

- нко, Т.В. Федорченко, Л.Н. Бондаренко, Малик О.И. // Материали за 9-а международна научна практична конференция, «Новината за напреднали науки», Том 51. Химия и химически технологии, (17-25 май, 2013 г., г. София) – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2013. – С. 44–47.
6. Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics [Электронный ресурс]. Режим доступа <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>.
 7. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 535 с.
 8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 4-х т. / Ин-т высоких температур АН СССР, Гос. ин-т прикладной химии АН СССР; отв. ред. В. П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – 1982 с.
 9. Моисеев Г.К. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 230 с.
 10. Панасенко В.В. Термодинамические исследования в технологии карбоната калия методом высаливания / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Панасенко, Д.Н. Дейнека, А.А. Лавренко, О.М. Пахомова // Materiały VIII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami – 2012» (07 – 15 listopada 2012 roku Przemysł). – Przemysł: Chemia i chemiczne technologie. Fizyka, 2012. – Vol. 17. – P. 32 – 37.
 11. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента / Л.З. Румшинский. – М.: Наука, 1971. – 192 с.
 12. Радченко С.Г. Устойчивые методы оценивания статистических моделей: Монография. – Киев: ИП «Санспарель», 2005. – 504 с.

УДК 622.477

*Г.І. Гринь, докт. техн. наук; Д.М. Дейнека, канд. техн. наук;
С.Ю. Адаменко; Л.М. Бондаренко. (НТУ«ХПИ»)*

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ ВАНАДІЮ (V) ОКСИДУ ІЗ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ТИТАНУ ОКСИДУ ПІГМЕНТНОГО

Виконано аналіз відходів виробництва TiO_2 пігментного – чорного шламу. Показана можливість його використання для одержання вторинних продуктів. Розглянуто двокомпонентну систему V_2O_5 – $CaSO_4$ та встановлено оптимальні технологічні параметри для розділення сполук.

Выполнен анализ отходов производства TiO_2 пигментного – черного шлама. Показана возможность его использования для получения вторичных продуктов. Рассмотрена двухкомпонентная система V_2O_5 – $CaSO_4$ и определены оптимальные технологические параметры для разделения соединений.

Analysis of pigmental TiO_2 wastes process – black slurry. Possibility of its use for obtaining secondary products its shown. Two – components system V_2O_5 – $CaSO_4$ is considered and optimal technological parameters for fractionation compounds is ascertained.

Ключові слова: відходи виробництва, розділення, осаджувач, складні системи, титану оксид, ванадію (V) оксид.

Keywords: process wastes, separation, precipitating agent, compound systems, titanium oxide, vanadium (V) oxide.

Сучасний розвиток хімічної промисловості направлений на вдосконалення різних технологічних операцій з метою зменшення кількості газових викидів, рідких і твердих відходів. Тому вирішення питань утилізації відходів хімічної промисловості є актуальною задачею.

У виробництві титану оксиду пігментного сульфатним способом утворюється велика кількість твердих і рідких відходів. При виробництві 1 т TiO_2 пігментного утворюється відходів: 0,5 т чорного шламу, 136 т гідролісної сірчаної кислоти, 7 т залізного купоросу (потужність ПАТ «Сумихімпром» складає 40 тис. т TiO_2 пігментного на рік). Утилізація відходів, їх переробка, знешкодження, доведення до безпечного зберігання у відвалах потребує великих витрат і в значній мірі впливає на собівартість титану оксиду пігментного [1]. Аналіз якісного і кількісного складу чорного шламу виробництва TiO_2 пігментного ПАТ «Сумихімпром» за допомогою лазерної мас-спектрометрії, представлений у таблиці.

Таблиця

Склад чорного шламу

Елемент	Масова частка атомів елементу, %	Масова частка елементу, %	Запропоновані оксидні сполуки	Розрахункова масова частка оксидних сполук, %
C	0,25000	0,1100	CO_2	0,4100
N	0,00200	0,0010	NO_3	0,0046
O	65,84000	39,2600	-	-
F	0,01200	0,0085	F_2O_7	0,0340
Na	0,05000	0,0430	Na_2O	0,0570
Mg	0,24000	0,2200	MgO	0,3600
Al	0,21000	0,2100	Al_2O_3	0,3800
Si	2,09000	2,1900	SiO_2	4,7000
P	0,04000	0,0460	P_2O_5	0,1000
S	2,15000	2,5700	SO_3	6,4300
Cl	0,00100	0,0013	Cl_2O_3	0,0022
K	0,02300	0,0330	K_2O	0,0400
Ca	0,08200	0,1200	CaO	0,1700
Sc	0,00760	0,0130	Sc_2O_3	0,0140
Ti	19,25000	34,3600	TiO_2	57,2100
V	0,11000	0,2100	V_2O_5	0,3800
Cr	0,04000	0,0770	Cr_2O_3	0,1100
Mn	0,26000	0,5300	Mn_2O_7	1,0800
Fe	8,90000	18,5200	Fe_2O_3	26,5400
Ni	0,05000	0,1100	NiO_4	0,2300
Co	0,01300	0,0280	CoO_4	0,0600
Cu	0,07000	0,1600	Cu_2O	0,1800
Zn	0,00810	0,0200	ZnO	0,0240
As	0,00540	0,0150	As_2O_5	0,0230
Sr	0,00300	0,0100	SrO	0,0110
Y	0,00054	0,0018	Y_2O_3	0,0024
Zr	0,21000	0,7100	ZrO_2	0,9700
Ba	0,07500	0,3800	BaO	0,4300
La	0,00052	0,0027	La_2O_3	0,0032
Ce	0,00071	0,0037	CeO_2	0,0045
Pr	0,00079	0,0041	Pr_2O_5	0,0054
Pb	0,00300	0,0230	PbO_2	0,0260

Із таблиці видно, що в чорному шламі вміщується більше 30 хімічних сполук, які негативно впливають на довкілля. Утилізація цих відходів з вилученням цінних компонентів дозволила б вирішити відразу дві задачі – захист навколишнього середовища і одержання вторинних ліквідних продуктів [2].

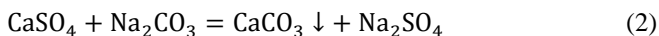
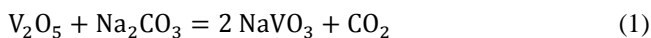
Для одержання вторинних продуктів з економічної і технологічної точок зору найбільш перспективними для вилучення є сполуки ванадію, які мають широке застосування в різних галузях промисловості. З аналізу табл. видно, що у чорному шламі масова частка ванадію (V) оксиду складає 0,38 % (в рудах Керченського родовища масова частка V_2O_5 складає 0,07 %).

Шлам представляє собою багатокомпонентну систему і, щоб розробити селективну технологію вилучення компонентів, необхідно спочатку розглянути більш прості системи (двох і трьохкомпонентні) з метою підбору оптимальних технологічних параметрів для розділення сполук.

Для подальших досліджень було обрано наступну систему V_2O_5 – $CaSO_4$. З метою визначення оптимальних параметрів осадження було проведено дослідження впливу концентрації реагентів, температури, часу перемішування на ступінь вилучення $CaCO_3$. В якості реагентів, для розділення компонентів цієї системи, використовували розчини натрію карбонату та калію карбонату з масовою часткою компонента, % - 18; 14; 11 та 7.

Експеримент виконували за наступним алгоритмом: зважували наважки ванадію оксиду V_2O_5 та кальцію сульфату $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ масою 1 г, додавали 20 см³ дистильованої води та розчин осаджувача, об'єм якого розраховували виходячи з рівнянь 1 і 2, а також концентрацій приготовлених розчинів. Після цього суміш перемішували при постійній інтенсивності за допомогою магнітної мішалки ММ–5 за температури 60 ± 2 °С змінюючи час перемішування. Протягом експерименту спостерігалась зміна кольору зразків від помаранчевого до світло-коричневого та зеленовато-коричневого. Осади та маточні розчини, розділяли фільтрацією на воронці Бюхнера з фільтром синя стрічка, використовуючи вакуум – насос. Одержані осади сушили в сушильній шафі за температури 100 ± 1 °С до постійної маси і аналізували.

Осадження за допомогою Na_2CO_3 відбувалося за реакціями [3]:



При додаванні розчину Na_2CO_3 різних концентрацій до аналізованої суміші, спостерігається зростання ступеню вилучення осаду $CaCO_3$ з 66 % до 71 % при збільшенні масової частки осаджувача від 7 % до 18 %. При використанні, як реагенту, розчину K_2CO_3 різних концентрацій по мірі їх зростання в експерименті спостерігається також зростання ступеню вилучення осаду від 65,5 % до 68 %, що представлено на рисунку 1.

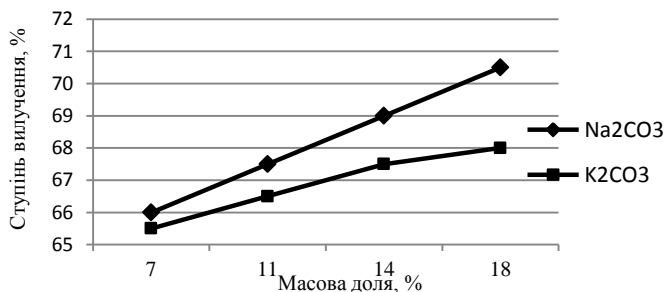


Рис. 1 Залежність ступеню вилучення $CaCO_3$ від концентрації осаджувача

Порівнюючи результати дослідів, можна зробити висновок, що використання розчину карбонату натрію (18 %), як реагенту, є більш доцільним, бо ступінь вилучення значно вище.

Також було досліджено вплив температури на протікання процесу, що відображено на рисунку 2.

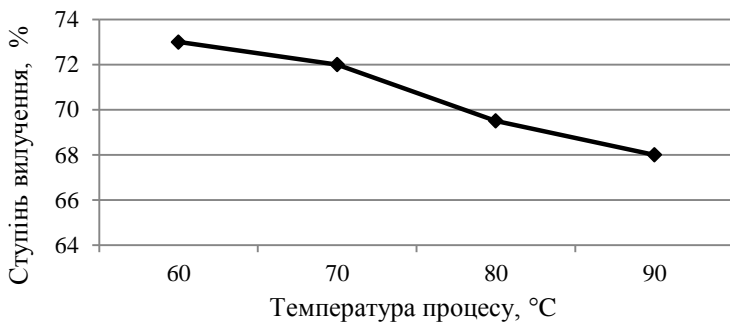


Рис. 2 Залежність ступеню вилучення CaCO_3 від температури

Встановлено, що при додаванні розчину Na_2CO_3 однакової концентрації (18 %) до суміші, яку аналізували зі зростанням температури процесу від 60°C до 90°C ступінь вилучення осаду зменшується з 73 % до 68 %, тому процес потрібно проводити при низьких температурах.

Залежність ступеня вилучення CaCO_3 від часу перемішування представлено на рисунку 3.

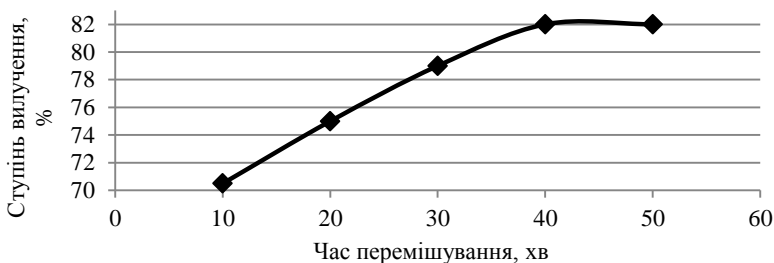


Рис. 3 Залежність ступеню вилучення CaCO_3 від часу перемішування

При додаванні розчину Na_2CO_3 однакової концентрації до суміші та постійних температурі $60 \pm 2^\circ\text{C}$ і інтенсивності перемішування, було встановлено, що зі збільшенням часу перемішування ступінь вилучення осаду також зростає, тому найбільш оптимальний час процесу перемішування 40 хвилин.

Після розділення системи $\text{V}_2\text{O}_5\text{--CaSO}_4$, вміст ванадію у фільтраті аналізували колориметричним титруванням – пероксидним методом. Ванадій утворює з пероксидом водню сполуку, що забарвлена в червоно-бурий колір. Розчин, підготовлений до аналізу, підкислювали сірчаною кислотою і додавали розчин H_2O_2 з масовою часткою 3 %, поки забарвлення не припинило змінюватися. Далі застосовували метод стандартних серій [4]. Готували шкалу для порівняння, поміщаючи до пробірок розчини, що вміщували ті ж кількості кислоти і H_2O_2 , що і дослідний розчин, і додавали із бюретки різні кількості стандартного розчину ванадію. Перемішували і порівнювали забарвлення дослідного розчину із забарвленням шкали стандартних розчинів.

Таким чином, були встановлені оптимальні параметри осадження, а саме для осадження карбонату кальцію з системи $\text{V}_2\text{O}_5\text{--CaSO}_4$ є доцільним за-

стосовувати в якості осаджувача розчин Na_2CO_3 з масовою часткою 18 %, температура ведення процесу 60 ± 2 °C та оптимальний час перемішування 40 хв.

Література

1. Скомороха В.Н. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / В.Н. Скомороха, В.Г. Зареченный, И.П.Воробьева, С.В. Вакал: под ред. В.Н. Скоморохи. – Сумы: АТЗТ «Арсенал – Пресс», 2002. – 204 с.
2. Коровин С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга 1: Учебник для вузов / С.С. Коровин, Г.В. Зимица, А.М. Резник и др.: под ред. С.С. Коровина – М.: МИСИС, 1996. – 376 с.
3. Лякишев Н.П. Ванадий в черной металлургии / Н.П. Лякишев, Н.П. Слотвинский-Сидак, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо. – под. ред. Э.М. Щербины. – «Металлургия», 1983. – 192 с.
4. Книпович Ю.Н. Анализ минерального сырья: изд. второе / под. общ. ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. – Ленинград: Государственное научно – техническое издательство химической литературы, 1956. – 1055 с..

УДК 54.44.677.042.62

Н.Ю. Масалітіна; А.С. Савенков, докт. техн. наук. (НТУ "ХПІ")

МЕЗОПОРУВАТІ КАТАЛІТИЧНІ СИСТЕМИ ДЛЯ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ ДО N_2O

Наноструктуровані каталітичні системи, що містять наночастки церію, купруму, мангану та вісмуту оксидів, були синтезовані золь-гель методом. Проведено комплексні дослідження фізико-хімічних властивостей наноструктурованих багатокомпонентних каталітичних композицій із високою питомою поверхнею та дисперсністю каталітично активного компонента. Каталітичні характеристики отриманих систем досліджені в реакції низькотемпературного окиснення NH_3 .

Наноструктурированные каталитические системы, содержащие наночастицы оксидов церия, меди, марганца и висмута оксидов были синтезированы золь-гель методом. Проведены комплексные исследования физико-химических свойств наноструктурированных многокомпонентных каталитических композиций с высокой удельной поверхностью и дисперсностью каталитически активного компонента. Каталитические характеристики полученных систем исследованы в реакции низкотемпературного окисления NH_3 .

Nanostructured catalytic systems that contain nanoparticles of Ce, Cu, Mn and Bi oxides were synthesized by sol-gel method. Complex study of physicochemical properties of multicomponent nanostructured catalytic systems with high specific surface and high dispersion of catalytic active component were carried out. Catalytic characteristics of received systems were investigated in reaction of low-temperature ammonia oxidation.

Ключові слова: окиснення аміаку, каталітичні багатокомпонентні композиції, золь-гель метод, наноструктуровані оксиди, селективність.

Keywords: ammonia oxidation, catalytic multicomponent compositions,