЗ \cdot S \cdot K_r \cdot K_{исп} \cdot T_x \cdot K_{мпс}, \text{ руб.} \quad (2.8)$$

где  $СЗ$  - степень загрязнения;

$S$  - площадь загрязненного участка,  $м^2$ ;

$K_r$  - показатель, учитывающий глубину загрязнения, порчи почв при перекрытии ее поверхности искусственными покрытиями и (или) объектами (в том числе линейными объектами и местами несанкционированного размещения отходов производства и потребления);

$K_{исп}$  - показатель, учитывающий категорию земель и вид разрешенного использования земельного участка;

$T_x$  - такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, (руб./ $м^2$ );

$K_{мпс}$  - показатель, учитывающий мощность плодородного слоя почвы.

Степень загрязнения зависит от соотношения фактического содержания  $i$ -го загрязняющего вещества в почве к нормативу качества окружающей среды для почв.

Соотношение (С) фактического содержания  $i$ -го загрязняющего вещества в почве к нормативу качества окружающей среды для почв определяется по формуле (2.9):

$$C_i = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{x_n} \quad (2.9)$$

где  $x_i$  - фактическое содержание  $i$ -го загрязняющего вещества в почве (мг/кг);

$x_n$  - норматив качества окружающей среды для почв (мг/кг).

В случае если отношение  $x_i/x_n$  для конкретного загрязняющего вещества менее или равно 1, то данное отношение не включается в формулу расчета соотношения (С) фактического содержания  $i$ -го загрязняющего вещества в почве к нормативу качества окружающей среды для почв вследствие отсутствия превышения норматива качества окружающей среды для почв по данному загрязняющему веществу.

Размер вреда в результате порчи почв при их захламлении, осуществляется по формуле (2.10):

$$УЩ_{отх} = \sum_{i=1}^n (M_i \cdot T_{отх}) \cdot K_{исп} \cdot K_{мпс} \quad (2.10)$$

где  $M_i$  - масса отходов с одинаковым классом опасности (тонна);

$n$  - количество видов отходов, сгруппированных по классам опасности в пределах одного участка, на котором выявлено несанкционированное размещение отходов производства и потребления;

$T_{отх}$  - такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, (руб./т).

Размер вреда в результате порчи почвы при перекрытии ее поверхности, осуществляется по формуле (2.11):

$$УЩ_{перекр} = S \cdot K_r \cdot K_{исп} \cdot T_x \cdot K_{мпс} \quad (2.11)$$

Размер вреда в результате порчи почв при снятии и (или) перемещении плодородного слоя почвы, осуществляется по формуле (2.12):

$$УЩ_{сн} = S \cdot K_{исп} \cdot T_x \cdot K_{мпс} \quad (2.12)$$

Размер вреда в результате уничтожения (полного разрушения) плодородного слоя почвы, осуществляется по формуле (2.13):

$$УЩ_{\text{уничт}} = 25 \cdot S \cdot K_{\text{исп}} \cdot T_x \cdot K_{\text{мпс}} \quad (2.13)$$

Представленный метод утилизации отхода исключает его размещение в шламонакопителе, а значит, предотвращает экологический вред почвам и устраняет плату за размещение. Удельный (на 1 т отхода) предотвращённый ущерб складывается из пяти составляющих, рассчитываемых по нормативной методике исчисления вреда почвам. Приняты параметры: коэффициент пересчёта  $K_r = 1,5$ ; коэффициент исполнения  $K_{\text{исп}} = 1,0$ ; такса  $T_x = 500$  руб./м<sup>2</sup>; коэффициент  $K_{\text{мпс}} = 4,0$ ; такса за отход  $T_{\text{отх}} = 13\,000$  руб./т (расчёт ведётся на единичную площадь  $S_0 = 1$  м<sup>2</sup>). Степень загрязнения почв приведена в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Степень загрязнения (составлено автором)

| Элемент                       | Содержание, % | Содержание (мг/кг) | $C_i$  |
|-------------------------------|---------------|--------------------|--------|
| <i>Ca</i>                     | 40,81         | 408100             | 0,4    |
| <i>Ti</i>                     | 13,25         | 132500             | 0,3    |
| <i>Si</i>                     | 1,63          | 16300              | 0,0005 |
| <i>Mg</i>                     | 1,50          | 15016              | 0,03   |
| <i>Al</i>                     | 1,17          | 11700              | 0,03   |
| <i>Fe</i>                     | 1,51          | 15100              | 0,008  |
| <i>Mn</i>                     | 0,06          | 643                | 0,4    |
| <i>Mo</i>                     | 0,005         | 50                 | 25     |
| <i>Cr</i>                     | 0,45          | 4500               | 25     |
| <i>C (на абсолютно сухое)</i> | 8,74          | 87400              | -      |

Решающий вклад в опасность отхода вносят молибден и хром: их содержание превышает фоновое в 25 раз, поэтому показатель степени загрязнения СЗ равен 6. Ущерб, причиненный почвам, как объекту окружающей среды представлен в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Ущерб, причиненный почвам, как объекту окружающей среды, руб. (составлено автором)

| $УЩ_{\text{загр}}$ | $УЩ_{\text{отх}}$ | $УЩ_{\text{перекр}}$ | $УЩ_{\text{сн}}$ | $УЩ_{\text{уничт}}$ | $УЩ$ (на 1 т) |
|--------------------|-------------------|----------------------|------------------|---------------------|---------------|
| 18000              | 52000             | 3000                 | 2000             | 50000               | 125000        |

Годовая плата за размещение отхода (формула 2.14) в пределах лимитов определяется как произведение лимитной массы  $M_l$ , норматива платы  $H_{\text{пл}}$  и коэффициентов  $K_l$ ,  $K_{\text{од}}$ :

$$П_{\text{лр}} = M_l \cdot H_{\text{пл}} \cdot K_l \cdot K_{\text{од}} = 6000 \cdot 60,55 \cdot 1,0 \cdot 0,3 = 108\,990 \text{ руб./год} \quad (2.14)$$

Таким образом, помимо удельного ущерба 125 000 руб./т, утилизация устраняет ежегодную плату 108 990 руб./год за размещение 6 000 т отхода.

Реагентные затраты на 1 т коагулянта определяются стоимостью концентрированной кислоты, расходуемой на приготовление рабочих растворов.

Солянокислотный метод получения коагулянта: отмывка 1 %-й кислотой ( $V = 3,25 \text{ м}^3$ ) и выщелачивание 20 %-й кислотой ( $V = 0,91 \text{ м}^3$ ), полученной из концентрированной 37 %-й  $\text{HCl}$  плотностью  $1,18 \text{ г/см}^3$ :

$$V_{\text{конц},1} = 3,25 \cdot 1 / 37 = 0,088 \text{ м}^3 \quad V_{\text{конц},2} = 0,91 \cdot 20 / 37 = 0,492 \text{ м}^3$$

$$m_{\text{конц}} = (0,088 + 0,492) \cdot 1,18 = 0,684 \text{ т}$$

$$C_{\text{реаг}} = 0,684 \cdot 4\,500 = 3\,078,4 \text{ руб./т}$$

Сернокислотный метод получения коагулянта – выщелачивание 40 %-й кислотой ( $V = 0,91 \text{ м}^3$ ) из концентрированной 93 %-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью  $1,305 \text{ г/см}^3$ :

$$V_{\text{конц}} = 0,91 \cdot 40 / 93 = 0,391 \text{ м}^3$$

$$m_{\text{конц}} = 0,391 \cdot 1,305 = 0,511 \text{ т}$$

$$C_{\text{реаг}} = 0,511 \cdot 3\,000 = 1\,532,3 \text{ руб./т}$$

Выщелачивание ведётся в эмалированных реакторах объёмом  $10 \text{ м}^3$  периодического действия.

Капитальные затраты (таблица 2.7) складываются из стоимости эмалированных реакционных ёмкостей и сопутствующих расходов на транспортировку (10 % от стоимости ёмкости), монтаж (10 %) и дополнительные работы (2 %).

Таблица 2.7 – Капитальные затраты (составлено автором)

| Статья капитальных затрат         | руб./ед. | $\text{HCl}$ (4 шт.) | $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 шт.) |
|-----------------------------------|----------|----------------------|---------------------------------|
| Эмалированные реакционные ёмкости | 100 000  | 400 000              | 200 000                         |
| Транспортировка                   | 10 000   | 40 000               | 20 000                          |
| Монтаж                            | 10 000   | 40 000               | 20 000                          |
| Дополнительные работы             | 2 000    | 8 000                | 4 000                           |
| Итого капитальные затраты         |          | 488 000              | 244 000                         |

Эксплуатационные затраты представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Эксплуатационные расходы и амортизация (на 1 т коагулянта)  
(составлено автором)

| Показатель                                 | $HCl$     | $H_2SO_4$ |
|--------------------------------------------|-----------|-----------|
| Годовые эксплуатационные затраты, руб./год | 3 000 000 | 1 000 000 |
| Эксплуатационные на 1 т, руб./т            | 137,10    | 9,15      |
| Электроэнергия, руб./т                     | 243       | 2 200     |
| Амортизация (10 % кап.), руб./год          | 48 800    | 24 400    |

В пересчёте на тонну солянокислотный коагулянт несколько дешевле (3 460,7 против 3 742,1 руб./т) благодаря низким энергозатратам из-за отсутствия затрат на подогрев, однако в товарных единицах объёма (руб./м<sup>3</sup> и руб./л) дешевле сернокислотный коагулянт.

## 2.4 Выводы по главе 2

Титановый шлам может использоваться в качестве сырья для производства титансодержащего коагулянта на основе простых солей титана (IV): хлоридов и сульфатов.

Получение титансодержащих коагулянтов реализуется методом кислотного выщелачивания. Техническое решение, позволяющее получить водные растворы хлорида титана (IV) с концентрацией 21 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на  $TiO_2$ ), реализуется в 2 этапа: на 1 этапе происходит удаление карбоната кальция с последующей промывкой осадка; на 2 этапе происходит выщелачивание осадка раствором 20% соляной кислоты в течение 2 часов при температуре 20°C. Техническое решение, позволяющее получить водные растворы сульфата титана (IV) с концентрацией 49 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на  $TiO_2$ ), реализуется в 1 этапа. Параметры процесса: концентрация серной кислоты – 40%, время выщелачивания – 1 час, температура процесса – 40°C.

Полученные коагулянты были протестированы на модельных растворах мутности и цветности на предмет их эффективности. Дозы внесения коагулянтов, позволяющие снижать цветность и мутность до нормативных требований, в пересчете на  $TiO_2$  равные 4,6 мг/м<sup>3</sup> для К-хлорид и 6 мг/м<sup>3</sup> для К-сульфат, водородный показатель процесса должен поддерживаться на уровне 6-7 ед.рН.

При таких параметрах отсутствует и вторичное загрязнение обрабатываемых вод металлами, входящими в состав коагулянта.

Предлагаемое техническое решение является экономически выгодным, поскольку утилизация устраняет ежегодную плату 108 990 руб. за размещение отхода.

Таким образом, предлагаемый метод утилизации позволяет не только утилизировать отход производства и понизить плату за его размещение, но и получить новый товарный продукт.

### ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА С ДОБАВЛЕНИЕМ ТИТНОВОГО ШЛАМА

Использование ранее накопленных и вновь образующихся отходов в качестве добавки к бетону позволяет перевести подвижные поллютанты в более стабильную форму, а также снизить себестоимость строительных материалов, за счет использования дешевой инертной добавки.

Бетон – искусственный камень, который получается в результате твердения вяжущего вещества, воды и заполнителя [2].

Цемент – искусственное неорганическое гидравлическое вяжущее вещество. При взаимодействии воды затворения с цементом происходят реакции гидратации с образованием гидросиликатов кальция, которые превращают массу в цементный камень. Схватывание вызывается избирательной гидратацией клинкерных минералов – первыми вступают в реакцию  $C_3A$  и  $C_3S$ . В момент затворения реакция среды находится на уровне 13 ед. pH, что способствует образованию нерастворимых соединений для ряда элементов. Также происходит образование C-S-H с развитой удельной поверхностью и несбалансированным поверхностным зарядом, что позволяет адсорбировать подвижные поллютанты [141].

Например, для железа  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  и хрома  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{6+}$  поведение вещества зависит от степени окисления. В щелочном растворе  $Cr^{3+}$  легко выпадает в осадок и обладает слабой амфотерностью, а  $Cr^{6+}$  остается растворимым в виде  $CrO_4^{2-}$  [108, 116].

Механизм удержания молибдена заключается в совместном протекании 2х процессов: сорбции на поверхности C-S-H и образования  $CaMoO_4$  [71].

Фтор – элемент, способный снижать реакцию гидратации цемента и снижать раннюю прочность. При  $pH > 11$  происходит осаждение фторид-иона на поверхности частиц клинкера в виде  $CaF_2$ , а следовательно, и его иммобилизация [85, 86, 97].

Заполнители представлены двумя типами: песком и гравием или щебнем. Они выполняют роль каркаса. Пески и гравий могут быть как природного

происхождения, так и искусственные, изготовленные, например, из металлургических и топливных шлаков [97].

Цемент и заполнитель обычно не вступают в химическое взаимодействие, поскольку заполнитель – инертный материал, а цемент и вода являются активными составляющими бетона.

В составе ТШ молибден, хром и фторид-ион присутствуют в водорастворимой форме, которые можно перевести в водонерастворимые формы путем смешения ТШ с цементом. Однако добавление отхода не должно ухудшать физические свойства строительного материала, поэтому требуется оценка изменений основных свойств. Кроме того, строительный материал с добавлением отхода должен удовлетворять санитарно-гигиеническим нормам.

### 3.1 Бетон с добавлением титанового шлама

Для проведения экспериментальных исследований были разработаны шесть составов бетона с различным содержанием (5-50%) осадка нейтрализации отработанных травильных растворов титан титана [39]. Причем добавление отхода снижает расход цемента в указанных процентных соотношениях (таблица 3.1).

Кроме отхода в состав смеси входят:

- шлаковый щебень по ГОСТ 3344 фракцией до 5 мм (что теоретически позволяет перерабатывать и отходы доменного производства) [11];
- песок строительный по ГОСТ 8763 группы средней модуля крупности 2,2 [12];
- портландцемент типа ЦЕМ I по ГОСТ 31108 [10];
- вода для бетонов и строительных растворов по ГОСТ 23732 [8].

Таблица 3.1 – Содержание компонентов бетона (составлено автором)

| Компонент<br>(содержание в частях) | Процентное содержание ТШ от цемента, % |     |     |     |     |     |     |
|------------------------------------|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                    | 0                                      | 5   | 10  | 20  | 30  | 40  | 50  |
|                                    | Масса, г                               |     |     |     |     |     |     |
| Песок (1 часть)                    | 125                                    | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |

*Продолжение таблицы 3.1*

|                                       |      |       |       |      |      |      |      |
|---------------------------------------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| Цемент (1 часть)                      | 125  | 118,8 | 112,5 | 100  | 87,5 | 75   | 62,5 |
| Щебень (2 части)                      | 250  | 250   | 250   | 250  | 250  | 250  | 250  |
| Вода (40% от массы цемента с отходом) | 62,5 | 62,5  | 62,5  | 62,5 | 62,5 | 62,5 | 62,5 |
| ТШ                                    | 0    | 6,25  | 12,5  | 25   | 37,5 | 50   | 62,5 |

Образцы для испытаний (кубические или цилиндрические) готовились по ГОСТ 10180 [6]. Цилиндрические образцы имеют длину в 2 раза больше диаметра (рисунок 3.1а). Кубические образцы имеют длину стороны 10 см (рисунок 3.1б).



Рисунок 3.1 – Образцы бетона (фото автора)

Далее залитый в формы раствор выдерживается не менее 28 дней при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха не менее 80% согласно требованиям ГОСТ 10180. После образцы извлекаются из молдингов для дальнейших исследований. Перед испытанием образцы подвергаются визуальному осмотру для регистрации визуальных дефектов. Линейные размеры образцов определяются с погрешностью не более 1%.

Прочность бетона – это способность материала, после его затвердевания, выдерживать физические, химические и механические нагрузки и воздействия. Данная характеристика является одной из основных характеристик строительных

материалов. Прочность на сжатие бетонных образцов определяется по ГОСТ 10180 [6].

При испытании на сжатие образцы-цилиндры устанавливают одной из выбранных граней на нижнюю опорную плиту испытательной машины, центрируют, используя риски. Далее верхнюю плиту испытательной машины совмещают верхней опорной гранью образца так, чтобы их плоскости полностью прилегали одна к другой. Образец нагружают до разрушения при постоянной скорости нарастания нагрузки  $(0,6 \pm 0,2)$  МПа/с.

Для проведения анализов прочности на сжатие из составов были изготовлены образцы цилиндрической формы (радиус 3,2 см, высота 6,4 см) в количестве 3 штуки на каждый состав [41]. Приготовленные образцы исследовались на прочность на 28 день после приготовления с помощью универсальной испытательной установки MTS Insight 200 кН (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Испытание образцов на прочность (фото автора)

Обозначение образцов следующее: БО – состав не содержащий ТШ, СХ.ХХ – номер образца по порядку с добавлением отхода, после точки указан процент

замещения цемента ТШ. Программное обеспечение позволяет рассчитать среднюю плотность изготовленных образцов.

Результаты испытаний отражены в таблице 3.2 и на рисунке 3.3.

Таблица 3.2 – Прочность на сжатие бетонов (составлено автором)

| Проба           | Образец | Диаметр, мм | Высота, мм | Масса, г | Средняя плотность,<br>кг/м <sup>3</sup> | Средняя прочность<br>на сжатие, МПа |
|-----------------|---------|-------------|------------|----------|-----------------------------------------|-------------------------------------|
| БО (без отхода) | 1       | 28,3        | 62,4       | 88,8     | 2279                                    | 25                                  |
|                 | 2       | 28,5        | 59,6       | 86,1     |                                         |                                     |
|                 | 3       | 27,8        | 62,2       | 87,4     |                                         |                                     |
| С1.05           | 1       | 28,2        | 62,3       | 90,7     | 2327                                    | 26                                  |
|                 | 2       | 28,2        | 62,7       | 91,5     |                                         |                                     |
|                 | 3       | 28,4        | 62,0       | 90,8     |                                         |                                     |
| С2.10           | 1       | 28,2        | 61,3       | 90,7     | 2329                                    | 29                                  |
|                 | 2       | 28,5        | 62,6       | 90,7     |                                         |                                     |
|                 | 3       | 28,1        | 61,9       | 89,3     |                                         |                                     |
| С3.20           | 1       | 28,3        | 62,1       | 86,7     | 2265                                    | 20                                  |
|                 | 2       | 28,1        | 60,6       | 87,0     |                                         |                                     |
|                 | 3       | 28,0        | 62,3       | 86,4     |                                         |                                     |
| С4.30           | 1       | 28,4        | 62,3       | 84,7     | 2165                                    | 15                                  |
|                 | 2       | 28,2        | 61,1       | 82,6     |                                         |                                     |
|                 | 3       | 28,1        | 57,3       | 76,8     |                                         |                                     |
| С5.40           | 1       | 28,6        | 61,2       | 82,0     | 2069                                    | 14                                  |
|                 | 2       | 28,6        | 61,3       | 78,8     |                                         |                                     |
|                 | 3       | 28,3        | 62,0       | 82,7     |                                         |                                     |
| С6.50           | 1       | 28,1        | 61,7       | 77,6     | 1998                                    | 9                                   |
|                 | 2       | 28,4        | 59,5       | 71,4     |                                         |                                     |
|                 | 3       | 28,4        | 61,3       | 79,6     |                                         |                                     |

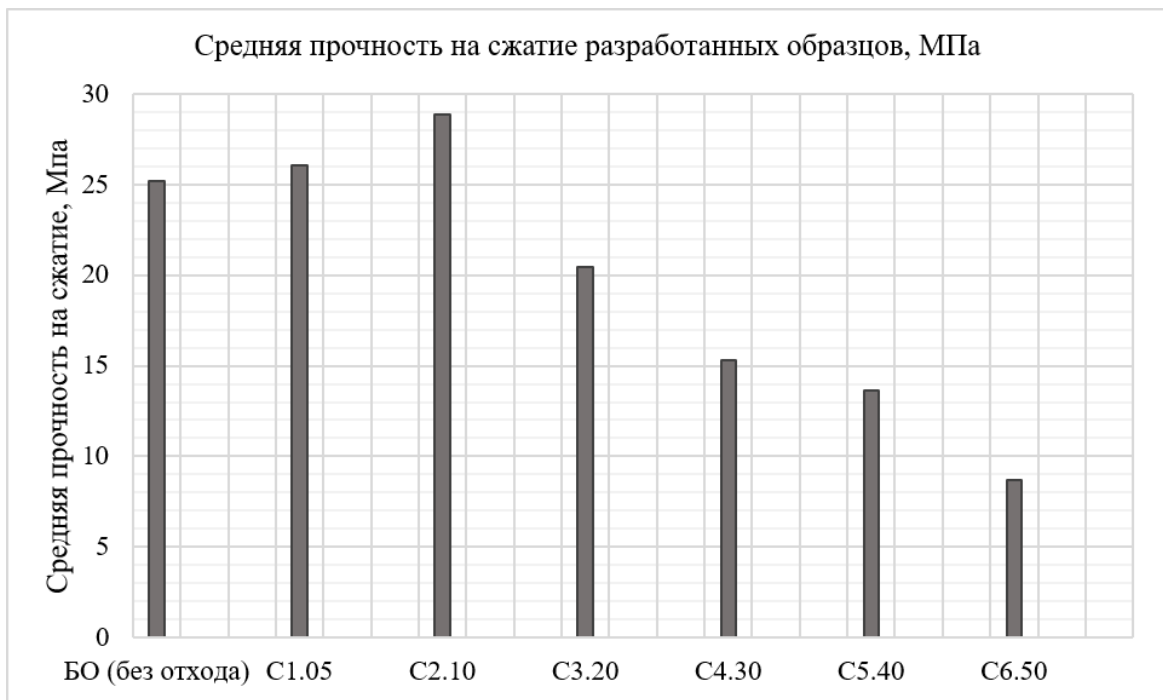


Рисунок 3.3 – Прочность на сжатие различных составов бетона  
(составлено автором)

Анализируя результаты испытаний, можно сделать вывод, что с увеличением содержания ТШ прочность сначала возрастает, а затем стремительно уменьшается. Кроме того, стоит заметить, что значения прочности косвенно указывают и на пористость образцов, как и средняя плотность, поэтому стоит предположить, что у образцов с 5 и 10% добавлением отхода пористость не будет значительно отличаться от классической рецептуры без добавления отхода [18].

Разработанные и исследованные образцы бетона с добавлением отхода, позволили выявить 2 состава, где прочностные характеристики были выше, чем у бетона без добавления отхода.

Причем образцы с добавлением 5 и 10% отхода показывают увеличение прочности на сжатие по сравнению с образцом без добавления отхода на 3,5 и 14,6% соответственно и составляют 26,09 МПа и 28,89 МПа. Далее эти 2 образца были изучены по параметрам пористости и водопоглощения.

Водопоглощением называют способность бетона впитывать влагу в капельно-жидком состоянии. Основная часть пор в бетоне представлена капиллярными и гелевыми порами, образующими открытую пористую систему, которая легко заполняется водой. Гелевые поры и микрокапилляры (до 0,1 мкм)

способны конденсировать пары воды из воздуха, полностью заполняясь жидкостью. Приобретаемая бетоном влажность, зависящая от влажности окружающего воздуха, называется сорбционной. Капиллярные поры заполняются при частичном нахождении искусственного камня в воде под действием капиллярных сил – капиллярный подсос. Для тяжелого бетона это основная влажностная характеристика. Гелевые поры способны полностью заполниться водой, а капиллярные – почти полностью (в них защемляется некоторое количество воздуха). Водопоглощение бетона по массе составляет обычно 4-8%, а по объему 10-20%. Водопоглощение тем больше, чем больше в бетоне капиллярных сообщающихся между собой пор. Высокое значение водопоглощения отрицательно сказывается на морозостойкости бетона.

Определение водопоглощения образцов бетона производилось согласно ГОСТ 12730.3 [7]. Для измерения массы использовались весы лабораторные Sartorius CP 2202S фирмы Sartorius AG.

Исследование проводилось на образцах естественной влажности.

Проведение испытания:

1) образцы укладывают в емкость с водой так, чтобы уровень воды был выше образцов на 50 мм; температура воды равна  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ ;

2) каждые 24 часа образцы извлекают из воды, протирают влажной тканью и взвешивают на весах; испытание проводят до тех пор, пока результаты двух последних взвешиваний будут отличаться не более чем на 0,1%.

Обработка результатов испытаний:

Водопоглощение бетона по массе определяют по формуле (3.1):

$$W = \frac{m_{\text{в}} - m_{\text{с}}}{m_{\text{с}}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

где  $m_{\text{в}}$  – масса водонасыщенного образца, г;

$m_{\text{с}}$  – масса сухого образца, г.

Показатели объема открытых капиллярных пор бетона, среднего размера капиллярных пор бетона и их однородности по размерам определяют по кинетике водопоглощения образцов по ГОСТ 12730.4.

Кинетику водопоглощения бетона определяют путем непрерывного гидростатического взвешивания предварительно высушенных образцов в процессе их водопоглощения по методу ГОСТ 12730.3 за 24 ч и рассчитывают по формуле (3.2):

$$W_M = \frac{m_{24} - m_c}{m_c} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

где  $m_{24}$  – масса водонасыщенного образца за 24 часа, г.

При непрерывном гидростатическом взвешивании строят кривую приращения массы образца во времени. По результатам испытаний на кривой водопоглощения находят точки  $A$  и  $B$ , в которых водопоглощение составляет (3.3-3.4):

$$W_{tA} = 0,632 \cdot W_M \quad (3.3)$$

$$W_{tB} = 0,5 \cdot W_M \quad (3.4)$$

Далее находят соответствующие этим точкам время:  $t_A$  и  $t_B$ . По значениям величин  $t_A$  и  $t_B$  по номограмме (рисунок А.2 ГОСТ 12730.4) находят значения поровой структуры: показатель среднего размера открытых капиллярных пор  $\lambda$  и показатель однородности размеров открытых капиллярных пор  $\alpha$ .

Данные характеристики являются важными, поскольку определяют основные эксплуатационные свойства бетона, позволяющие обосновывать направление его использования.

Результаты непрерывного гидростатического взвешивания отражены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты непрерывного гидростатического взвешивания образцов (составлено автором)

| Проба | Время ( $t_x$ ), ч |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|       | 0                  | 0,25 | 0,5  | 0,75 | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 24   |
|       | Масса, г           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| БО    | 1074               | 1077 | 1077 | 1078 | 1078 | 1079 | 1080 | 1080 | 1080 | 1080 | 1082 |
| С.05  | 1032               | 1054 | 1057 | 1059 | 1061 | 1064 | 1066 | 1067 | 1068 | 1069 | 1071 |
| С.10  | 1042               | 1072 | 1078 | 1081 | 1083 | 1089 | 1093 | 1094 | 1094 | 1094 | 1096 |

Водопоглощение за 24 часа рассчитывается по формуле 2, результаты отражены в таблице 3.4.

Для построения графиков водопоглощения образца (рисунки 3.4-3.6) бетона при непрерывном взвешивании были выполнены расчеты водопоглощения в момент времени каждого взвешивания (таблица 3.5).

Таблица 3.4 – Водопоглощение за 24 часа (составлено автором)

| Проба | $W_M, \%$ |
|-------|-----------|
| БО    | 0,8       |
| С.05  | 3,7       |
| С.10  | 5,3       |

Таблица 3.5 – Водопоглощение в момент времени каждого взвешивания (составлено автором)

| Проба | Время ( $t_x$ ), ч |     |      |     |     |     |     |     |     |     |
|-------|--------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|       | 0,25               | 0,5 | 0,75 | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 24  |
|       | $W_{tx}, \%$       |     |      |     |     |     |     |     |     |     |
| БО    | 0,3                | 0,4 | 0,4  | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,8 |
| С.05  | 2,1                | 2,4 | 2,6  | 2,7 | 3,0 | 3,3 | 3,4 | 3,5 | 3,5 | 3,7 |
| С.10  | 2,9                | 3,5 | 3,8  | 4,0 | 4,6 | 4,9 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,3 |

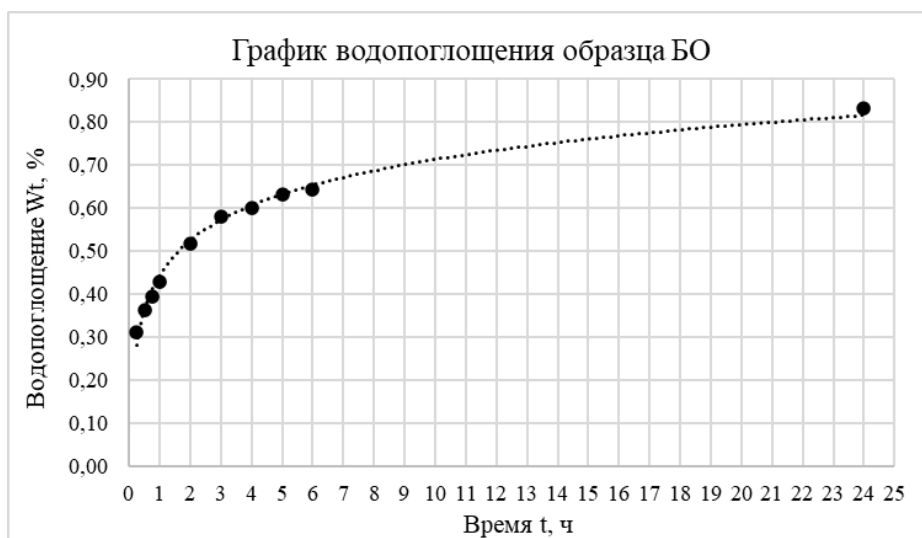


Рисунок 3.4 – График водопоглощения образца БО (составлено автором)

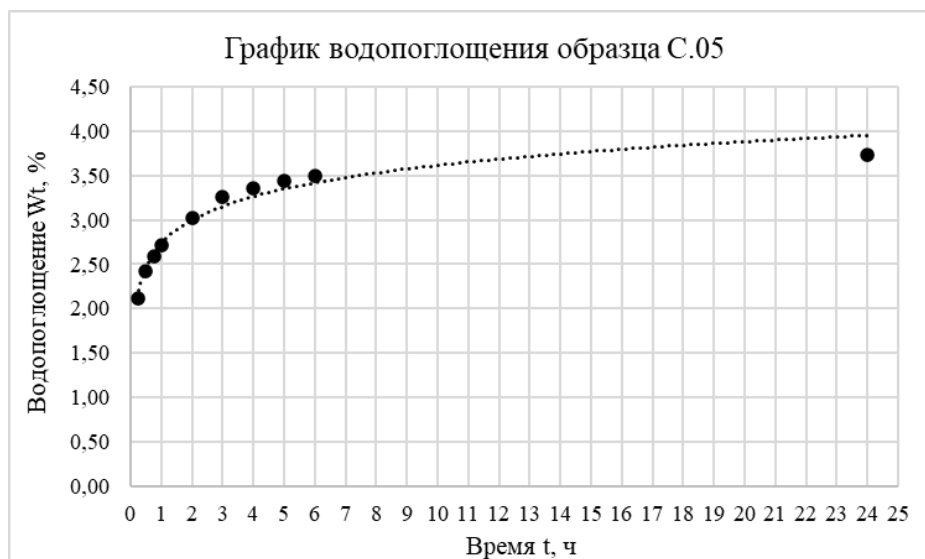


Рисунок 3.5 – График водопоглощения образца С.05 (составлено автором)

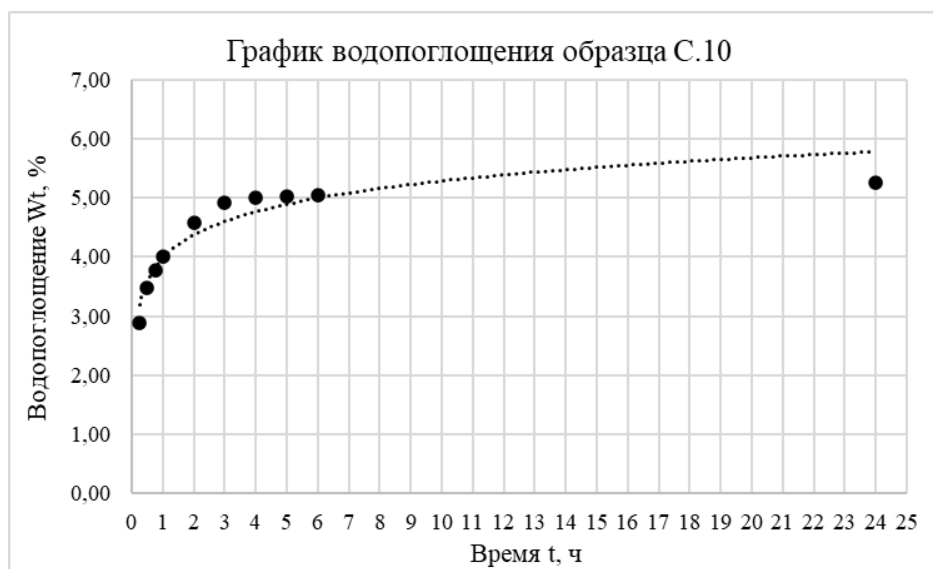


Рисунок 3.6 – График водопоглощения образца С.10 (составлено автором)

Результат расчета значений водопоглощения в точках *A* и *B* по формулам 3.3 и 3.4 для нахождения времени  $t_A$  и  $t_B$  отражен в таблице 3.6 и рисунках 3.7-3.9.

Таблица 3.6 – Значение водопоглощения в точках *A* и *B* (составлено автором)

| Проба | $Wt_A$ , % | $Wt_B$ , % |
|-------|------------|------------|
| БО    | 0,5        | 0,4        |
| С.05  | 2,4        | 1,9        |
| С.10  | 3,3        | 2,6        |

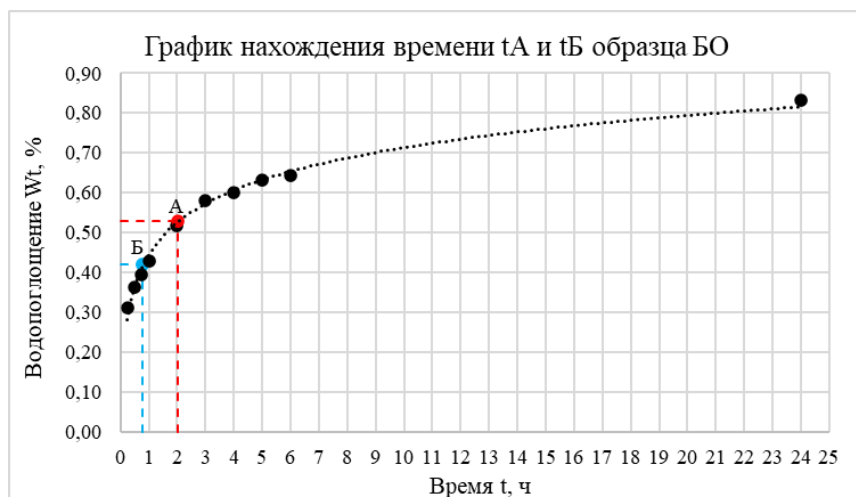


Рисунок 3.7 – График нахождения времени  $t_A$  и  $t_B$  образца БО  
(составлено автором)

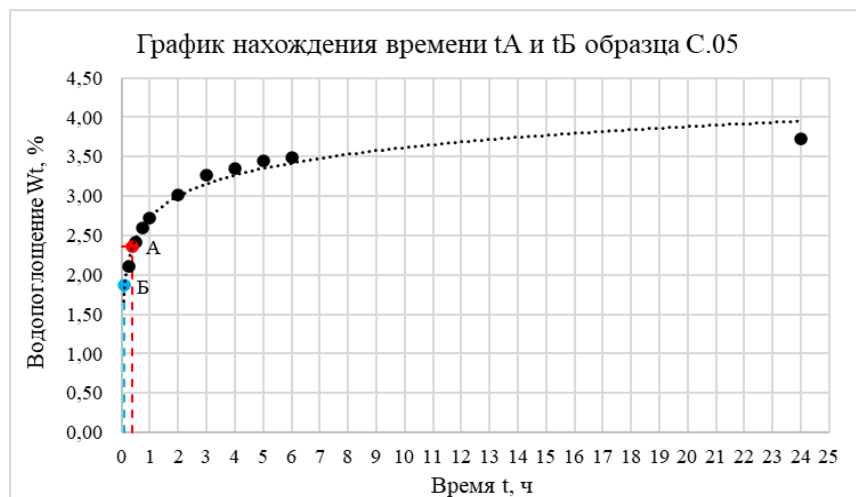


Рисунок 3.8 – График нахождения времени  $t_A$  и  $t_B$  образца С.05  
(составлено автором)

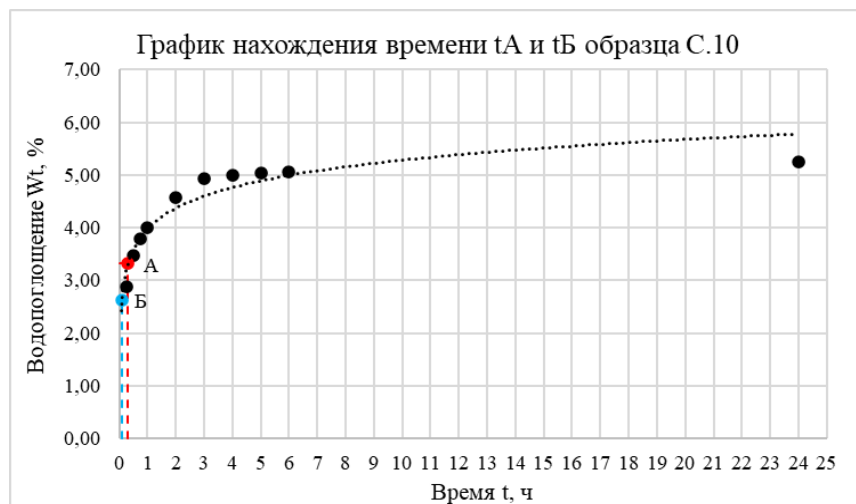


Рисунок 3.9 – График нахождения времени  $t_A$  и  $t_B$  образца С.10  
(составлено автором)

По точкам было найдено время  $t_A$  и  $t_B$ , результаты отражены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Время, соответствующее водопоглощению в точках А и Б (составлено автором)

| Проба | $t_A$ , ч | $t_B$ , ч |
|-------|-----------|-----------|
| БО    | 2,0       | 0,8       |
| С.05  | 0,4       | 0,1       |
| С.10  | 0,3       | 0,1       |

Далее по номограмме (рис. А.2 ГОСТ 12730.4) найдены и классифицированы значения поровой структуры: показатель среднего размера открытых капиллярных пор  $\lambda$  и показатель однородности размеров открытых капиллярных пор  $\alpha$  (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Значения поровой структуры образцов бетона (составлено автором)

| Проба | Средний размер открытых капиллярных пор $\lambda$ | Классификация      | Показатель однородности размеров открытых капиллярных пор $\alpha$ | Классификация             |
|-------|---------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| БО    | 0,5                                               | Мелкопористые (Б)  | 0,5                                                                | Средней однородности (II) |
| С.05  | 2,5                                               | Среднепористые (В) | 0,27                                                               | Средней однородности (II) |
| С.10  | 3,5                                               | Крупнопористые (Г) | 0,35                                                               | Средней однородности (II) |

Водопоглощение бетона рассчитывалось через 2-е суток нахождения образцов в воде, поскольку разница между последовательными взвешиваниями на 1-е и 2-е сутки не превышала 0,1%, также была определена открытая капиллярная пористость  $P_0$ , %. Результаты отражены в таблице 3.9. С добавлением отхода открытая капиллярная пористость увеличивается и составляет 8,9% при добавлении 5% отхода от массы цемента в бетонной смеси, 12,3% – при добавлении 10% отхода от массы цемента в бетонной смеси.

Присутствие титанового шлама в составе бетонной смеси в содержании 5% увеличивает водопоглощение до 3,8%, а при содержании 10% отхода

водопоглощение составляет 5,4%, кроме того, из рисунков 3.7-3.9 видно, что поглощение воды образцами с отходом происходит значительно быстрее, чем у образцов без отхода.

Таблица 3.9 – Водопоглощение образцов бетона (составлено автором)

| Проба | Масса, г                 |      |      | Разница масс двух последовательных измерений, % | Значение водопоглощения по массе $W_{M48}$ , % | Значение по ГОСТ, % | Открытая капиллярная пористость $P_0$ , % |
|-------|--------------------------|------|------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------|
|       | Время водонасыщения, сут |      |      |                                                 |                                                |                     |                                           |
|       | 0 (сухой)                | 1    | 2    |                                                 |                                                |                     |                                           |
| БО    | 1074                     | 1082 | 1084 | 0,1                                             | 0,9                                            | не более 5          | 2,7                                       |
| С.05  | 1032                     | 1071 | 1072 | 0,1                                             | 3,8                                            | не более 5          | 8,9                                       |
| С.10  | 1042                     | 1096 | 1097 | 0,1                                             | 5,4                                            | не более 5          | 12,3                                      |

### 3.2 Иммобилизация поллютантов в бетоне

Строительные материалы с отходами (далее – СМСО) не должны ухудшать экологическую обстановку в месте использования. Миграция веществ в окружающую среду в результате эксплуатационно-климатических воздействий не должна превышать допустимые гигиенические параметры. В качестве критериев миграции токсических веществ из СМСО в водную среду следует руководствоваться ПДК веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения [34].

Исследование миграции химических веществ из строительных материалов с добавлением ТШ проводилось для определения степени иммобилизации поллютантов. Содержание элементов в образцах бетона приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Содержание хрома, молибдена и фтора в бетоне (составлено автором)

| Образец | Содержание, мг/кг |    |       |
|---------|-------------------|----|-------|
|         | Cr                | Mo | F     |
| С1.05   | 321               | 4  | 8614  |
| С2.10   | 673               | 7  | 18032 |

Для получения полной информации о химической подвижности элементов и соединений, входящих в состав бетонной композиции, проводились исследования с использованием дистиллированной воды (далее – ДВ) и ацетатно-аммонийного буферного раствора (далее – ААБ), который имеет рН 4,8 и имитирует кислотность дождевой воды в крупных городах России [34].

Образцы бетона помещались в дистиллированную воду и ацетатно-аммонийный буферный раствор при соотношении Т:Ж равном 1:3. Исследование состава вытяжек проводилось на 1 и 10 сутки выдержки материала при температуре 20°C [87]. Содержание хрома, молибдена и фторид-ионов определялось по методикам М-02-1109-08, М-02-2406-13 и РД 52.24.360 [29, 30, 52]. Результаты анализов приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Степень иммобилизации хрома и молибдена в бетонах (составлено автором)

| Образец | Удельное значение миграции (ДВ), мг/кг  |         |           |         |
|---------|-----------------------------------------|---------|-----------|---------|
|         | 1 сут.                                  | 10 сут. | 1 сут.    | 10 сут. |
|         | <i>Cr</i>                               |         | <i>Mo</i> |         |
| C1.05   | 0,4                                     | 0,4     | 0,1       | 0,1     |
| C2.10   | 0,8                                     | 0,7     | 0,2       | 0,2     |
|         | Степень иммобилизации, %                |         |           |         |
| C1.05   | 99                                      | 99      | 96        | 96      |
| C2.10   | 99                                      | 99      | 98        | 98      |
|         | Удельное значение миграции (ААБ), мг/кг |         |           |         |
| C1.05   | 3,2                                     | 3,5     | 0,02      | 0,04    |
| C2.10   | 3,4                                     | 3,6     | 0,1       | 0,06    |
|         | Степень иммобилизации, %                |         |           |         |
| C1.05   | 99                                      | 99      | 99        | 98      |
| C2.10   | 99                                      | 99      | 99        | 99      |

Содержание фторид-ионов в водных и ацетатно-аммонийных вытяжках составляет менее  $1,9 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (предел обнаружения электрода «Элит-221( $F^-$ )»), следовательно, можно сделать вывод о том, что фторид-ионы осаждены в матрице бетона в виде химически устойчивых соединений в количествах 96 и 99%.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что добавление ТШ к бетонным композициям позволяет иммобилизовать до 99% хрома,

находящегося в составе отходов, независимо от условий внешней среды. Степень иммобилизации молибдена находится на уровне 96-99%. Фтор полностью осажден.

Ежегодно отмечается, что около 50% дорог Свердловской области не соответствуют нормативным требованиям. Так, в 2024 году только 52% дорожного покрытия соответствовало нормативам, в 2025 году этот показатель увеличился только на 1% [49, 57].

Город, в котором располагается предприятие, Верхняя Салда также имеет проблемы с развитием дорожного хозяйства. Доля дорог местного значения, не отвечающих нормативным требованиям, составляет 68,2%. Поэтому необходимо рассмотреть возможность использования бетонной смеси с отходом ТШ для изготовления тротуарных плит.

По ГОСТ 17608-2017 «Плиты бетонные тротуарные. Технические условия» прочность на сжатие тротуарных плит предъявляется в зависимости от группы использования:

группа А – тротуары улиц местного значения, пешеходные и садово-парковые дорожки, газоны, придомовые территории частных строений (без заезда легкового и грузового автотранспорта), эксплуатируемые кровли зданий и сооружений (прочность на сжатие не ниже 22,5 МПа);

группа Б – тротуары магистральных улиц, пешеходные площади и посадочные площадки общественного транспорта, велосипедные дорожки (прочность на сжатие не ниже 25 МПа);

группа В – дороги с малоинтенсивным движением (внутриквартальные проезды) и площади, территории стоянок легкого автотранспорта, территории АЗС (прочность на сжатие не ниже 30 МПа);

группа Г – зоны высокой нагрузки (территории для стоянок грузового автотранспорта, порты и доки) (прочность на сжатие не ниже 40 МПа).

Согласно экспериментам прочности на сжатие, составы с добавлением отхода в 5 и 10% от массы цемента удовлетворяют требованиям прочности на сжатие, водопоглощению и уровню миграции элементов для плит групп А и Б.

### 3.3 Эколого-экономический расчет технического решения

Техническое решение изготовления добавки-заместителя к бетонным смесям из титанового шлама предполагает реализацию следующим образом: образующийся в отстойниках осадок, минуя шламонакопитель, попадает в ротационный сушильный аппарат Ниагара-0.3, где находится при температуре 105°C до влажности 10%, далее высушенный продукт по ленточному транспортёру ЛК-500 попадает в автомат фасовочно-упаковочный 5740Ш. Продукт готов к хранению и продаже.

Ниагара-0.3 – барабанная сушилка непрямого нагрева с объемом барабана 2,12 м³, с тепловой горелкой до 100 кВт. В технологической линии установка обычно работает как самостоятельный сушильный модуль: мокрый материал дозируется питателем, после чего проходит сушку в барабане и выгружается в разгрузочную камеру. Отработанные газы через циклон удаляются дымососом в атмосферу.

Образование отхода происходит в количестве 0,85 т/час.

Для реализации технологии необходимо закупить, доставить и установить оборудование. Капитальные затраты рассчитываются по формуле (3.5):

$$Z_{\text{кап}} = Z_{\text{об}} + Z_{\text{тр}} + Z_{\text{м}} + Z_{\text{доп}}, \text{ руб.} \quad (3.5)$$

где  $Z_{\text{об}}$  – стоимость оборудования, руб.;

$Z_{\text{тр}}$  – затраты на транспортировку оборудования, руб.;

$Z_{\text{м}}$  – затраты на монтаж и пусконаладочные работы, руб.;

$Z_{\text{доп}}$  – дополнительные затраты, руб.

Дополнительные затраты следует принимать равными 20% от стоимости оборудования.

Капитальные затраты представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Капитальные затраты на оборудование (составлено автором)

| Оборудование                  | Стоимость, руб. |
|-------------------------------|-----------------|
| Ленточный транспортёр ЛК-500  | 108 000         |
| Транспортировка и монтаж      | 100 000         |
| Сушильный аппарат Ниагара-0.3 | 405 000         |
| Транспортировка и монтаж      | 100 000         |

## Продолжение таблицы 3.12

| Оборудование                        | Стоимость, руб. |
|-------------------------------------|-----------------|
| Автомат фасовочно-упаковочный 5740Ш | 850 000         |
| Транспортировка и монтаж            | 100 000         |
| Дополнительные затраты              | 273 000         |
| Сумма                               | 1 936 000       |

Годовое количество продукции составляет 6 667 тонн.

Режим работы – непрерывный. График работы 4-х бригадный. Амортизационные отчисления приняты равными 8% от капитальных затрат. Прочие затраты приняты равными 10% от затрат электроэнергии, топлива и материалов на производство. Техничко-экономические характеристики производства приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Техничко-экономические характеристики (составлено автором)

| Наименование                                         | Значение | Стоимость |
|------------------------------------------------------|----------|-----------|
| Годовая мощность предприятия по готовому продукту, т | 6 667    | -         |
| Испарение воды, т                                    | 741      | -         |
| Расход электроэнергии, кВт·ч                         | 95 854   | -         |
| Стоимость электроэнергии, руб. за 1 кВт/ч            | 7,5      | 719 000   |
| Стоимость топлива (природный газ), руб.              | -        | 590 000   |
| Количество работающих, чел                           | 8        | -         |
| Фонд заработной платы (страховые взносы – 30%), руб. | -        | 6 864 000 |
| Мешки для фасовки по 25 кг, шт                       | 266 680  | -         |
| Стоимость мешка для фасовки, руб. за шт              | 13       | 3 466 840 |
| Мешки для фасовки по 0,5 т, шт                       | 13 334   | -         |
| Стоимость мешка для фасовки 0,5 т, руб. за шт        | 150      | 2 000 100 |
| Общепроизводственные расходы, руб.                   | -        | 824 000   |
| Амортизация, руб.                                    | -        | 154 880   |

Стоимость затрат в зависимости от типа фасовочной упаковки приведена в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Стоимость эксплуатационных затрат всего и за тонну готового продукта (составлено автором)

| Наименование                            | Фасовка – мешки 25 кг | Фасовка – мешки 0,5 т |
|-----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Стоимость эксплуатационных затрат, руб. | 12 738 298            | 11 154 219            |
| Стоимость за 1 тонну, руб.              | 1 911                 | 1 673                 |

Цена продажи принята равной 2 500 руб./т по нижней границе рынка добавок для цемента и бетонов, тогда выручка от продажи всей партии составит 16 667 500 руб.

Сроки окупаемости приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Окупаемость технического решения (составлено автором)

| Наименование          | Фасовка – мешки 25 кг | Фасовка – мешки 0,5 т |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Годовая прибыль, руб. | 3 929 202             | 5 513 281             |
| Окупаемость, год      | 0,5                   | 0,4                   |

Стоимость 1 т цемента в среднем оценивается в 5 500 руб. Замещение добавкой ТШ позволяет сэкономить на цементе до 3 тыс. руб. за тонну. При изготовлении плит с замещением цемента отходом в количестве 10% снижение сырьевой себестоимости производства тонны плит сокращается на 3,6%.

### 3.4 Выводы к Главе 3

Имобилизовать поллютанты возможно путем добавления отходов в бетон. Предлагаемое техническое решение позволяет не только утилизировать отход, но и сэкономить на производстве тротуарных плит.

Замещение цемента отходом позволяет сократить его расход при производстве бетонного строительного материала и понизить высокую и среднюю степень миграции поллютантов ТШ. Замещение 5 и 10% цемента ТШ не только не ухудшает требуемые нормативами параметры, но и позволяет повысить прочность на сжатие для плит группы А на 16 и 28%, для плит группы Б – 4 и 15,6%. Значение характеристики водопоглощения также находится на уровне нормативных требований, что позволяет использовать ТШ в качестве заместителя цемента в дорожном строительстве.

СМСО не ухудшают экологическую обстановку в месте использования. Миграция молибдена, хрома и фторид-ионов снижена за счет взаимодействия с продуктами гидратации цемента. Аналогичный механизм сохраняется и в слабокислых условиях, где устойчивость соединений может быть снижена. Степень иммобилизации хрома находится на уровне 99%, молибдена – колеблется от 96 до 99%, фторид-иона – 96 до 99%.

Экономический эффект технического решения заключается в выручке от продажи и от сокращения трат на цементы при производстве 1 тонны плит на 3,6%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации предлагается комплексное решение актуальной научной задачи – утилизации титановых шламов, хранение которых в открытых накопителях отходов оказывает нагрузку на поверхностные водные объекты.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и составлены рекомендации:

1. На основе анализа литературных источников установлено, что отходы титанового производства, а именно титановые шламы, не находят широкого вторичного применения, хотя такие отходы обладают весомым потенциалом вторичного использования.

2. Установлено, что длительное наземное хранение титанового шлама приводит к миграции водорастворимых форм молибдена из отхода в ближайшие водные объекты.

3. Установлены параметры выщелачивания титанового шлама с получением коагулянтов на основе титана, которые могут быть использованы для очистки сточных вод.

4. Доказано, что применение титановых коагулянтов эффективно снижает показатели цветности и мутности вод до нормативных значений.

5. Приведена возможность использования титанового шлама в качестве добавки-заместителя цемента к бетонным композициям с увеличением механических характеристик продукта и высокой степенью иммобилизации поллютантов с высокой степенью водной миграции, что делает возможным применение плит в строительстве тротуаров местного значения и магистральных улиц с заездом легкового транспорта.

6. Доказана экономическая целесообразность предлагаемых технических решений по утилизации отходов с учетом затрат на производство титаносодержащих коагулянтов и плит бетонных тротуарных групп А и Б, применяемых в дорожном хозяйстве.

Дальнейшее развитие темы диссертации предполагает проведение исследований, направленных на изучение процессов коагуляции на реальных

сточных водах, водах различной температуры. Кроме того, целесообразно оценить характеристики образующихся хлопьевидных осадков и возможные варианты их применения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойкова, Т. Е. Эффективность применения коагулянтов при водоподготовке в целлюлозно-бумажной промышленности в условиях Севера / Т. Е. Бойкова, Н. И. Богданович, К. Б. Воронцов // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2019. – № 1(367). – С. 141-152. – DOI 10.17238/issn0536-1036.2019.1.141.
2. Воробьев, В. А. Строительные материалы : учебник для вузов по специальности "Промышленное и гражданское строительство" / В. А. Воробьев, А. Г. Комар. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Стройиздат, 1976. – 478 с. : ил. ; 26 см. – Текст : электронный.
3. Герасимова, Л. Г. Поведение растворов сульфата титана(IV) в гидротермических условиях / Л. Г. Герасимова, М. В. Маслова // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 362.
4. Голик, В.И. Влияние природного выщелачивания руд на заболеваемость населения селитебных территорий / В.И. Голик, Ю.И. Разоренов, Д.А. Камболов, С.В. Галачиева // Безопасность труда в промышленности. – 2023. – № 11. – С. 63-69. – DOI 10.24000/0409-2961-2023-11-63-69.
5. Горынин, И. В. Титан в машиностроении : монография / И. В. Горынин, Б. Б. Чечулин. – Москва : Машиностроение, 1990. – 400 с. – Текст : непосредственный.
6. ГОСТ 10180-2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам = Concretes. Methods for strength determination using reference specimens : межгосударственный стандарт : издание официальное : введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2012 г. № 2071-ст : введён взамен ГОСТ 10180-90 : дата введения 2013-07-01 / разработан научно-исследовательским, проектно-конструкторским и технологическим институтом бетона и железобетона «НИИЖБ» – филиалом ФГУП «НИЦ «Строительство». – Москва : Стандартинформ, 2018. – 31 с.

7. ГОСТ 12730.3-2020. Бетоны. Метод определения водопоглощения = Concretes. Method of water absorption determination : межгосударственный стандарт : издание официальное : введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 декабря 2020 г. № 1343-ст : введен взамен ГОСТ 12730.3-78 : дата введения 2021-09-01 / разработан научно-исследовательским, проектно-конструкторским и технологическим институтом бетона и железобетона им. А.А. Гвоздева (НИИЖБ им. А.А. Гвоздева) – структурным подразделением Акционерного общества «Научно-исследовательский центр «Строительство» (АО «НИЦ «Строительство»). – Москва : Стандартинформ, 2021. – 3 с.

8. ГОСТ 23732-2011. Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия = Water for concrete and mortars. Specifications : межгосударственный стандарт : издание официальное : введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 мая 2012 г. № 97-ст : введен взамен ГОСТ 23732-79 : дата введения 2012-10-01 / разработан научно-исследовательским, проектно-конструкторским и технологическим институтом бетона и железобетона «НИИЖБ» – филиалом ФГУП «НИЦ «Строительство». – Москва : Стандартинформ, 2019. – 11 с.

9. ГОСТ 26318.14-84. Материалы неметаллорудные. Метод определения потери массы при прокаливании = Non-metallic ore materials. Method for determination of mass loss on ignition : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 31 октября 1984 г. № 3810 : введен взамен ГОСТ 20543.0–75, ГОСТ 14328.0–77 : дата введения 1986-01-01 / разработан Министерством промышленности строительных материалов СССР. – Москва : Стандартинформ, 1986. – 15 с. – Текст : электронный.

10. ГОСТ 31108-2020. Цементы общестроительные. Технические условия = Common cements. Specifications : межгосударственный стандарт : издание официальное : введен в действие Приказом Федерального агентства по

техническому регулированию и метрологии от 4 августа 2020 г. № 453-ст : введён взамен ГОСТ 31108-2016 и ГОСТ 10178-85 : дата введения 2021-03-01 / разработан Некоммерческой организацией «Союз производителей цемента» (НО «СОЮЗЦЕМЕНТ») и Обществом с ограниченной ответственностью «Фирма «Цемискон» (ООО «Фирма «Цемискон»). – Москва : Стандартинформ, 2020. – 15 с.

11. ГОСТ 3344-83. Щебень и песок шлаковые для дорожного строительства. Технические условия = Slag crushed stone and slag sand for road construction. Specifications : межгосударственный стандарт : издание официальное : утверждён и введён в действие Постановлением Государственного комитета СССР по делам строительства от 20 октября 1983 г. № 281 : введён взамен ГОСТ 3344-73 и ГОСТ 23756-79 : дата введения 1985-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2007. – 8 с.

12. ГОСТ 8736-2014. Песок для строительных работ. Технические условия = Sand for construction works. Specifications : межгосударственный стандарт : издание официальное : введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 ноября 2014 № 1641-ст : введён взамен ГОСТ 8736-93 : дата введения 2015-04-01 / федеральным государственным унитарным предприятием «Научно-исследовательский и проектно-изыскательский институт по проблемам добычи, транспорта и переработки минерального сырья в промышленности строительных материалов» (ФГУП «ВНИПИИстромсырье») – Москва : Стандартинформ, 2019. – 7 с.

13. ГОСТ Р 51642-2000. Коагулянты для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Общие требования и метод определения эффективности = Coagulants for potable water supply. General requirements and method of efficiency determination : государственный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утверждён и введён в действие Постановлением Госстандарта России от 11 сентября 2000 г. № 220-ст : введён впервые : дата введения 2001-07-01 / разработан Институтом водохозяйственной сертификации «УРАЛТЕСТ» (ИВС «УРАЛТЕСТ»). – Москва : Госстандарт России, 2000. – 11 с.

14. ГОСТ Р 56059-2014. Производственный экологический мониторинг. Общие положения = Production environmental monitoring. General provisions : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 июля 2014 г. 708-ст : введен впервые : дата введения 2015-01-01 / разработан Открытым акционерным обществом «Федеральный центр геоэкологических систем». – Москва : Стандартинформ, 2019. – 5 с. – Текст : электронный.

15. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2023 году». – Москва. – 2024. – URL: [https://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/42a/4xr9hgcas9sdixfirkes8pkrv9f3xmqv/Книга\\_ГД-2023\\_26.02.2025.pdf](https://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/42a/4xr9hgcas9sdixfirkes8pkrv9f3xmqv/Книга_ГД-2023_26.02.2025.pdf) (дата обращения: 21.08.2025). – Текст: электронный.

16. Гунько, И. М. Извлечение пентаоксида ванадия из отходов тетрахлорида титана различными методами / И. М. Гунько, С. Г. Егоров // ScienceRise. – 2015. – Т. 4, № 2(9). – С. 7-11. – DOI 10.15587/2313-8416.2015.40357.

17. **Евдокимова, М. Е.** Возможность применения титанового шлама для получения коагулянта / **М. Е. Евдокимова** // Передовые технологии и инновации в образовании и науке для улучшения качества жизни и стимулирования устойчивого экономического роста : сборник статей VIII Международной научно-технической конференции. В 3-х томах, Белорусский государственный технологический университет, 03–05 декабря 2025 года. – Минск: Учреждение образования Белорусский государственный технологический университет, 2025. – С. 246-248.

18. **Евдокимова, М. Е.** Использование осадка нейтрализации отработанных кислых травильных растворов титана в качестве компонента строительной смеси / **М. Е. Евдокимова**, М. А. Пашкевич // Управление техносферой. – 2023. – Т. 6, № 2. – С. 222-233. – DOI 10.34828/UdSU.2023.97.94.008.

19. **Евдокимова, М. Е.** Применение титансодержащих отходов в цементной промышленности: обзор литературы / **М. Е. Евдокимова**,

М. А. Пашкевич // Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета. – 2024. – Т. 27, № 2. – С. 170-183. – DOI 10.21443/1560-9278-2024-27-2-170-183.

20. Жирухин, Д. А. Влияние состава активирующего раствора на структуру титанового электрода / Д. А. Жирухин, Ю. И. Капустин, Т. А. Ваграмян // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 8(243). – С. 108-110.

21. Захарченко, В. Н. Коллоидная химия : учебник для медико-биологических факультетов медицинских институтов / В. Н. Захарченко. – Москва : Высшая школа, 1974. – 216 с. : ил. ; 20 см. – Текст : электронный.

22. Ильин, А. А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства : справочник / А. А. Ильин, Б. А. Колачёв, И. С. Полькин. — Москва : ВИЛС-МАТИ, 2009. — 520 с. — Текст : непосредственный.

23. Коломенская, В. А. Анализ воздействия отходов производства на экосистему / В. А. Коломенская // Вестник науки. – 2024. – Т. 4, № 5(74). – С. 1986-1995.

24. Комбинированный метод переработки отработанного кислого травильного раствора производства изделий из титана / Н. А. Быковский, Е. А. Кантор, Н. С. Шулаев, В. С. Фанаков // Записки Горного института. – 2025. – Т. 272. – С. 51-58.

25. Константинова, М. В. Подготовка поверхности заготовок титановых сплавов для последующих технологических операций / М. В. Константинова, Е. А. Гусева, Л. В. Шведкова // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 2(18). – С. 119-123.

26. Кузин, Е. Н. Получение и применение комплексного титансодержащего коагулянта из кварц-лейкоксенового концентрата / Е. Н. Кузин // Записки Горного института. – 2024. – Т. 267. – С. 413-420.

27. Кузин, Е. Н. Получение комплексных титансодержащих коагулянтов из крупнотоннажных минеральных концентратов и их использование при очистке сточных вод / Е. Н. Кузин, А. Б. Фадеев // Известия Томского политехнического

университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335, № 4. – С. 34-42. – DOI 10.18799/24131830/2024/4/4599.

28. Кузин, Е. Н. Получение растворов комплексных коагулянтов на основе треххлористого титана / Е. Н. Кузин // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. – 2021. – № 4(97). – С. 86-99. – DOI 10.18698/1812-3368-2021-4-86-99.

29. М-02-1109-08. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра ICPE-9000 : аттестовано ФГБУ «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 10 сентября 2009 г. – Санкт-Петербург, 2009. – 23 с.

30. М-02-2406-13. Определение элементов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом : аттестовано ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 20 сентября 2013 г. – Санкт-Петербург, 2013. – 21 с.

31. Мальцева, Е. Ю. Эффективность различных коагулянтов на основе полиоксихлорида алюминия при подготовке питьевой воды в различные сезоны года / Е. Ю. Мальцева, Л. Н. Скрыпник // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 6. – С. 7-12.

32. Матвеева, В. А. Получение смешанного коагулянта из отходов обогащения железной руды / В. А. Матвеева, М. А. Чукаева, А. И. Семенова // Записки Горного института. – 2024. – Т. 267. – С. 433-443.

33. МВИ-15-142а-12. "Методика измерений массовое концентрации сульфатов в пробах питьевой и природных вод титрованием солью бария с индикатором ортаниловым К на основе тест-комплекта "Сульфаты" : аттестовано ФГБУ «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 22 августа 2012 г. – Санкт-Петербург, 2012. – 8 с.

34. МУ 2.1.674-97. Методические указания. Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промоторов : утверждён и введён в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации от

11 сентября 2000 г. : введён впервые : дата введения 1997-08-08 / разработан НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды РАМН, Центром госсанэпиднадзора в Воронежской области , НИИ гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Минздрава России , Научно-практическим центром государственной экспертизы Минздрава России. – Москва, 2000. – Текст : электронный.

35. Неорганическая химия : в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. – Т. 3 : Химия переходных элементов. Кн. 3 : учебник для студентов высших учебных заведений / А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. – Москва : Академия, 2007. – 400 с. – Текст : электронный.

36. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну ; перевод с румынского И. Б. Берсукера, Н. И. Беличука ; под редакцией В. И. Спицына, И. Д. Колли ; перевод Д. Г. Батыра, Х. Ш. Харитона. – Москва : Мир, 1972. – 871 с., 6 отд. л. табл. : ил. ; 22 см. – Текст : электронный.

37. Патент № 2289638 С1 Российская Федерация, МПК С23F 1/46. Способ регенерации отработанных травильных кислотных растворов, образующихся при обработке титановых сплавов : № 2005122756/02 : заявл. 18.07.2005 : опубл. 20.12.2006 / А. Н. Трубин, Г. И. Гиль ; заявитель ОАО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА".

38. Патент № 2596564 С1 Российская Федерация, МПК С23F 1/46, С23G 1/36. Способ регенерации отработанных кислых травильных растворов, образующихся при обработке изделий из титана : № 2015113659/02 : заявл. 13.04.2015 : опубл. 10.09.2016 / Н. А. Быковский, В. А. Низов, Н. Н. Фанакова ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уфимский государственный нефтяной технический университет".

39. Патент № 2808808 Российская Федерация, МПК С04В 28/04, Е01С 5/06. Сырьевая смесь для производства плит бетонных тротуарных. Заявка № 2023113521 : заявл. 25.05.2023 : опубл. 05.12.2023 / М. А. Пашкевич, В. А. Матвеева, Д. Н. Петров, **М. Е. Евдокимова** ; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего

образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 8 с.

40. Пашкевич, М. А. Формирование экологического ущерба при складировании сульфидсодержащих отходов обогащения полезных ископаемых / М. А. Пашкевич, А. В. Алексеенко, Р. Р. Нуреев // Записки Горного института. – 2023. – Т. 260. – С. 155-167. – DOI 10.31897/PMI.2023.32.

41. Пашкевич, М. А. Тонкодисперсные отходы титанового производства как добавка для изготовления строительных материалов / М. А. Пашкевич, **М. Е. Евдокимова** // Экология и промышленность России. – 2025. – Т. 29, №2 – С. 19-23. – DOI 10.18412/1816-0395-2025-2-19-23.

42. Пашкевич. М. А. Использование титанового шлама для получения коагулянта / М. А. Пашкевич, В. А. Матвеева, **М. Е. Евдокимова** // Обогащение руд. – 2026. – № 1. – С. 50 - 56. – DOI: 10.17580/or.2026.01.08.

43. Перельман, А. И. Геохимия : учебник для студентов геологических специальностей вузов / А. И. Перельман. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1989. – 528 с. : ил. – Текст : электронный.

44. Переработка отработанных травильных растворов, содержащих фторид титана, плавиковую и соляную кислоты / Н. А. Быковский, Р. Р. Даминев, Т. З. Забиров [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 6. – С. 7-12.

45. Петрова, Л. Г. Оценка состояния титанового рынка в условиях современной геополитической обстановки / Л. Г. Петрова, В. В. Лысак, Е. В. Малькова // Проблемы экспертизы в автомобильно-дорожной отрасли. – 2022. – № 4(5). – С. 18-30.

46. ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03. Методические рекомендации. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления : издание официальное : утвержден и введен в действие научно-техническим советом федерального бюджетного учреждения "Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия" от 1 августа 2014 г. № 6 : введен взамен ПНД Ф

12.1:2:2.2:2.3.2-03 (издание 2003 г.) : дата введения 2014-08-01 / разработан ООО «Научно-техническая фирма «Хромос». – Москва, 2014. – 13 с. – Текст : электронный.

47. ПНД Ф Т 14.1:2:4.10. Токсикологические методы контроля. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления : издание официальное : утвержден и введен в действие ФБУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия от 10 октября 2014 г. № 6 : введен впервые : дата введения 2014-10-10 / разработан ФГАОУ ВПО СФУ. – Москва, 2014. – 16 с. – Текст : электронный.

48. Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) : в 2 т. Ч. 1 / М. Е. Позин. – Ленинград : Химия, Ленингр. отд-ние, 1970. – 791 с. : черт. ; 22 см. – Текст : электронный.

49. Половина свердловских дорог не соответствует нормативам // РИА «Новый День» : официальный сайт. – 2024. – URL:<https://newdaynews.ru/ekaterinburg/834612.html> (дата обращения: 10.01.2025). – Текст: электронный.

50. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 8 июля 2010 г. № 238 «Методика исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды (с изменениями на 18 ноября 2021 года)». – 2010. – URL:<https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2072837/> (дата обращения 19.09.2025). – Текст : электронный.

51. Пыль электросталеплавильного производства как сырье для получения коагулянта / С. В. Свергузова, Ж. А. Сапронова, О. С. Зубкова [и др.] // Записки Горного института. – 2023. – Т. 260. – С. 279-288. – DOI 10.31897/PMI.2023.23.

52. РД 52.24.360-2022. Руководящий документ. Массовая концентрация фторидов в водах. Методика измерений потенциометрическим методом с

ионоселективным электродом : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росгидромета от 29 ноября 2022 г. № 743 : введен взамен РД 52.24.360-95 : дата введения 2008-05-20 / разработан ГУ «Гидрохимический институт». – Ростов-на-Дону : Росгидромет, 2022. – 24 с.

53. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология : учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению "Материаловедение и технология новых материалов", специальность "Химическая технология редких элементов и материалов на их основе" : в 3 книгах. Кн. 2 / С. С. Коровин, Д. В. Дробот, П. И. Федоров. – Москва : МИСИС, 1999. – 461 с. : ил., табл. – Текст : электронный.

54. Российская Федерация. Законы. Об отходах производства и потребления: Федеральный закон № 89 ФЗ : текст с изменениями и дополнениями на 23 мая 2026 года : [принят Государственной Думой 22 мая 1998 года : одобрен Советом Федерации 10 июня 1998 года]. – URL:[https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_19109/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109/) (дата обращения 19.06.2026). – Текст: электронный.

55. Российская Федерация. Законы. Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года : Распоряжение Правительства Российской Федерации от 25 января 2018 г. №84-р. – URL:<https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71767672/> (дата обращения 19.08.2025). – Текст: электронный.

56. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания : утвержден постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 г. No 2. – Москва. – 2021. – 469 с.

57. Свердловская область стала аутсайдером по качеству дорог // СМИ «Сигнал Урал» : официальный сайт. – 2025. – URL:<https://signalural.ru/news/8146> (дата обращения: 10.02.2026). –Текст: электронный.

58. Солнцева, Т. А. Анализ количества загрязнений в водных вытяжках отходов и продуктов их утилизации / Т. А. Солнцева, Т. П. Косулина // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 12. – С. 49-50.

59. Сравнение механизмов окисления титановых сплавов BT18У и BT20 / М. С. Калиенко, А. В. Волков, А. В. Желнина [и др.] // Уральская школа молодых металловедов : Сборник материалов XX Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов-молодых ученых, Екатеринбург, 03–07 февраля 2020 года / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Ключевой Центр превосходства «Материаловедение перспективных металлосодержащих материалов и технологий их обработки». – Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2020. – С. 562-565.

60. Тюкавкина, В. В. Аспекты использования нанодисперсных титаносиликатных добавок в составе цементной композиции / В. В. Тюкавкина, А. В. Цырятьева // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. – 2022. – Т. 1, № 2. – С. 75-82. – DOI 10.37614/2949-1185.2022.1.2.009.

61. Тюкавкина, В. В. Структура цементного камня, модифицированного нанодисперсной титаносодержащей добавкой / В. В. Тюкавкина, А. В. Цырятьева // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2019. – № 16. – С. 597-601. – DOI 10.31241/FNS.2019.16.122.

62. Федосеев, С. В. Анализ и классификация ресурсосберегающих технологий воспроизводства минерально-сырьевой базы титановой промышленности / С. В. Федосеев, Д. Саннерис, М. В. Точило // Записки Горного института. – 2016. – Т. 221. – С. 756-760.

63. Фтораммонийный способ переработки титановых шлаков / А. Н. Дмитриев, А. А. Смороков, А. С. Кантаев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – Т. 64, № 3. – С. 178-183. – DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-178-183.

64. Шашкова Ю.Е. Современные и перспективные направления применения титана и титановых сплавов / Ю.Е. Шашкова // Экспозиция Нефть Газ. – 2010. – № 4(69). – С. 30-32.

65. A review of recovery technologies of rare and rare earth metals from wastes generated in titanium and magnesium production / A. M. Toishybek, O. S. Baigenzhenov, M. D. Turan [et al.] // Комплексное использование минерального сырья. – 2023. – No. 4(327). – P. 64-73. – DOI 10.31643/2023/6445.41.

66. Afkhami, A. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution / A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, H. Bagheri // Desalination. – 2010. – Vol. 263, No. 1-3. – P. 240-248. – DOI 10.1016/j.desal.2010.06.065.

67. Allujami, H. M. WITHDRAWN: Nanomaterials characteristics and current utilization status in rigid pavements: Mechanical features and Sustainability. A review / H. M. Allujami, T. M. Jassam, R. A. Al-Mansob // Materials Today: Proceedings. – 2021. – DOI 10.1016/j.matpr.2021.04.077.

68. An Overview of Precious Metal Recovery from Steel Industry Slag: Recovery Strategy and Utilization / N. Shekhar Samanta, P. P. Das, S. Dhara, M. K. Purkait // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62, No. 23. – P. 9006-9031. – DOI 10.1021/acs.iecr.3c00604.

69. Baillon, F. Study of titanium (IV) speciation in sulphuric acid solutions by FT-Raman spectrometry / F. Baillon, E. Provost, W. Fürst // Journal of Molecular Liquids. – 2008. – T. 143. – №. 1. – С. 8-12. – DOI 10.1016/j.molliq.2008.04.010.

70. Balaton, V. T. Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massas de cerâmica vermelha / V. T. Balaton, P. S. Gonçalves, L. M. Ferrer // Cerâmica Industrial. – 2002. – Vol. 7, No. 6. – P. 42-45.

71. Behaviour of Mo(VI), Eu(III) and U(VI) in calcium-silicate-hydrate phases: Immobilisation and dynamic remobilisation under repository-relevant conditions / A. Haben, N. Bachmann, Ja. Ja. Langer, R. Kautenburger // Applied Geochemistry. – 2026. – Vol. 198. – P. 106684. – DOI 10.1016/j.apgeochem.2026.106684.

72. Bobrowicz, J. The influence of ilmenite mud waste on the hydration process of Portland cement / J. Bobrowicz, F. Chyliński // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – Vol. 126, No. 2. – P. 493-498. – DOI 10.1007/s10973-016-5598-0.
73. Bourikasj, K. Adsorption of molybdate monomers and polymers on Titania with a multisite approach / K. Bourikasj, T. Hiemstra, W. H. V. Riemsdijk // *Journal of Physical Chemistry B: Biophysical Chemistry, Biomaterials, Liquids, and Soft Matter*. – 2001. – Vol. 105, No. 12. – P. 2393-2403. – DOI 10.1021/jp002267q.
74. Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals / Q. Y. Chen, H. G. Shen, C. D. Hills [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – Vol. 147, No. 3. – P. 817-825. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2007.01.136.
75. Characterization of Fe-, Zn-and Cr-based inorganic pigments using galvanic solid waste / K. W. Milanez, C. T. Kniess, A. M. Bernardin [et al.] // *Cerâmica*. – 2005. – Vol. 51. – P. 107-110.
76. Characterization using thermomechanical and differential thermal analysis of the sinterization of Portland clinker doped with  $\text{CaF}_2$  / L. M. Flores-Velez, O. Dominguez, A. Torres-Castillo, R. Torres // *Materials Characterization*. – 2010. – Vol. 61, No. 4. – P. 459-466. – DOI 10.1016/j.matchar.2010.02.002.
77. Chyliński, F. Undissolved Ilmenite Mud from  $\text{TiO}_2$  Production—Waste or a Valuable Addition to Portland Cement Composites? / F. Chyliński, Ja. Bobrowicz, P. Łukowski // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, No. 16. – P. 3555. – DOI 10.3390/ma13163555.
78. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment / J. Galloux, L. Chekli, S. Phuntsho [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – Vol. 152. – P. 94-100. – DOI 10.1016/j.seppur.2015.08.009.
79. Comparison of the coagulation performance of tetravalent titanium and zirconium salts with alum / S. Hussain, J. van Leeuwen, C. W. Chow [et al.] // *Chemical*

Engineering Journal. – 2014. – Vol. 254. – P. 635-646. – DOI 10.1016/j.cej.2014.06.014.

80. Contamination of groundwater by potential harmful elements from gold mine tailings and the implications to human health: A case study in Welkom and Virginia, Free State Province, South Africa / G. Belle, A. Fossey, L. Esterhuizen, R. Moodley // Groundwater for Sustainable Development. – 2021. – Vol. 12. – P. 100507. – DOI 10.1016/j.gsd.2020.100507.

81. Conversion of recycled sludge waste into high value-added ceramics as engineering construction materials: Fabrication, characterization and performance evaluation / L. Yu, Y. Zhang, Zh. Zhang, J. Yang // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 475. – P. 146509. – DOI 10.1016/j.cej.2023.146509.

82. Copper release from waste rocks in an abandoned mine (NE, Brazil) and its impacts on ecosystem environmental quality / F. Perlatti, E. P. Martins, D. P. De Oliveira [et al.] // Chemosphere. – 2021. – Vol. 262. – P. 127843. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2020.127843.

83. Das, B. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries / B. Das, S. Prakash, P. S. R. Reddy, V. N. Misra // Resources, conservation and recycling. – 2007. – Vol. 50, No. 1. – P. 40-57. – DOI 10.1016/j.resconrec.2006.05.008.

84. Development of recycling system for sludge from the stainless steel nitric-hydrofluoric acid pickling process / M. Ito, M. Yoshioka, Y. Seino [et al.] // ISIJ international. – 1997. – Vol. 37, No. 4. – P. 391-398. – DOI 10.2355/isijinternational.37.391.

85. Effect of Fluoride Content in Synthetic Phosphogypsum on the Hydration Behavior and Mechanical Properties of Cemented Paste Backfill / B. Liu, Q. Zhang, D. Wang [et al.] // Applied Sciences (Switzerland). – 2025. – Vol. 15, No. 24. – P. 12939. – DOI 10.3390/app152412939.

86. Effect of phosphorus and fluorine on hydration process of tricalcium silicate and tricalcium aluminate / Ch. Guo, J. Zhu, W. Zhou [et al.] // Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition. – 2012. – Vol. 27, No. 2. – P. 333-336. – DOI 10.1007/s11595-012-0462-y.

87. Efficiency of Use of Galvanic Sludge in Cement Systems / S. Stepanov, N. Morozov, N. Morozova [et al.] // *Procedia Engineering : Underground Urbanisation as a Prerequisite for Sustainable Development*, St.Petersburg, 12–15 сентября 2016 года. Vol. 165. – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2016. – P. 1112-1117. – DOI 10.1016/j.proeng.2016.11.827.
88. Frascoli, F. Geochemistry, mineralogy and microbiology of molybdenum in mining-affected environments / F. Frascoli, K. A. Hudson-Edwards // *Minerals*. – 2018. – Vol. 8, No. 2. – P. 42. – DOI 10.3390/min8020042.
89. Gamma ray shielding properties of heavy-weight concrete containing Nano-TiO<sub>2</sub> / I. M. Nikbin, R. Mohebbi, S. Dezhampannah [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2019. – Vol. 162. – P. 157-167. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2019.05.008.
90. Geochemistry of molybdenum (Mo), vanadium (V), and tungsten (W) in Swedish rivers and headwater streams / S. Conrad, L. P. B. Hällström, S. Bauer, J. Ingri // *Applied Geochemistry*. – 2026. – Vol. 199. – P. 106708. – DOI 10.1016/j.apgeochem.2026.106708.
91. Goldberg, S. Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils / S. Goldberg, H. S. Forster, C. L. Godfrey // *Soil Science Society of America Journal*. – 1996. – Vol. 60. – №. 2. – C. 425-432.
92. Gopala Krishna Sastry, K. V. S. Influence of nano TiO<sub>2</sub> on strength and durability properties of geopolymer concrete / K. V. S. Gopala Krishna Sastry, P. Sahitya, A. Ravitheja // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 45. – P. 1017-1025. – DOI 10.1016/j.matpr.2020.03.139.
93. Highly efficient recovery and purification of scandium from the waste sulfuric acid solution from titanium dioxide production by solvent extraction / Y. Chen, S. Ma, S. Ning [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9, No. 5. – P. 106226. – DOI 10.1016/j.jece.2021.106226.
94. Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>: Initial steps in the production of TiO<sub>2</sub> / T. H. Wang, A. M. Navarrete-López, S. Li [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A (Dynamics*,

Kinetics, Environmental Chemistry, Spectroscopy, Structure, Theory). – 2010. – Vol. 114, No. 28. – P. 7561-7570. – DOI 10.1021/jp102020h.

95. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review / Q. Y. Chen, M. Tyrer, C. D. Hills [et al.] // Waste management. – 2009. – Vol. 29, No. 1. – P. 390-403. – DOI 10.1016/j.wasman.2008.01.019.

96. Immobilization of molybdenum by alternative cementitious binders and synthetic C-S-H: An experimental and numerical study / L. Diaz Caselles, C. Roos, Ju. Hot [et al.] // Science of the Total Environment. – 2021. – Vol. 789. – P. 148069. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2021.148069.

97. Immobilization of thallium and fluoride in lithium slag using low-cost cement-based stabilization systems / Y. Alhijawi, Q. Jinyi, C. Wang [et al.] // Chemosphere. – 2026. – Vol. 405. – P. 144947. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2026.144947.

98. Impact of co-processing sewage sludge on cement kiln NO<sub>x</sub> emissions reduction / Yu. Gu, H. Cao, W. Liu [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 9, No. 4. – P. 105511. – DOI 10.1016/j.jece.2021.105511.

99. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn / N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino [et al.] // Cement and concrete research. – 2011. – Vol. 41, No. 11. – P. 1177-1184. – DOI 10.1016/j.cemconres.2011.07.006.

100. Investigation on preparation of pyrite tailings-based mineral admixture with photocatalytic activity / G. Zhang, Y. Yan, Z. Hu, B. Xiao // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 138. – P. 26-34. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.01.134.

101. Kicińska, A. Ecological risk associated with agricultural production in soils contaminated by the activities of the metal ore mining and processing industry - example from southern Poland / A. Kicińska, Ju. Wikar // Soil & Tillage Research. – 2021. – Vol. 205. – P. 104817. – DOI 10.1016/j.still.2020.104817.

102. Kostura, B. Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions / B. Kostura, H. Kulveitová, J. Leško // *Water Research*. – 2005. – Vol. 39, No. 9. – P. 1795-1802. – DOI 10.1016/j.watres.2005.03.010.

103. Kumaar, C. M. Effect of Titanium di-oxide in Pervious Concrete / C. M. Kumaar, U. K. M. V. Raj, D. Mahadevan // *International Journal of ChemTech Research*. – 2015. – Vol. 8, No. 8. – P. 183-187.

104. Lin, C. K. An NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and C3S / C. K. Lin, J. N. Chen, C. C. Lin // *Journal of hazardous materials*. – 1997. – Vol. 56, No. 1-2. – P. 21-34. – DOI 10.1016/S0304-3894(97)00032-0.

105. Lin, W. T. Characterization and permeability of cement-based materials containing calcium fluoride sludge / W. T. Lin // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 196. – P. 564-573. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.126.

106. Liu, P., Tan D., Ding W. A study on leaching heavy metals from stainless steel pickling sludge / P. Liu, D. Tan, W. Ding // *Nonferrous Metal Materials and Engineering*. – 2017. – Vol. 38. – P. 149-153. – DOI 10.13258/j.cnki.nmme.2017.03.005.

107. Lobato, N. C. C. Management of solid wastes from steelmaking and galvanizing processes: A brief review / N. C. C. Lobato, E. A. Villegas, M. B. Mansur // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2015. – Vol. 102. – P. 49-57. – DOI 10.1016/j.resconrec.2015.05.025.

108. Lopez-Delgado, A. Sorption of heavy metals on blast furnace sludge / A. Lopez-Delgado, C. Perez, F. A. Lopez // *Water Research*. – 1998. – Vol. 32, No. 4. – P. 989-996.

109. Macphee, D. E. Immobilization Science of Cement Systems / D. E. Macphee, F. P. Glasser // *MRS Bulletin*. – 1993. – Vol. 18, No. 3. – P. 66-71. – DOI 10.1557/s0883769400043931.

110. Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement / S. Kumar, R. Kumar, A.

Bandopadhyay [et al.] // Cement and Concrete Composites. – 2008. – Vol. 30, No. 8. – P. 679-685. – DOI 10.1016/j.cemconcomp.2008.05.005.

111. Molybdenum contamination dispersion from mining site to a reservoir / Zh. Song, G. Song, W. Tang [et al.] // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2021. – Vol. 208. – P. 111631. – DOI 10.1016/j.ecoenv.2020.111631.

112. Natural fluorapatite as a raw material for Portland clinker / S. Boughanmi, I. Labidi, A. Megriche [et al.] // Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 105. – P. 72-80. – DOI 10.1016/j.cemconres.2018.01.006.

113. Nazari, A. The effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete / A. Nazari, S. Riahi // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – Vol. 528, No. 2. – P. 756-763. – DOI 10.1016/j.msea.2010.09.074.

114. Nyzhnyk, T. High efficiency titanium coagulants for water treatment / T. Nyzhnyk // Technology transfer: fundamental principles and innovative technical solutions. – 2017. – P. 54-56.

115. Okour, Y. Characterisation of titanium tetrachloride and titanium sulfate flocculation in wastewater treatment / Y. Okour, H. K. Shon, I. El Saliby // Water Science and Technology. – 2009. – Vol. 59, No. 12. – P. 2463-2473. – DOI 10.2166/wst.2009.254.

116. Omotoso, O. E. Hexavalent chromium in tricalcium silicate: Part II Effects of CrVI on the hydration of tricalcium silicate / O. E. Omotoso, D. G. Ivey, R. Mikula // Journal of Materials Science. – 1998. – Vol. 33, No. 2. – P. 515-522. – DOI 10.1023/A:1004356805022.

117. Park, C. K. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials / C. K. Park // Cement and Concrete Research. – 2000. – Vol. 30, No. 3. – P. 429-435.

118. Parks, G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems / G. A. Parks // Chemical Reviews. – 1965. – Vol. 65, No. 2. – P. 177-198. – DOI 10.1021/cr60234a002.

119. Perovskiy, I. A. The Effect of Sitinakite Crystallinity Degree and Textural Characteristics on Its Sorption Properties / I. A. Perovskiy // Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. – 2020. – No. 6/II. – P. 175-181. – DOI 10.1007/978-3-030-00925-0\_27.

120. Potential of titanium coagulants for water and wastewater treatment: Current status and future perspectives / Y. Gan, J. Li, L. Zhang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 406. – P. 126837. – DOI 10.1016/j.cej.2020.126837.

121. Preparing cuspidine glass-ceramics from iron-removed stainless steel pickling sludge / G. Li, J. Wang, J. Chen [et al.] // 11th international symposium on high-temperature metallurgical processing. – Cham : Springer International Publishing, 2020. – P. 953-961.

122. Processing of titanium production sludge with the extraction of titanium dioxide / A. A. Ul'tarakova, A. M. Yessengaziyev, E. I. Kuldeyev [et al.] // Metalurgiya. – 2021. – Vol. 60, No. 3-4. – P. 411-414.

123. Processing of Titanium-Magnesium Production Waste / Z. Karshyga, A. Ul'tarakova, N. Lokhova [et al.] // Journal of Ecological Engineering. – 2022. – Vol. 23, No. 7. – P. 215-225. – DOI 10.12911/22998993/150004.

124. Production of rutile TiO<sub>2</sub> pigment from titanium slag obtained by hydrochloric acid leaching of vanadium-bearing titanomagnetite / L. Zhao, Y. Liu, L. Wang [et al.] // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53, No. 1. – P. 70-77. – DOI 10.1021/ie4030598.

125. Recovery of iron, chromium, and nickel from pickling sludge using smelting reduction / Z. Tang, X. Ding, X. Yan [et al.] // Metals. – 2018. – Vol. 8, No. 11. – P. 936.

126. Recycling ground granulated blast furnace slag as cold bonded artificial aggregate partially used in self-compacting concrete / M. Gesoğlu, E. Güneyisi, S. F. Mahmood [et al.] // Journal of hazardous materials. – 2012. – Vol. 235. – P. 352-358. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2012.08.013.

127. Rossetti, V. A. Inertization of toxic metals in cement matrices: effects on hydration, setting and hardening / V. A. Rossetti, F. Medici // *Cement and Concrete Research*. – 1995. – Vol. 25, No. 6. – P. 1147-1152.

128. Shi, C. H. Recovery of nickel, iron and chromium from stainless steel pickling sludge by water leaching—step precipitation / C. H. Shi, S. Zhou, X. M. Zou // *Hydrometall. China*. – 2022. – P. 419-426.

129. Shifting reaction path for levulinic acid aqueous-phase hydrogenation by Pt-TiO<sub>2</sub> metal-support interaction / F. Meng, X. Yang, Sh. Zhao [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2023. – Vol. 324. – P. 122236. – DOI 10.1016/j.apcatb.2022.122236.

130. Simultaneous chelated heavy metals removal and sludge recovery through titanium coagulation: From waste to resource / Zh. Yang, H. Zhou, X. Zhang [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2024. – Vol. 912. – P. 168821. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2023.168821.

131. Solmaz, A. Green industry work: production of FeCl<sub>3</sub> from iron and steel industry waste (mill scale) and its use in wastewater treatment / A. Solmaz, Ö. S. Bölükbaşı, Z. A. Sari // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2024. – Vol. 31, No. 13. – P. 19795-19814. – DOI 10.1007/s11356-024-32451-6.

132. Status of research on the resource utilization of stainless steel pickling sludge in China: A review / C. Shi, Y. Zhang, S. Zhou [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2023. – Vol. 30, No. 39. – P. 90223-90242. – DOI 10.19289/j.1004-227x.2020.13.014.

133. Status of research on the resource utilization of stainless steel pickling sludge in China: a review / Ch. Shi, Yu. Zhang, Sh. Zhou [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2023. – Vol. 30, No. 39. – P. 90223-90242. – DOI 10.1007/s11356-023-26602-4.

134. Studies on the formation and hydration of tricalcium silicate doped with CaF<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> / Y. Da, T. He, Ch. Shi [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 266. – P. 121128. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2020.121128.

135. Takeno, N. Atlas of Eh-pH diagrams / N. Takeno // Geological survey of Japan open file report Vol. – 2005. – Vol. 419, No. 102. – P. 285.
136. Thomas, M. Efficiency of titanium salts as alternative coagulants in water and wastewater treatment: Short review / M. Thomas, J. Bąk, J. Królikowska // Desalination and Water Treatment. – 2020. – Vol. 208. – P. 261-272. – DOI 10.5004/dwt.2020.26689.
137. Thomas, M. Removing Phenols from Post-Processing Wastewater Originating from Underground Coal Gasification Using Coagulation-Flocculation and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Process / M. Thomas, D. Zdebik, E. Niewiara // Polish Journal of Environmental Studies. – 2018. – Vol. 27, No. 6. – P. 2757-2763. – DOI 10.15244/pjoes/81270.
138. Titanium Coagulation Simplified Removal Procedure and Alleviated Membrane Fouling in Treatment of Antimony-Containing Wastewater / B. Wu, J. Li, Y. Gan [et al.] // ACS ES&T Engineering. – 2021. – Vol. 1, No. 7. – P. 1094-1103. – DOI 10.1021/acsestengg.1c00074.
139. Tozsın, G. Utilization of Steel Slag as a Soil Amendment and Mineral Fertilizer in Agriculture: A Review / G. Tozsın, T. Öztaş // Tarım Bilimleri Dergisi. – 2023. – DOI 10.15832/ankutbd.1197239.
140. Uptake and retention of molybdenum in cementitious systems / S. Lange, M. Klinkenberg, J. Barthel [et al.] // Applied geochemistry. – 2020. – Vol. 119. – P. 104630. – DOI 10.1016/j.apgeochem.2020.104630.
141. Wang, D. Clarifying and quantifying the immobilization capacity of cement pastes on heavy metals / D. Wang, Q. Wang // Cement and Concrete Research. – 2022. – Vol. 161. – P. 106945. – DOI 10.1016/j.cemconres.2022.106945.
142. Wang, H. Ya. Preparation of Low-Carbon and Low-Sulfur Fe-Cr-Ni-Si Alloy by Using CaSO<sub>4</sub>-Containing Stainless Steel Pickling Sludge / H. Ya. Wang, G. H. Zhang, K. Ch. Chou // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. – 2020. – Vol. 51, No. 5. – P. 2057-2067. – DOI 10.1007/s11663-020-01922-9.

143. Wu, Y. F. A study of titanium sulfate flocculation for water treatment / Y. F. Wu, W. Liu, N. Y. Gao, T. Tao, // *Water research*. – 2011. – Vol. 45, No. 12. – P. 3704-3711. – DOI 10.1016/j.watres.2011.04.023.
144. Xia, X. Biogeochemistry of Iron Enrichment in Groundwater: An Indicator of Environmental Pollution and Its Management / X. Xia, Ya. Teng, Yu. Zhai // *Sustainability*. – 2022. – Vol. 14, No. 12. – P. 7059. – DOI 10.3390/su14127059.
145. Xu, N. A Review of Molybdenum Adsorption in Soils/Bed Sediments: Speciation, Mechanism, and Model Applications / X. Nan, W. Braida, C. Christodoulatos, J. Chen // *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. – 2013. – Vol. 22, No. 8. – P. 912-929. – DOI 10.1080/15320383.2013.770438.
146. Zhang, M. H. Life-cycle performance of nano-pavement concrete / M. H. Zhang // *School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology*. – 2007.
147. Zhang, M. H. Strength and drying shrinkage of pavement concrete with nano-particles / M. H. Zhang, H. G. Wang // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 662. – P. 182-185. – DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.662.182.
148. Zhu, M. Preparation and properties of ceramsite from stainless steel pickling sludge and clay / M. Zhu, H. Bai, D. Liu // *Journal of Wuhan University of Science and Technology*. – 2016. – Vol. 39. – P. 185-189.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А****Акт о внедрении результатов****Утверждаю**Генеральный директор  
ООО «Компания ГрандПроект»  
Горюнова Татьяна Валерьевна

Дата «20» апреля 2026 г.

**АКТ****о внедрении (использовании) результатов**  
**кандидатской диссертации**  
**Евдокимовой Марии Евгеньевны**  
**по научной специальности 1.6.21. Геоэкология**

Комиссия (НТС, рабочая, специальная) в составе:

Председатель: Виноградова Анна Анатольевна;

Члены комиссии: Есионова Н.А., Шматова А.К.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Утилизация титаносодержащих отходов с получением коагулянтов и строительных материалов», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы в деятельности ООО «ТЭК» при разработке объекта по утилизации отходов, расположенного в Ленинградской области, Ломоносовский район, МО Ропшинское сельское поселение, у д. Глядино в виде:

- экспериментальных данных по исследованию титанового шлама в качестве сырья для получения титаносодержащих коагулянтов для очистки сточных вод;
- экспериментальных данных по определению оптимальных доз внесения титаносодержащего коагулянта для снижения показателей цветности и мутности очищаемых вод.

Решение о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации утверждено протоколом №16/04 от 16.04.2026 г. Дата начала внедрения 20.11.2025 г.

Использование указанных результатов позволяет:

Снизить техногенную нагрузку на окружающую среду от объектов хранения отходов путем внедрения комплекса технических решений, направленных на утилизацию ранее накопленных и вновь образующихся отходов, за счет использования их в качестве сырья для производства коагулянта.

**Председатель комиссии**

А.А. Виноградова

**Члены комиссии:**

Должность

Должность


Н.А. Есионова

А.К. Шматова

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**  
**Патент на изобретение**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2808808**

**СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЛИТ  
БЕТОННЫХ ТРОТУАРНЫХ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
"Санкт-Петербургский горный университет  
императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Пашкевич Мария Анатольевна (RU), Матвеева  
Вера Анатольевна (RU), Петров Дмитрий Николаевич  
(RU), Евдокимова Мария Евгеньевна (RU)*

Заявка № 2023113521

Приоритет изобретения 25 мая 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 05 декабря 2023 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 25 мая 2043 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Zubov