

Розрахунок середнього значення масової частки триптофану дав 1,428%.

Висновки. Дана методика має ряд переваг у порівнянні з оригінальною. Окрім того, що в даній методиці не використовується прекурсор (соляна кислота), а також менш доступний і більш дорогий реактив Ерліха, слід відзначити, що інтенсивність забарвлення розчинів була більшою у порівнянні з оригінальною методикою. Також на проведення дослідів не потрібно витратити 48 год. часу на настоювання розчину, а потрібно лише затратити 30 хв. на нагрівання, що є досить актуальним при проведенні дослідів на уроці під час лабораторної роботи.

Крім методики Вуазене-Рода, видозміненої Томасом (альдегідом виступає реактив Ерліха), була випробувана методика Гопкінс-Вінклера, видозмінена Шо і Мак-Фарленом (альдегідом виступає гліоксилова кислота), але на відміну від цих методик розроблена нами методика мала більш адекватний результат по вмісту триптофану у білку казеїну, що склав 1,4%. При цьому методика Вуазене-Рода, видозмінена Томасом, дала результат 1,9%, методика Гопкінс-Вінклера, видозмінена Шо і Мак-Фарленом – 2,2%, що суперечить джерелу [2], де заявляється, що вміст триптофану за різними методиками визначення складає від 1 до 1,7%.

Рекомендовано застосовувати дану методику для аналізу триптофану у білковій їжі. Також вона може бути використана під час проведення лабораторних занять у навчально-освітніх закладах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Биологический энциклопедический словарь / [под ред. Гилярова М.С.]. – 2-е изд., исправл. – М.: Сов. Энциклопедия, 1986. – 831с.: ил., 29 л. ил.
2. Блок Р. Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов / Блок Р., Боллинг Д.; под ред. проф. Гаврилова Н.И. – М: ИИЛ, 1949. – 472с.

Надійшла до редколегії 29.04.2013.

УДК 002.84:661.15'4

ВЛАСЯН С.В., аспірант
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор
ШЕСТОЗУБ А.Б., к.т.н., доцент
БЕРДО Р.В. *, викладач

Дніпродзержинський державний технічний університет

*Дніпропетровський технікум зварювання та електроніки ім. С.О.Патона

ШЛАМ ВИРОБНИЦТВА КАЛЬЦІЄВОЇ СЕЛІТРИ ЯК СИРОВИНА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ АЛЬТЕРНАТИВНОГО НІТРАТНОГО МІНЕРАЛЬНОГО ДОБРИВА

Вступ. Одним з найважливіших напрямків ресурсозберігаючої діяльності є використання відходів і раціональне застосування вторинних ресурсів, що дозволяє вирішувати цілий ряд економічних та екологічних проблем, включаючи розширення сировинної бази економіки, збільшення обсягу випуску продукції, зниження собівартості господарювання, запобігання забрудненню довкілля [1].

До виробництв, які мають значні кількості відходів, відносяться хімічні виробництва з переробкою природної сировини. Це, зокрема, виробництва багатьох мінеральних добрив.

Так при виробництві кальцієвої селітри ПрАТ «Хімдивізіон» (ДП «Екоантилід») утворюється значна кількість шламу, який заборонений для складування на відкритих звалищах, але містить досить цінні хімічні сполуки та елементи.

Постановка задачі. Шлам утворюється на стадії фільтрації розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ після нейтралізації негашеного вапна неконцентрованою нітратною кислотою та містить (за попередніми оцінками), крім нерозчинних домішок (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2), значну кількість нітратно-кислих солей кальцію, магнію, багатьох мікроелементів. Тому важливо дослідити властивості та встановити якісний та кількісний склад шламу для оцінки можливих напрямків його утилізації, зокрема, як альтернативного нітратного мінерального добрива з лужною реакцією.

Результати роботи. Шламу утворюється за регламентом виробництва розчину кальцієвої селітри (РКС) 144,2 кг/т 100-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [2]. За даними виробничих звітів за 2011 рік кількість шламу складає 86,3 кг/т готової продукції (РКС) й коливається в залежності від якості та походження сировинного негашеного вапна.

За зовнішнім виглядом шлам – гомогенна маса сіро-жовтого кольору, пастоподібного стану без ознак розшарування і виділення води. Його (водної витяжки) рН становить 8,5-9,5, насипна щільність – 1,445 кг/м³.

Дослідження складу шламу проводили наступним чином.

Відбір проб шламу зі шламосховища здійснювали згідно з вимогами ГОСТ 21560.0-82 [3].

Маса кожної з двох проб становила 2,5 кг. Попередньо проби ретельно перемішували, квартували, потім відбирали зразки для досліджень. Аналітичні роботи виконували після висушування зразків при температурі 105°C до постійної ваги в сушильній шафі [4]. Під час виконання експериментів визначили рН розчину за ГОСТ 26483-85 [5], вологість та вміст нерозчинних домішок у шламі – за ГОСТ 5382-91 [4].

Результати визначення вологості зразків шламу представлено в табл.1.

Таблиця 1 – Вміст води у зразках шламу виробництва кальцієвої селітри

№ зразка	1	2	3	4	5
Вміст води, %	40,0	40,8	41,5	45,1	47,2
№ зразка	6	7	8	9	10
Вміст води, %	41,2	39,6	39,6	40,4	40,8

Таким чином вологість шламу, який відібрали після стадії фільтрації, достатньо значна та знаходиться в межах 39,6-47,2%.

Отримані дані з розчинення у воді (відношення Р:Т=4:1) висушеного, подрібненого та фракціонованого шламу представлено в табл.2.

Таблиця 2 – Частка нерозчинного залишку у висушеному шламі, %

Розмір частинок, мм	$X_1(<0,25)$	$X_2(0,25)$	$X_3(1)$	$X_4(2)$	$X_5(2,5)$	$X_6(3)$
Вміст	43,8	41,2	43,5	42,9	41,1	38,5

З результатів дослідів видно, що найбільше нерозчинного залишку в першій пробі, з чого можна припустити, що в найменшій за розмірами часток фракції залишається найбільша кількість домішок, які не розчиняються у неконцентрованій азотній кислоті на стадії нейтралізації вапна. Переважно не розчиняються «недопал» (CaCO_3), кокс (вугілля), пісок, і при фільтруванні вони становлять основу осаду та сприяють кристалізації на них розчин-

них нітратів. При висушуванні та подрібненні, природно, що в більших частинках більше розчинних солей.

Тому при використанні шламу як мінерального добрива доцільніше використовувати гранули розміром від 2 до 4 мм, якщо буде можливість використовувати дрібніші фракції для інших цілей.

Багатократні визначення рН отриманих розчинів знаходились в межах 8,5-9,5, що вказує на порівняно високу лужність шламу. Концентрація $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в розчинах після водної промивки шламу залежить від кількості води, яку використовують для цього. Так при відношенні кількості води, якою розчиняють шлам, 10 : 1 концентрація $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в розчині становить близько 4%, а при відношенні 4 : 1 – 8-10%.

Для визначення елементного складу шламу обрано спектральний аналіз [6] (табл.3).

Таблиця 3 – Вміст елементів у шламі (зразки 1 та 2) та нерозчинному залишку шламу (зразок 3) виробництва КСПрАТ «Хімдивізіон»

№ зразка	Вміст елементів , % мас. ·10 ³									
	Ba	Be	P	Cr	Pb	Sn	Ga	Ni	Y	Yb
1	50	0,5	70	7	1,5	0,15	0,5	3	2	0,2
2	< 50	0,3	< 50	7	3	0,1	0,15	3	3	0,3
3	< 50	0,7	70	10	5	0,2	0,7	7	5	0,5
	Zn	Zr	Co	Ti	Cu	V	Ge	Mo	Li	La
1	7	20	0,7	700	2	10	-	0,15	-	2
2	7	10	0,5	100	3	5	-	0,1	-	2
3	15	30	0,7	100	1	1,5	0,1	0,3	1,5	2
	Sr	Mn	Tl	W	Bi	Nb	Sc	Ce	Ag-6	As
1	20	100	-	-	-	1	1	-	< 2	-
2	30	100	-	-	-	< 1	< 0,7	-	5	-
3	10	300	-	-	< 0,1	< 1	< 0,7	< 3	30	-

Метод дослідження ґрунтується на фотографуванні спектрів проб, що досліджуються, та спектрів стандартів за допомогою приладу СТЕ-1 з приставкою УСІ-10 та наступному визначенні різниці концентрацій досліджуваних проб та стандартів за інтенсивністю забарвлення спектрів на знімку. Основним прийомом введення речовини у полум'я дугового розряду виступає метод «просипки-вдування», який полягає у поперемінному і багатократному фотографуванні спектрів досліджуваної проби і робочого стандарту у процесі однієї експозиції.

Згідно з даними табл.3 не виявлено Os, Sb, Cd, U, Hf, Hg, Th, Ta, Au. Слідові кількості в усіх зразках виявлено для As, W, Tl, а в зразках шламу – для Ge, Li, Bi, Се. Найбільший вміст в обох зразках – Ті та Mn.

Результати аналізів показують, що вміст важких металів у шламі не перевищує гранично допустиму концентрацію для добрив, зокрема, отриманих із використанням осадів стічних вод [7].

Хімічний склад нерозчинного залишку після промивання шламу водою та шламу, висушених при 100°С, наведено в табл.4.

Визначення сполук (у перерахунку на оксиди) кальцію, магнію, калію, натрію виконували атомно-абсорбційним методом на атомно-абсорбційному спектрофотометрі [8], сполук фосфору – фотометричним методом на спектрофотометрі за методикою фосфорно-молібденового комплексу [9]. Склад шламу, визначений атомно-абсорбційним та фотометричним методами, наведено в табл.5.

Таблиця 4 – Результати хімічного складу нерозчинного залишку та шламу

№ проби	Вміст, у %-у перерахунку на оксиди						
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
1	3,60	2,50	0,098	21,60	5,10	0,50	0,15
2	1,36	0,94	0,063	21,60	11,00	0,10	< 0,05

Примітка: проба 1 – нерозчинний залишок (після промивання водою 1:10);
проба 2 – шлам.

Таблиця 5 – Хімічний склад шламу

Назва методу	№ проби	Вміст сполук (в перерахунку на оксиди), %				
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Атомно-абсорбційний	1	-	22,5	5,0	0,17	0,06
	2	-	28,5	6,5	0,15	0,07
Фотометричний	1	0,07	-	-	-	-
	2	0,065	-	-	-	-

Результати аналізів показують, що основу шламу складають сполуки кальцію та магнію, також значні кількості сполук заліза і алюмінію.

Виходячи з того, що вихідне вапно обробляється нітратною кислотою, то переважаючими сполуками будуть нітрати. Виконані визначення зв'язаного азоту показують його вміст у шламі в межах 11-14%.

Диференціальний термічний аналіз (термографічні дослідження) шламу нітратного виробництва проводили на дериватографі угорського виробництва фірми "МOM" Q-1500D системи F.Paulik, I.Paulik, L.Erdey. Прилад на дериватограмах автоматично фіксує одночасно температуру печі (Т), швидкість вимірювання температури (ДТА), змінення ваги зразка (TG) та швидкість змінення ваги речовини (DTG) [10]. Похибка визначення змінення ваги зразка в процесі нагріву складає ± 0,5%. Дослідження проводили в діапазоні температур 20÷1000°C. Швидкість нагріву – 10°C на хвилину з похибкою визначення температури теплових ефектів не більше ± 1%.

Проведений дериватографічний аналіз зразка шламу виробництва КС та кристалів, виділених з нього при кімнатних умовах, (рис.1 та 2 відповідно), показав, що в межах від 10 до 1000°C відбуваються чітко виражені процеси зі значною втратою ваги зразків.

Перший із них при температурах близько 160-170°C пов'язаний із видаленням кристалогідратної води з кальцій нітрату тетрагідрату, другий – при температурах близько 570-630°C пов'язаний із термічним розкладенням кальцій нітрату.

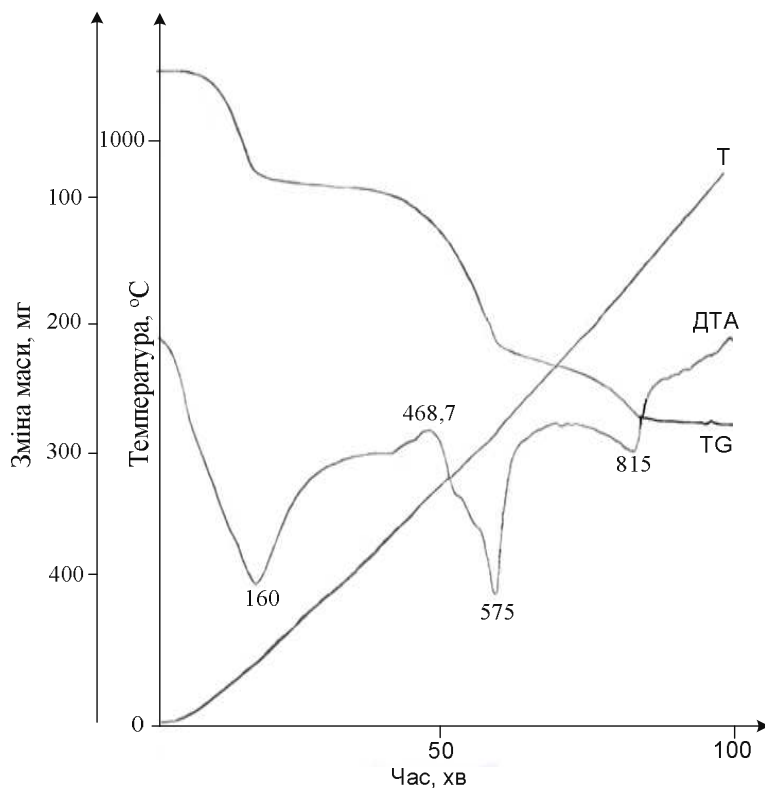
Для зразка шламу спостерігається третій процес при температурах близько 815°C, який можна пов'язати з розкладенням домішок. У зразку з кристалів такий процес не спостерігається.

Виконані дослідження підтверджують попередні припущення, що основу шламу виробництва кальцієвої селітри складає кальцій нітрату тетрагідрат.

Висновки. На підставі одержаних результатів із визначення хімічного складу шламу виробництва кальцієвої селітри можна зробити висновок, що основу шламу складає кальцій нітрату тетрагідрат, значний вміст сполук магнію, алюмінію, заліза та калію. На нашу думку, переважаючими формами сполук металів є нітрати.

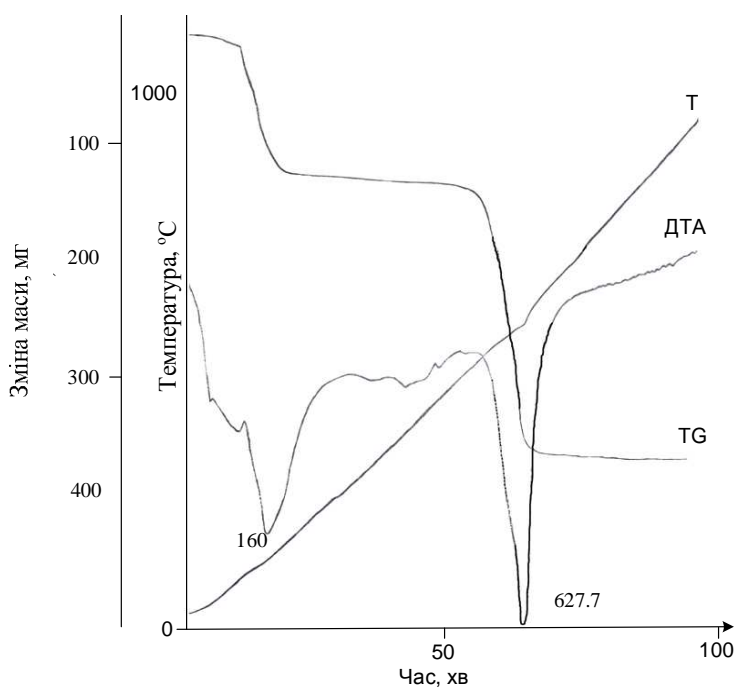
Вміст важких металів в пробах шламу не перевищує гранично допустиму концентрацію для добрих з використанням осадів стічних вод.

Аналізи на вміст нітрату кальцію в висушеному шламі дають значення 65-80%. У перерахунку на зв'язаний азот це становить 11-14 %, що свідчить про можливість використання його як лужного нітратного добрива.



T – зміна температури; ДТА – диференційована крива зміни теплових ефектів;
TG – зміна ваги

Рисунок 1 – Результати дериватографічного аналізу зразка шламу



T – зміна температури; ДТА – диференційована крива зміни теплових ефектів;
TG – зміна ваги

Рисунок 2 – Результати дериватографічного аналізу зразка кристалів, виділених зі шламу

Це дозволяє вирішити цілий ряд економічних та екологічних проблем, у тому числі розширити сировинну базу економіки, збільшити обсяг випуску продукції, знизити собівартість продукції, запобігти забрудненню навколишнього середовища.

ЛІТЕРАТУРА

1. Запольський А.К. Основи екології / Запольський А.К., Салюк А.І. – К.: Вища школа, 2003. – 358с.
2. Селітра кальцієва розчин: ТУ У 6-1344191.003-99. – Дніпродзержинськ, ПП "Екоантілід". – 35с.
3. Удобрения минеральные. Методы отбора и подготовки проб: ГОСТ 21560.0-82. – [Введен в действие 01.01.1983]. – 13с.
4. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа: ГОСТ 5382-91. – М.: Межгосударственный стандарт, ИПК Издательство стандартов, 2002. – 58с.
5. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО: ГОСТ 26483-85. – [Введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26 марта 1985 г. № 820, 821]. – М.: Государственный стандарт Союза ССР, 1985. – 6с.
6. Тепляков В.Г. Полуколичественный спектральный анализ горных пород с применением способа попеременного фотографирования спектров исследуемой пробы и рабочего стандарта: проект инструкции / В.Г.Тепляков, Л.К.Магур. – Симферополь: Министерство геологии УССР, Институт минеральных ресурсов, 1977. – 29с.
7. “Предельно-допустимый сброс (ПДС) веществ в водный объект с возвратными водами предприятия, организации, учреждения”, який затверджено заступником начальника Держуправління охорони навколишнього середовища в Дніпропетровській області від 26.10.2010р., Івахно А.Ю. узгоджено: головним державним санітарним лікарем Дніпропетровської області Радченко О.Г.
8. Руководство по применению атомно-абсорбционных методов в анализе минерального сырья / Министерство геологии РСФСР, Северо-западное территориальное геологическое управление, Центральная лаборатория. – Л.: Министерство геологии РСФСР; Северо-западное территориальное геологическое управление, 1976. – 16с.
9. Фотометрическое определение фосфора в горных породах и рудах в виде восстановленного фосфоро-молибденового комплекса: инструкция № 197-Х. – Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья, 1982. – 26с.
10. Шестак Я. Теория термического анализа / Я.Шестак. – М.: Мир, 1987. – 465с.

Надійшла до редколегії 14.09.2012.

УДК 546.831:547.631

ХЛОПИЦЬКИЙ О.О., к.т.н., доцент
МАКАРЧЕНКО Н.П., к.т.н., доцент
ФРОЛОВА Л.А., к.т.н., доцент

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
м. Дніпропетровськ

ОТРИМАННЯ ОКСИХЛОРИДУ ЦИРКОНІЮ З ПРИРОДНОЇ СИРОВИНИ

Вступ. Отримання цирконію і його з'єднань, придатних для подальшого використання в промисловості, здійснюється гідрометалургійними методами розкриття циркону. Найбільш поширеними методами розкриття циркону є метод хлорування, заснований на реакції взаємодії циркону з хлором, і метод спікання з карбонатом кальцію, карбонатом натрію та їдким натром [1]. Кінцевими продуктами в цих технологіях є не-