

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-

органічні з'єднання: оксихлорид, сульфат і гідроксид цирконію, які є основними для отримання інших неорганічних і органічних з'єднань цирконію.

Метод лужного спікання циркону і переведення цирконію у форму, придатну для виготовлення тих чи інших цирконійвмісних сполук, є перспективним методом і може бути застосований для переробки української цирконової сировини.

Необхідно відмітити, що основне підприємство по виробництву з'єднань цирконію в Україні – Вільногірський гірничо-металургійний комбінат (ГМК) – працює за хлоридною технологією, але вона складна в апаратурному оформленні, має малий спектр застосування отриманого продукту та використовується тільки як багатотоннажне виробництво.

В попередніх дослідженнях було встановлено [2], що найбільш перспективним методом отримання оксихлориду цирконію з природної сировини є метод спікання циркону з їдким натром.

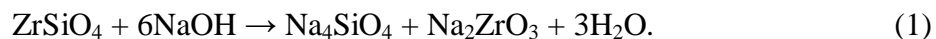
**Постановка задачі.** Задача роботи полягає в експериментальному дослідженні впливу фракційного складу цирконового концентрату на процес спікання його з їдким натром та подальше водне і кислотне вилугування з отриманням цільового продукту – оксихлориду цирконію.

**Результати роботи.** В роботі використовували такі вихідні реагенти: концентрат цирконовий  $ZrSiO_4$  Вільногірського ГМК (ДСТУ 48-82-81.), гідроксид натрію (ДСТУ 2263-79), хлороводнева кислота концентрована (ДСТУ 857-95), дистильована вода, трилон Б, ксиленовий оранжевий індикатор кваліфікації “чда”.

Концентрацію цирконію в розчині визначали комплексонометричним методом, аналіз спіків проводили рентгенофазовим методом [2].

Для встановлення оптимального розміру часток цирконового концентрату на процес спікання його з їдким натром використовували цирконовий концентрат з розміром часток 1 мм, 50 мкм, 10 мкм.

Процес спікання цирконового концентрату з їдким натром можна описати рівнянням:



На підставі результатів досліджень, отриманих при термічному, термодинамічному і кінетичному аналізах, процес спікання цирконового концентрату з їдким натром оптимально проводити при температурі  $650^\circ C$  [3].

Результати досліджень спікання цирконового концентрату з їдким натром при температурі процесу  $650^\circ C$  та співвідношенні реагентів  $ZrSiO_4 : NaOH = 1 : 1,308$  представлено на рис.1.

Аналіз отриманих кривих на рис.1 дає можливість стверджувати, що цирконовий концентрат з розміром частинок 1 мм спікається гірше, ніж концентрат з розміром частинок 50 мкм і 10 мкм. Ступінь перетворення циркону у процесі спікання цирконового концентрату з їдким натром для розміру часток 1 мм при температурі спікання  $650^\circ C$  впродовж 120 хвилин становить 78%, а з розміром часток 50 мкм – 90% та 10 мкм – 99%.

Таким чином, з експериментальних даних можна зробити висновок, що найбільший ступінь перетворення циркону 99% в процесі спікання цирконового концентрату з їдким натром спостерігається для розміру частинок вихідного концентрату 10 мкм при температурі процесу  $650^\circ C$  впродовж 120 хвилин. Подальше збільшення температури та часу спікання не дає можливості підвищити ступінь перетворення циркону, а призводить тільки до збільшення енерговитрат.

Проведений рентгенофазовий аналіз спіків, отриманих після спікання цирконового концентрату з їдким натром, показав, що кінцевими фазами (продуктами) процесу спікання циркону з їдким натром є цирконат натрію, силікат натрію та нерозкладений циркон (рис.2).

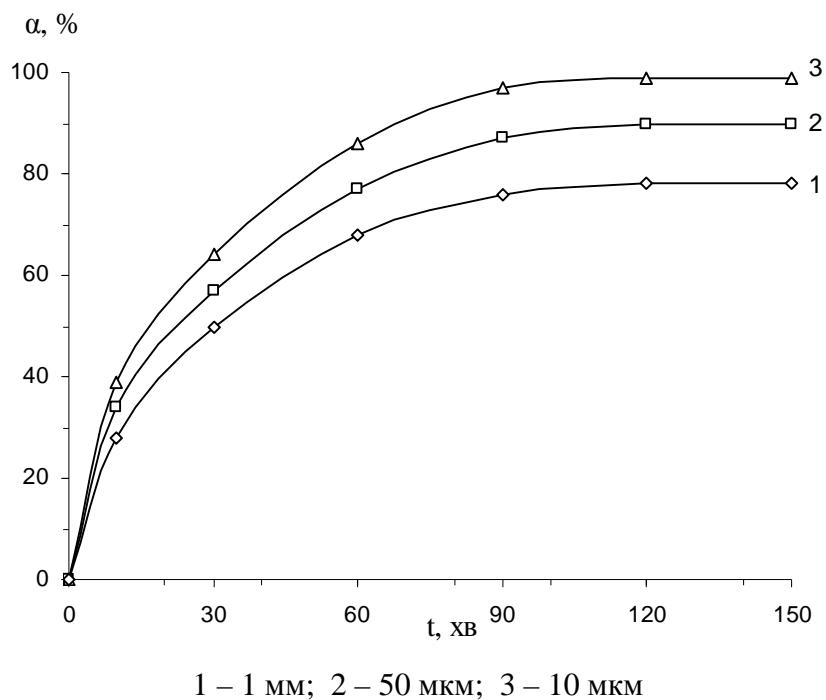


Рисунок 1 – Залежність ступеню перетворення циркону з різним розміром частинок цирконового концентрату від часу спікання при температурі процесу 650°C

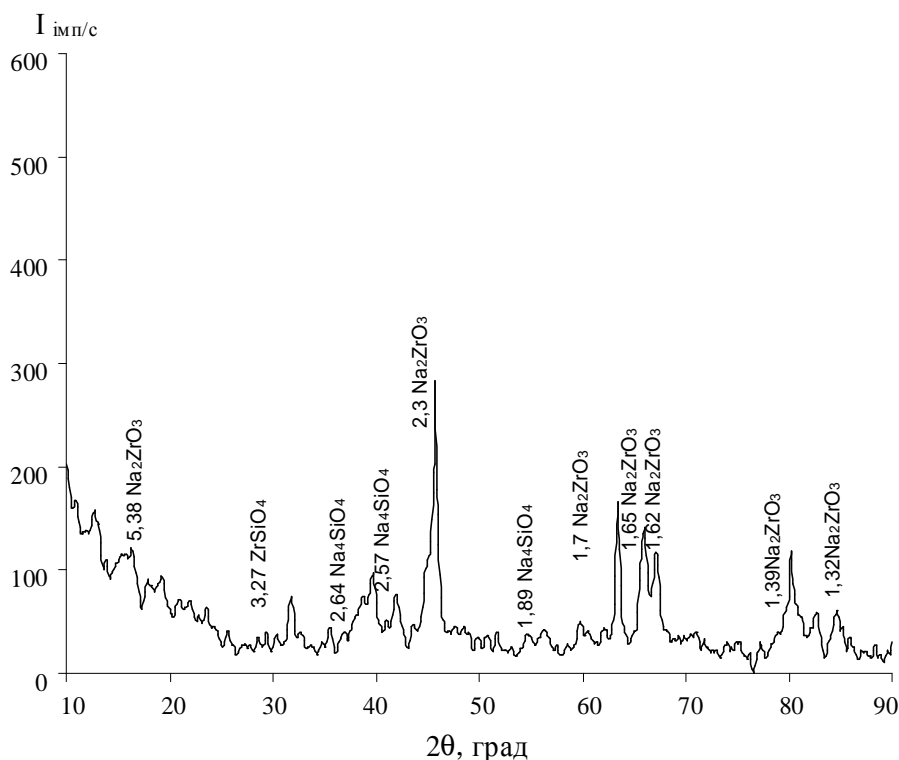


Рисунок 2 – Рентгенівська дифрактограма спіку (Co-K<sub>α</sub> – випромінювання)

Цільовим продуктом у спіку є цирконат натрію. Для відділення цирконату натрію від силкату натрію та залишків їдкого натру отриманий спік піддавали водному вилуговуванню. У процесі водного вилуговування спіку у розчин переходить силікат натрію, залишки їдкого натру, а в твердій фазі залишається цирконат натрію. У роботі

[3] встановлено, що повне вилуговування силікату натрію спостерігалось при співвідношенні твердої фази (спіку) до рідкої фази (води) 1 : 10.

Крім співвідношення вихідних реагентів на процес водного вилуговування силікату натрію впливає також температура проведення процесу.

Залежність ступеня вилуговування силікату натрію від часу вилуговування при різній температурі надана на рис.3.

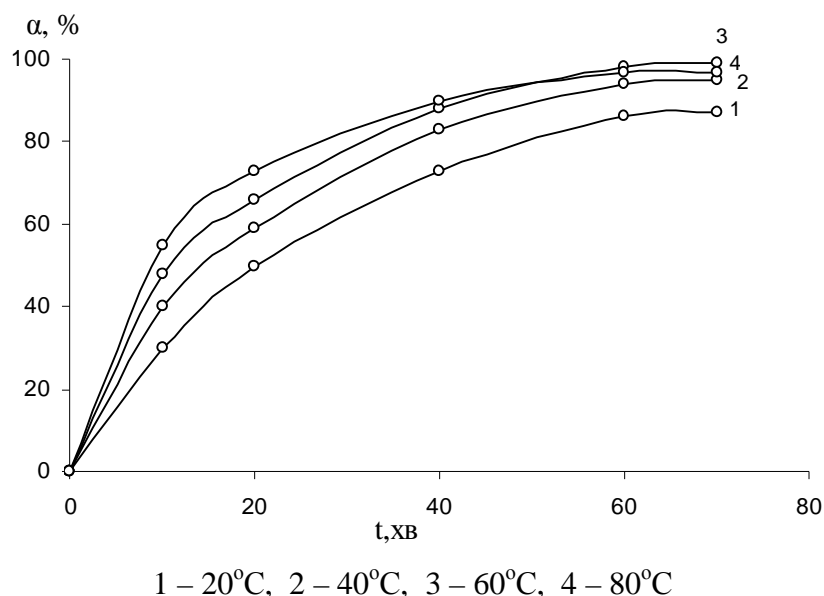


Рисунок 3 – Залежність ступеня водного вилуговування силікату натрію від часу при різній температурі процесу

Як видно з представлених на рис.3 даних, температура суттєво впливає на процес вилуговування силікату натрію. Максимальна ступінь вилуговування 90-95% досягається при температурі 80°C впродовж 60-80 хвилин. Подальше збільшення температури ускладнюється технічними і технологічними труднощами, то найбільш прийнятними для водного вилуговування спіку є температури від 60 до 80°C.

Отриманий після водного вилуговування осад, який складався з нерозчинного у воді цирконату натрію ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ), піддавали вилуговуванню розчином соляної кислоти (18%). Послідовність і методика дослідження процесу кислотного вилуговування була такою, як і при дослідженні процесів водного вилуговування [3].

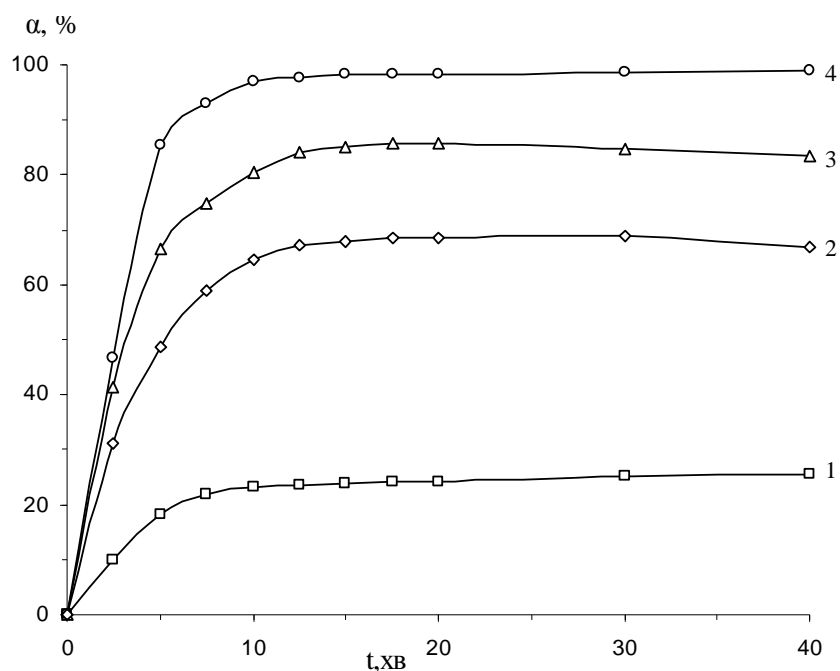
Для найбільш повного переходу цирконію у солянокислий розчин із цирконату натрію нами досліджено вплив такого параметру, як температура.

Дослідження впливу температури на процес солянокислотного вилуговування цирконію з осаду, отриманого після водного вилуговування спіку, показали залежність ступеня вилуговування від часу при різній температурі (рис.4). З представленого графіка видно, що при тривалості процесу 30 хв ступінь вилуговування збільшується з 25 до 98% в інтервалі температур від 20 до 80°C.

Таким чином, найбільший ступінь вилуговування цирконату натрію (99%) досягається протягом 20-30 хвилин при 80°C.

Отриманий розчин після солянокислотного вилуговування цирконію з осаду містить у собі цирконій і домішки кальцію, натрію, титану та інших сполук, що входять до складу циркону. Для вилучення цирконію з розчину та очищення його від домішок ми застосували процес кристалізації цирконію у вигляді оксихлориду [3].

Рентгенограма осаду після кристалізації з солянокислого розчину надана на рис.5.



1 – 20°C, 2 – 40°C, 3 – 60°C, 4 – 80°C

Рисунок 4 – Залежність ступеня кислотного вилугування цирконію з осаду від часу при різній температурі

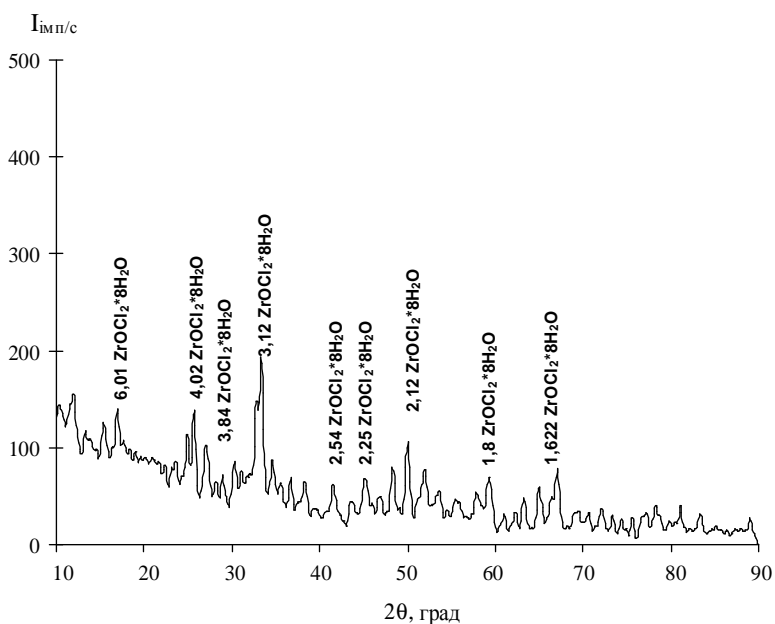


Рисунок 5 – Рентгенівська дифрактограма осаду, отриманого з солянокислого розчину

Аналіз рентгенограми осаду показав, що отриманий продукт містить оксихлорид цирконію  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ .

Таким чином, оксихлорид цирконію, отриманий в результаті лужного розкриття циркону Малишевського родовища, відповідає вимогам ТУ 48-4-349-75 на цей продукт, який виготовляється Вільногірським гірничо-металургійним комбінатом за хлоридною технологією. Оксихлорид цирконію є основним продуктом, який застосовується для виробництва інших цирконійвмісних сполук.

**Висновки.** На основі результатів досліджень встановлено, що ступінь перетворення циркону з різним розміром частинок цирконового концентрату в залежності від часу спікання при температурі процесу  $650^{\circ}\text{C}$  дає можливість стверджувати, що цирконий концентрат з розміром часток 1 мм спікається гірше, ніж концентрат з розмірами часток 50 мкм і 10 мкм. Для різного розміру часток ступінь перетворення циркону в процесі спікання цирконового концентрату з їдким натром має такі значення: 1 мм – 78%; 50 мкм – 90%; 10 мкм – 99%.

Таким чином, для досягнення максимального ступеня вилучення цирконію рекомендовано попередньо подрібнити концентрат до 10 мкм та проводити процес при температурі  $650^{\circ}\text{C}$  впродовж 120 хвилин.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Хлопицкий А.А Исследование процесса вскрытия циркона / А.А.Хлопицкий, В.Г.Верещак // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: IV Українська науково-технічна конференція з технології неорганічних речовин, 14-16 жовтня 2008 р.: тези доп. – Дніпродзержинськ, 2008. – С.217.
2. Верещак В.Г. Исследование процесса вскрытия циркона / В.Г.Верещак, А.А.Хлопицкий, А.С.Баскевич // Вопросы химии и химической технологии. – Днепрпетровск. – 2009. – №2. – С.117-119.
3. Хлопицкий О.О Дослідження процесу водного вилуговування цирконію зі спіків при спіканні циркону з їдким натром / О.О.Хлопицький, В.Г.Верещак // Хімія і сучасні технології: IV Міжнародна науково-технічна конференція студентів і аспірантів, 22-24 травня 2009 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2009. – С.75.

*Надійшла до редколегії 02.10.2012.*

УДК 66.094.3.097

ЛАРИЧЕВА Л.П., к.т.н., доцент  
БОГДАНОВА Н.М., студентка

Дніпродзержинський державний технічний університет

### КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТУ КИСНЕВИМИ СПОЛУКАМИ АЗОТУ

**Вступ.** Оксиди азоту є основною сировиною у багатьох технологічних процесах, зокрема у виробництві нітратної кислоти. Існують різні способи отримання оксидів азоту, однак, найбільш поширеним у промисловому значенні є каталітичне окислення аміаку киснем повітря до оксиду азоту (II) [1]. Окиснення проводиться на платиноїдних каталізаторах при температурі  $800-950^{\circ}\text{C}$  і атмосферному або підвищеному тиску. Теплота реакції окиснення аміаку використовується для виробництва пари, а оксид азоту (II) переробляється в нітратну кислоту. Недоліком такого способу є використання для отримання оксидів азоту (II) дорогої сировини – аміаку і дорогих платиноїдних каталізаторів.

Розвиток суспільства потребує створення нових ефективних та економічно вигідних технологій, у тому числі і технологій виробництва неорганічних речовин. Тому представляє інтерес каталітичне окиснення молекулярного азоту кисневими сполуками азоту (парами нітратної кислоти, газовою сумішшю парів нітратної кислоти, оксидів азоту та кисню), основною сировиною якого є молекулярний азот повітря – сировина дешева та доступна. Процес окиснення молекулярного азоту кисневими сполуками азо-