

На правах рукописи

Евдокимова Мария Евгеньевна



**УТИЛИЗАЦИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ
С ПОЛУЧЕНИЕМ КОАГУЛЯНТОВ И СТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 1.6.21. Геоэкология

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2026

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Пашкевич Мария Анатольевна

Официальные оппоненты:

Кузин Евгений Николаевич

доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра промышленной экологии, заведующий кафедрой;

Строкова Валерия Валерьевна

доктор технических наук, профессор Российской академии наук, член-корреспондент Российской академии архитектуры и строительных наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», кафедра материаловедения и технологии материалов, заведующий кафедрой.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Защита диссертации состоится **16 сентября 2026 г. в 11:15** на заседании диссертационного совета ГУ.7 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1163.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 16 июля 2026 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



АФАНАСЬЕВ
Павел Игоревич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 титаносодержащих 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 титаносодержащих 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 поллютанты, 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).

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

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 титаносодержащих 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, 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 (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение.

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».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ проблемы образования и накопления отходов производства и потребления, в частности отходов титанового производства. Описаны особенности образования титанового шлама и аспекты негативного влияния отходов на водные объекты. Проведен аналитический обзор российской и зарубежной научной и технической литературы. Исходя из результатов проведенного анализа, в конце первой главы были обоснованы направления научных исследований.

Во второй главе представлены экспериментальные лабораторные исследования, направленные на утилизацию титановых шламов с получением коагулянтов. Рассмотрены параметры, влияющие на процесс извлечения титана из отходов (вид и концентрация кислоты, температурные условия реакции, время контакта шлама с кислотой). Описан механизм действия коагулянтов и эффективность их применения для очистки сточных вод.

Третья глава посвящена разработке метода использования титанового шлама в строительной промышленности. Представлены исследования бетона, содержащего в себе ТШ в различных количествах. Выявлены технические решения, позволяющие получить бетоны с лучшими механическими характеристиками по сравнению с классической рецептурой. Изучена степень иммобилизации поллютантов с высокой степенью миграции в бетоне.

В заключении отражены выводы и рекомендации по результатам исследования.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

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.

Большинство крупнейших в мире компаний-производителей титана, имеющих полный технологический цикл, ежегодно наращивают производственные мощности, что сопровождается ростом объемов образования отходов, воздействующих на компоненты природной среды.

Значительную нагрузку оказывают отходы, формирующиеся на этапе кислотного травления титановых изделий в смеси кислот. Отработанный кислый травильный раствор (далее – ОКТР) нейтрализуется щелочью – водной суспензией гидроксида кальция ($Ca(OH)_2$). В результате этой операции образуется пульпообразный отход – титановый шлам. Так, на одном из крупнейших титановых производств ежегодное образование твердых отходов в виде ТШ составляет более 6 тыс. т. Хранение отхода осуществляется посредством его размещения наливным методом в открытом шламонакопителе. Поскольку отходы представляют собой твердые частицы, взвешенные в толще воды, со временем происходит их осаждение вблизи места налива, а воды отводятся по водосбросному каналу в ближайший водоем – правый приток р. Тагил р. Березовку. Так функционирование шламонакопителя сопровождается сбросом сточных вод в объеме 22 тыс. м³/год.

В контрольном створе р. Березовки в летний период фиксируются повышенные концентрации фторид-ионов и титана, а в водах наблюдательных скважин – железа.

В целях изучения влияния отхода на водные объекты были проведены комплексные лабораторные исследования на базе научного центра «Оценка техногенной трансформации экосистем». Проведённые исследования заключались в изучении потенциального негативного воздействия, возникающего в результате хранения титанового шлама.

Длительное хранение титанового шлама на открытых территориях приводит к миграции главным образом молибдена из-за меняющихся внешних условий среды: кислотно-щелочного показателя (рН) и окислительно-восстановительного потенциала (Еh).

Согласно технологическому процессу, смешение ОКТР с $Ca(OH)_2$ корректирует рН сбрасываемых пульпообразных отходов до значений 8-10 ед.рН, что приводит к выпадению в осадок макрокомпонентов ОКТР, представленных титаном и фтором. Тем не менее в травильном растворе содержатся микрокомпоненты, которые в окислительных условиях и реакции среды от нейтральной до щелочной могут существовать в виде водорастворимых подвижных ионов. Например, молибден, содержание которого в отходе находится на уровне 0,005 масс.%, в таких условиях существует в виде подвижного молибдат-иона (MoO_4^{2-}). Проведённый анализ водорастворимых форм ТШ выявил высокую миграционную способность молибдена, что приводит к ежегодному его выносу с водами в количестве 24 кг.

Присутствие железа в подземных водах объясняется изменением окислительных условий: с увеличением глубины складирования шламов обстановка меняется с окислительной на переходную восстановительную или восстановительную. Согласно измененным условиям, железо восстанавливается до Fe^{2+} и $FeOH^+$, чем и обуславливается его присутствие в подземных водах. В тех же условиях молибден будет существовать в виде иона MoO_4^{2-} , и, следовательно, велика вероятность присутствия молибдена в подземных водах наблюдательных скважин.

В существующей системе мониторинга за состоянием водных объектов отсутствует молибден, однако проведенные эксперименты подтвердили его существование в виде водорастворимых подвижных ионов. Таким образом, для получения полной информации о воздействии шламонакопителя на водные объекты рекомендуется в программу производственного экологического мониторинга включить контроль концентрации молибдена в поверхностных и подземных водах.

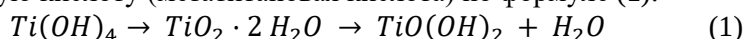
2. Утилизацию титанового шлама с получением титансодержащих коагулянтов следует проводить с помощью кислотного разложения соляной и серной кислотами с соотношением твердой и жидкой фазы (Т:Ж) равным 1:3,5 при температуре от 20°C до 40°C со временем контакта от 1 до 2 часов.

Проведённые исследования показали, что титановый шлам потенциально может служить сырьем для производства титансодержащих коагулянтов, особенно на фоне истощения сырьевой базы для производства классических коагулянтов на основе железа и алюминия. Не менее важным аспектом является тот факт, что титановые коагулянты по своей эффективности существенно превосходят традиционные алюминий- и железосодержащие реагенты в процессах очистки сточных вод сложного состава (пищевая, нефтехимическая, электрохимическая и др. промышленности). Кислые соли титана возможно получить путем выщелачивания титанового шлама различными кислотами.

Процент извлечения титана из отходов выщелачиванием зависит от следующих параметров: соотношение Т:Ж, вид и концентрация кислоты, температурные условия реакции и время контакта шлама с кислотой.

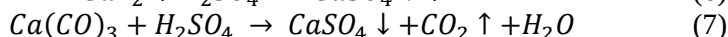
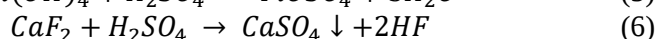
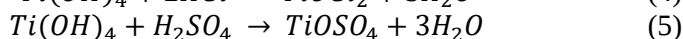
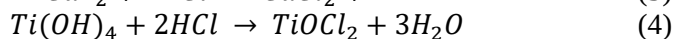
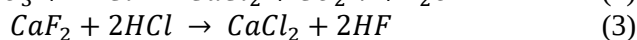
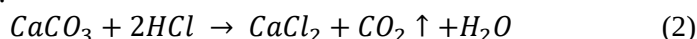
Титановый шлам содержит 13 масс.% титана, который потенциально может быть извлечен в виде водных растворов оксихлоридов и оксисульфатов титана. Следует принять во внимание тот факт, что образующаяся на этапе нейтрализации ОКТР фаза, которой представлен титан, – гидроксид титана (IV) – $Ti(OH)_4$. Гидроксид титана (IV) представлен в виде α -титановой кислоты (ортотитановая кислота) – студнеобразного белого осадка амфотерного характера,

который при длительном хранении ступенчато превращается в β -титановую кислоту (метатитановая кислота) по формуле (1):



Отходы размещаются в шламонакопителе, поэтому соединения титана подвержены длительному старению и, вероятно, находятся в состоянии равновесия между фазами титановых кислот и TiO_2 . Ортитановая кислота является более реакционноспособной и реагирует с неорганическими кислотами, в то время как метатитановая кислота и диоксид титана более инертные и растворяются только в плавиковой кислоте и при нагревании в серной.

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 (2-4) и с серной – по (5-7):



Процессу разложения с помощью соляной кислоты предшествует обработка шлама слабым раствором HCl (1%) с последующей промывкой осадка. Это объясняется присутствием большого количества реакционноспособного карбоната кальция в составе шлама, что препятствует извлечению титана и увеличивает расход кислоты на выщелачивание. Расход 1% HCl подбирался опытным путем и составляет 25,5 см³/г.

Расчетные расходы соляной и серной кислот для выщелачивания: 20% HCl – 3,5 см³/г, 30% HCl – 2,3 см³/г, 30% H_2SO_4 – 3,0 см³/г, 40% H_2SO_4 – 2,1 см³/г, 50% H_2SO_4 – 1,6 см³/г.

Экспериментальным путем подобрано соотношение Т:Ж фаз, при котором происходит свободное перемешивание контактирующих фаз (300 об/мин), равное 1:3,5. Таким образом, фактический расход соляной и серной кислот вне зависимости от концентрации кислоты для всех серий экспериментов составляет 3,5 см³ на 1 г ТШ.

Результаты исследования влияния параметров выщелачивания на процент извлечения титана из титанового шлама представлены на рисунках 1 и 2. Применение HCl с концентрациями 20% и 30% позволяет извлечь 31-34% титана в течение 2-4 часов. Использование серной кислоты в концентрации 40% позволяет добиться процента извлечения титана, равной 62-65%, за время реакции, равное 1-2 часа. Максимальные показатели извлечения титана (75%) достигаются за 1 час при нагреве реакционной смеси (40% H_2SO_4) до 40°C, в то время как для соляной кислоты показатель извлечения титана не зависит от температуры. Дальнейшее увеличение температуры приводит к повторному осаждению титана из раствора.

В результате кислотного выщелачивания были получены два концентрированных раствора титановых коагулянтов в виде оксихлоридов ($TiOCl_2$) и оксисульфатов ($TiOSO_4$) титана. Концентрация титана, других элементов, перешедших в раствор, и условия получения раствора коагулянта представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Концентрация химических элементов в растворах коагулянта

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

Коагуляционные свойства полученных растворов тестировались по ГОСТ Р 51642 «Коагулянты для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Общие требования и метод определения эффективности». Для изучения использовались модельные растворы мутности

(по формазину с концентрацией 8,62 единиц мутности по формазину (далее – ЕМФ)) и цветности (раствор гумата калия с концентрацией 50°). Водородный показатель процесса поддерживался на уровне 7 ед.рН. Результаты экспериментов приведены на рисунках 3 и 4.

Снижение мутности до нормативных значений происходит при минимальных дозах безводного коагулянта (по TiO_2) равных 3 мг/дм³ для К-хлорид и 6 мг/дм³ для К-сульфат. Минимальные дозы безводных коагулянтов (по TiO_2) для снижения цветности до нормативных значений составляют 4,6 мг/дм³ для К-хлорид и 5 мг/дм³ для К-сульфата.

Оптимальные диапазоны рН для снижения мутности и цветности представлены на рисунках 5 и 6. При поддержании рН обрабатываемой воды в диапазоне 4-8 ед.рН достигается снижение мутности и цветности до нормативных значений, что соответствует данным, представленным в научной литературе.

Применение коагулянта не должно способствовать вторичному загрязнению обрабатываемой воды, поэтому требуется оценить уровень остаточных концентраций элементов, входящих в состав коагулянтов (таблица 2). Для всех видов коагулянтов по растворам мутности и цветности превышений ПДК_{р.х.} по содержанию всех рассматриваемых элементов не наблюдалось.

Исчисление в стоимостной форме размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды при размещении 1 тонны ТШ составляет 125 тыс. руб, а плата за размещение ТШ равна примерно 109 тыс.руб. С другой стороны, себестоимость производства 1 тонны титансодержащего коагулянта выщелачиванием соляной кислотой равно 3,5 тыс. руб., серной кислотой – 3,7 тыс. руб, что значительно ниже ущерба, нанесенного почвам при размещении отхода и ежегодной платы за размещение ТШ.

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.

Цемент – распространенное вяжущее вещество, являющееся одним из основных строительных материалов. При взаимодействии с водой и другими жидкостями происходит образование геля гидросиликатов кальция (C-S-H), который обладает развитой удельной поверхностью и несбалансированным поверхностным зарядом, что позволяет адсорбировать подвижные поллютанты. Так, в первые дни затворения цемента водой щелочность раствора становится высокой, и Cr (VI) осаждается в виде $Cr(OH)_3$, который постепенно вступает в реакцию с алюминатными фазами, замещая атомы алюминия. Механизм удержания молибдена заключается в совместном протекании 2 процессов: сорбции на поверхности C-S-H и образования $CaMoO_4$. Основным способом иммобилизации фторид-ионов на ранних стадиях затвердевания является образование фторида кальция при наличии свободных Ca^{2+} . А на более поздних сроках удержание CaF_2 происходит за счет удержания в плотной структуре продуктов гидратации. Таким образом, добавление отхода к цементу способствует иммобилизации поллютантов в структуре цементного камня, чем снижает негативное воздействие отхода на компоненты природной среды.

В составе ТШ активно переходят в водорастворимые формы молибден, хром и фторид-ион, которые можно перевести в водонерастворимые формы путем смешивания 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.

Для проведения экспериментальных исследований были разработаны шесть составов бетона с различным содержанием (5-50%) ТШ. Причем добавление отхода снижает расход цемента в указанных процентных соотношениях (таблица 3).

Образцы для испытаний имеют вид кубов и цилиндров. Цилиндрические образцы имеют длину в 2 раза больше диаметра. Кубические образцы имеют длину стороны 0,1 м.

Анализируя результаты прочностных испытаний, можно сделать вывод, что с увеличением содержания осадка нейтрализации ОКТР прочность на сжатие сначала возрастает, а затем стремительно

уменьшается. Разработанные и исследованные образцы бетона с добавлением отхода позволили выявить 2 состава, где прочностные характеристики были выше, чем у бетона без добавления отхода. Образцы с добавлением 5 (далее – С1.05) и 10% (далее – С2.10) 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.

Разработанные составы бетона могут быть использованы для изготовления плит бетонных тротуарных, поскольку их прочностные характеристики удовлетворяют требованиям по прочности для плит групп А и Б.

Строительные материалы с отходами не должны ухудшать экологическую обстановку в месте использования. Миграция веществ в окружающую среду в результате эксплуатационно-климатических воздействий не должна превышать допустимые гигиенические параметры.

Исследование миграции химических веществ из строительных материалов с добавлением ТШ проводилось для определения меры иммобилизации поллютантов. Содержание элементов в образцах бетона приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Содержание хрома, молибдена и фтора в бетоне

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.

Образцы бетона помещались в ДВ и ААБ при соотношении Т:Ж, равном 1:3. Исследования состава вытяжек проводилось на 1 и 10 сутки выдержки материала при температуре 20°C. Результаты анализов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Степень иммобилизации хрома и молибдена в бетонах

Образец	Удельное значение миграции (ДВ), мг/кг			
	1 сут.	10 сут.	1 сут.	10 сут.
	Cr		Mo	
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

Таким образом, содержание фторид-ионов в водных и ацетатно-аммонийных вытяжках составляет менее $1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (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%.

Полученные данные позволяют 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.

Эколого-экономическая эффективность объясняется тем, что себестоимость производства 1 тонны продукции находится в пределах 1,6-1,9 тыс. руб, а окупаемость предлагаемого технического решения составляет 0,4-0,5 года.

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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. **Евдокимова, М. Е.** Использование осадка нейтрализации отработанных кислых травильных растворов титана в качестве компонента строительной смеси / **М. Е. Евдокимова, М. А. Паш-**

кевич // Управление техносферой. – 2023. – Т. 6, № 2. – С. 222-233. – DOI 10.34828/UdSU.2023.97.94.008.

2. **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.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus:

3. 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.

4. 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.

Публикации в прочих изданиях:

5. **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.

Патенты/свидетельства на объекты интеллектуальной собственности:

6. Патент № 2808808 Российская Федерация, МПК C04B 28/04, E01C 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.

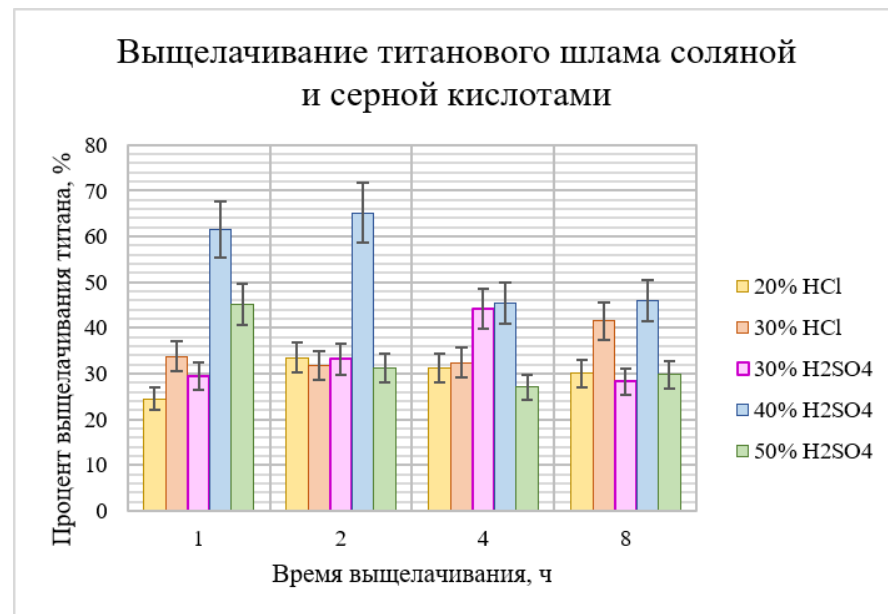


Рисунок 1 – Процент выщелачивания титана из титанового шлама разными кислотами

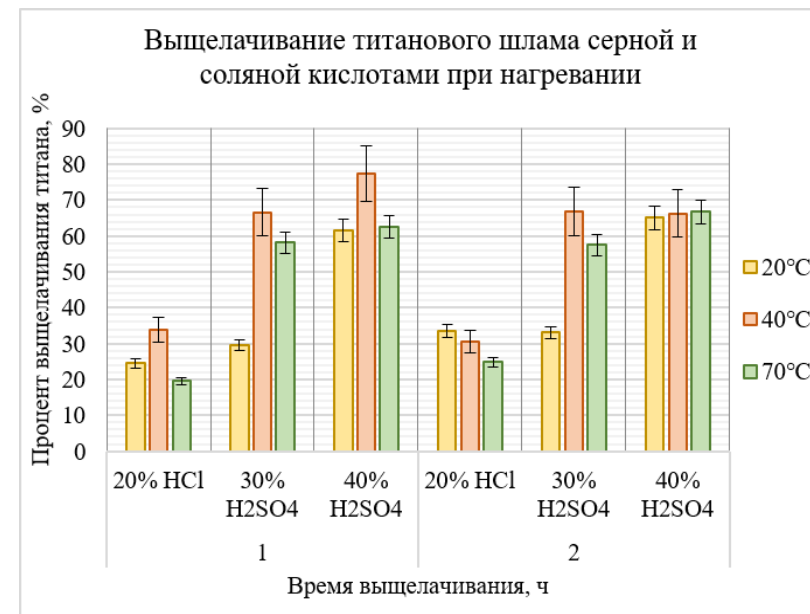


Рисунок 2 – Процент выщелачивания титана из титанового шлама разными кислотами при нагревании

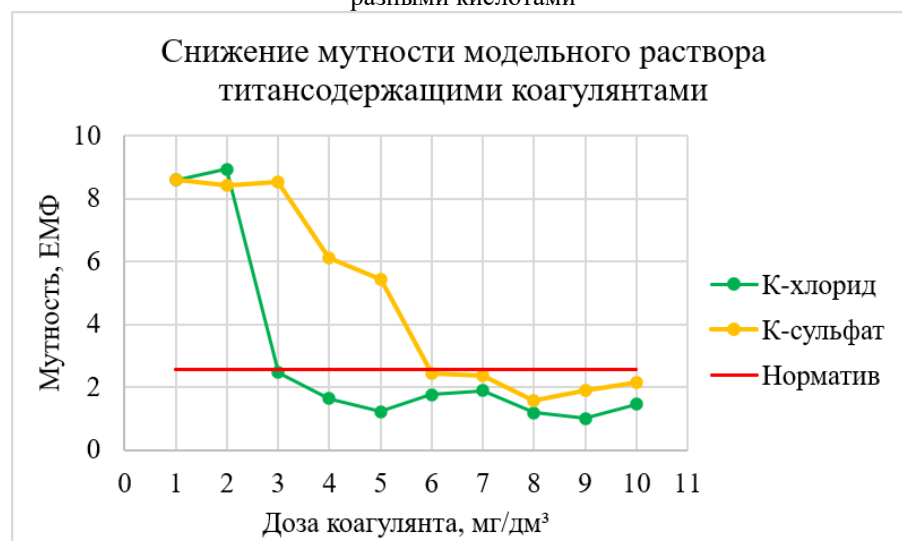


Рисунок 3 – Снижение мутности модельного раствора титансодержащими коагулянтами

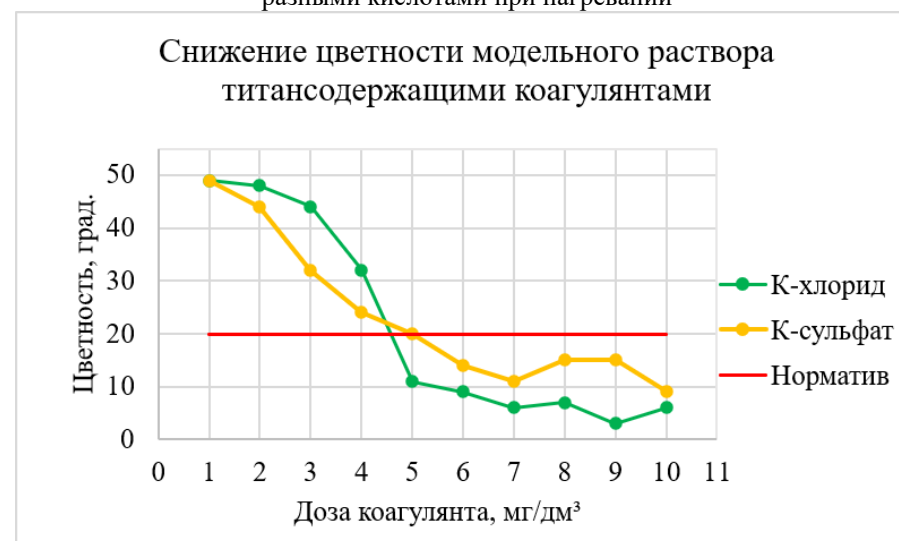


Рисунок 4 – Снижение цветности модельного раствора титансодержащими коагулянтами

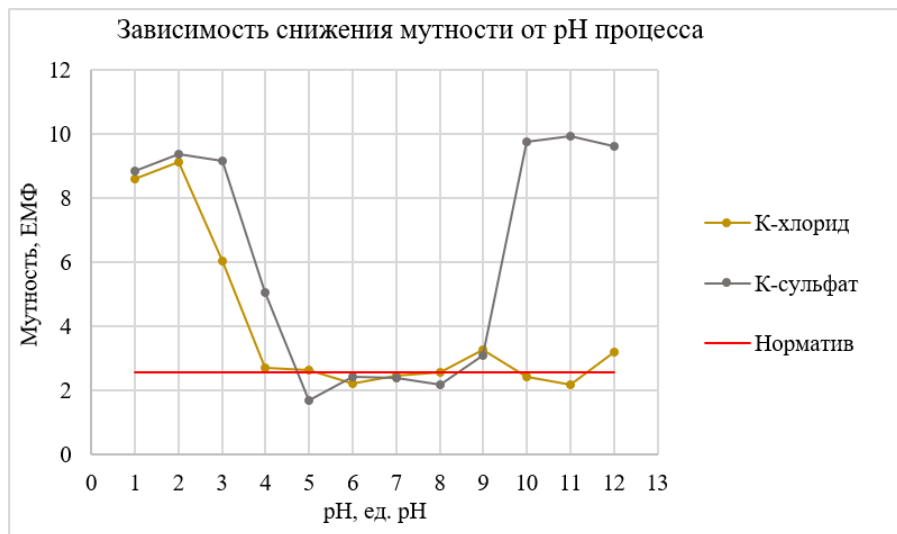


Рисунок 5 – Зависимость снижения мутности от pH

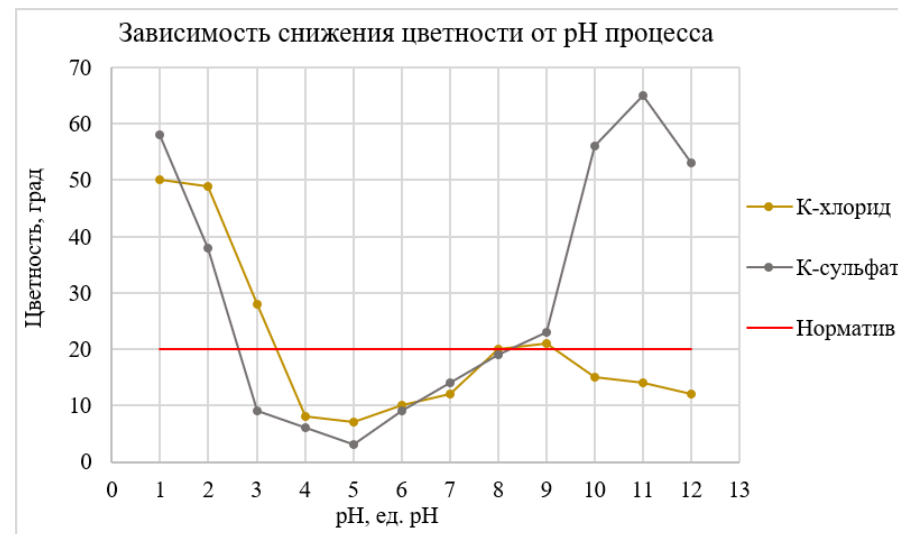


Рисунок 6 – Зависимость снижения цветности от pH

Таблица 2 – Остаточные концентрации металлов

Коагулянт	К-хлорид	К-сульфат
Концентрация Ti (раствор мутности), мг/дм ³	0,01	0,01
Концентрация Ti (раствор цветности), мг/дм ³	0,03	0,05
ПДК _{р.х.} Ti , мг/дм ³	0,06	
Концентрация Al (раствор мутности), мг/дм ³	0,02	0,03
Концентрация Al (раствор цветности), мг/дм ³		
ПДК _{р.х.} Al , мг/дм ³	0,04	
Концентрация Fe (раствор мутности), мг/дм ³	0,01	0,03
Концентрация Fe (раствор цветности), мг/дм ³	0,02	0,03
ПДК _{р.х.} Fe , мг/дм ³	0,1	
Концентрация Mo (раствор мутности), мг/дм ³	н/о	0,0006
Концентрация Mo (раствор цветности), мг/дм ³	н/о	0,0009
ПДК _{р.х.} Mo , мг/дм ³	0,001	
Концентрация Cr (раствор мутности), мг/дм ³	0,004	0,001
Концентрация Cr (раствор цветности), мг/дм ³	0,005	0,006
ПДК _{р.х.} Cr , мг/дм ³	0,02	

Таблица 3 – Содержание компонентов бетона

Компонент (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
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