

РОЗДІЛ «БІОТЕХНОЛОГІЇ. ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ»

УДК 631.8

ГУЛЯЄВ В.М., д. т. н., професор
КОРНІЄНКО І.М., к. т. н., доцент
ЛАПА С.О., магістр

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ БАКТЕРІО-МІНЕРАЛЬНОГО ДОБРИВА НА РІСТ ЖИТА

Вступ. Першими добривами були різні органічні рештки, фекалії тварин, попіл від спалювання рослин тощо. Встановлено [1], що в якості органічного, мінерального, азотно-фосфорного добрива можна використовувати термічно висушений осад стічних вод. Мінеральна частина осадів представлена в основному з'єднаннями кальцію, кремнію, алюмінію та заліза. Однак існують азотфіксуючі мікроорганізми, які здатні харчуватися молекулярним азотом і будувати з нього всю розмаїтість азотовмісних органічних сполук своєї клітини. Ці мікроорганізми вільно живуть у ґрунті або перебувають у симбіозі з рослинами. Азотфіксуючі мікроорганізми обумовлюють підвищення родючості ґрунту, і їхньому вивченню приділяється велика увага. Рациональне використання біологічної фіксації молекулярного азоту дає можливість істотно підвищити врожай і ощадливіше витратити мінеральні азотні добрива. Україна займає одне з провідних місць у світі і має великі експортні можливості щодо мінеральних добрив. Це визначається сировинним фактором – наявністю багатих родовищ калійних солей і фосфоритів. Калійні солі є в Прикарпатті (Калуш, Стебник), а фосфорити – у Донбасі та Придністров'ї.

Місто Дніпродзержинськ відноситься до промислової частини Дніпровського регіону. В ньому зосереджена велика кількість промислових підприємств, які є основними джерелами відходів. З особливою актуальністю постає завдання утилізації зростаючої кількості відходів в промисловості й міського комунального господарства. Відходи міського комунального господарства, зокрема і активний мул (АМ) у містах і населених пунктів породжують масу негараздів у зв'язку з відсутністю їх утилізації. Це питання гостро поставлено з екологічної точки зору для жителів м. Дніпродзержинська, тому що накопичення осадів відпрацьованого мулу продовжується з 1978 року по сьогоднішній день. Це підтверджується відсутністю методів переробки та широкого використання мінеральних добрив, вироблених на Дніпродзержинському заводі мінеральних добрив. З метою покращення стану ґрунтів, підвищення їх родючості проведено дослідження з визначенням оптимальної рецептури добрива, яка б враховувала агротехнічні потреби та проблему утилізації осадів стічних вод.

Постановка задачі. Розробити власну рецептуру бактеріо-органомінерального добрива та перевірити його ефективність на ріст жита.

Предметом дослідження є створення оптимальної рецептури органомінерального добрива з вмістом азотфіксуючих мікроорганізмів (м/о), котрі виділені з ґрунту м. Дніпродзержинська.

Об'єктом дослідження є азотфіксуючі бактерії та біогенні елементи відпрацьованого мулу.

Сутність розробки власної методики проведення експериментів полягає в наступному:

- запропоновано дослідити ефективність використання власної рецептури біоорганічного добрива (виготовлене на основі мікробіологічних складових – азотфіксуючих

бактерій та відпрацьованого мулу) у порівнянні з мінеральними добривами, виготовленими на Заводі мінеральних добрив (м. Дніпродзержинськ);

- рекомендовано використовувати метод обробки мулу під високим тиском під час підготовки відпрацьованого мулу для отримання органо-мінеральних добрив;
- ефективність застосування дослідницьких зразків добрив перевірити на основі вирощування жита в лабораторних умовах шляхом виміру висоти стеблини за певний час експерименту;
- провести математичну обробку результатів дослідів;
- провести економічні підрахунки на основі отриманих даних щодо норм використання біодобрив та мінеральних добрив для умов Дніпровського регіону;
- розробити рекомендації щодо застосування власної рецептури для умов і потреб Дніпровського регіону.

Результати роботи. Для досягнення поставленої мети використано наступні матеріали: ґрунт м. Дніпродзержинська; зерна жита; мінеральні добрива: амофос, карбамід, аміачна селітра, суперфосфат, нітрофоска; осад стічних вод (ОСВ), взятий з очисних споруд м. Дніпродзержинська, мікробіологічне добриво з культурою *Agrobacterium*. Методику проведення експерименту наведено у вигляді блок-схеми на рис.1. У результаті посіву ґрунтової суспензії на елективне агаризоване середовище Ешбі (згідно з методикою) після 48 годин інкубації вивчено зовнішні властивості колоній. Відібрано колонії за наступними морфологічними ознаками: форма кругла; фарбування слабо-бежеве; поверхня колонії гладка; профіль колонії опуклий; за розміром – середня 2-4 мм; край колонії рівний; структура колонії однорідна; за консистенцією колонія слизька (прилипає до петлі). Підтвердження відповідності колоній за морфологічними ознаками відображено на рис.2.

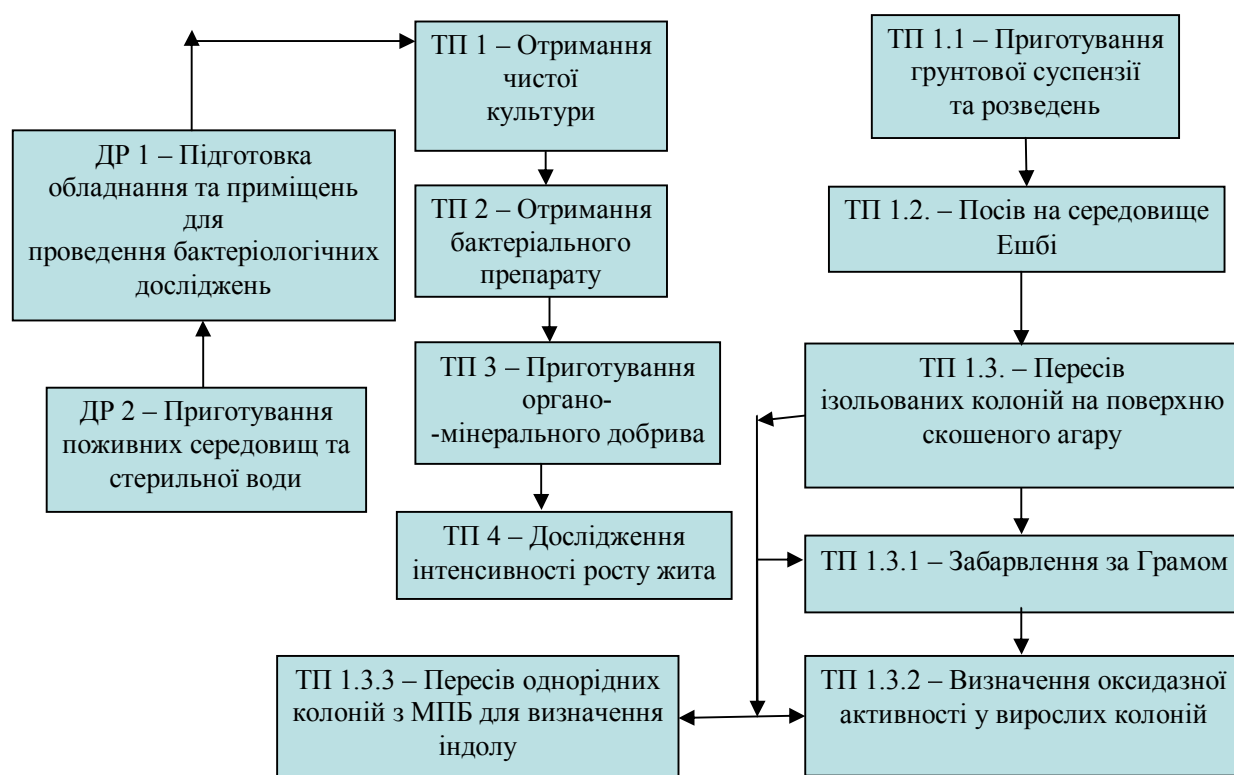
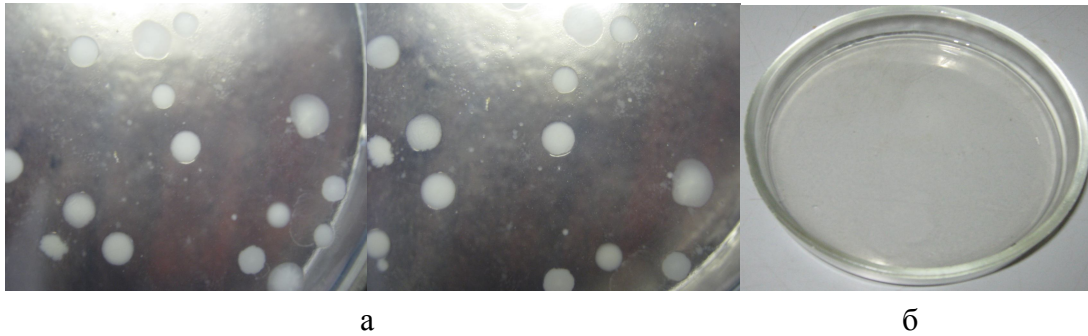


Рисунок 1 – Блок – схема проведення дослідження

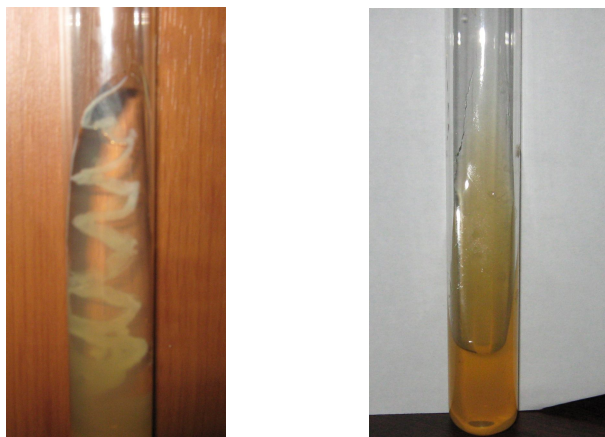


а – ріст колоній на чашках Петрі, б – контрольна чашка Петрі

Рисунок 2 – Морфологія колоній

Методика виділення чистої культури *Agrobacterium* складається з декількох етапів, а саме:

- а) посів досліджуваного матеріалу на елективне середовище Ешбі;
- б) пересів колоній з чашки Петрі на скошений агар (пробірки) на предмет однорідності;
- в) проведення мікроскопічних досліджень (фарбування за Грамом);
- г) визначення оксидазної активності у вирощених колоніях;
- д) посів досліджуваного матеріалу на МПБ з метою подальшого визначення реакції на індол.



а) – косяк, б) – контроль

Рисунок 1.3 – Скошений агар

Для перевірки чистоти вибраної культури виконано пересів колоній з чашки Петрі на скошений агар зигзагоподібним шляхом. Після інкубації культури в термостаті пересвідчилися в чистоті вибраної колонії – характер росту однорідний, про що свідчить рис.3.

Наступним етапом підтвердження чистоти культури є приготування фіксованого препарату за Грамом. Результати мікроскопії свідчать, що всі клітини морфологічно однорідні, грамнегативні (забарвлення фуксину), що продемонстровано на рис.4-6.

Результати ферментатив-

ної активності виділеної культури мають наступні характеристики:

- реакція на оксидазу позитивна, зафіксовано синє забарвлення індикаторного папірця;
- реакція на індол негативна, червоно-малинове індольне кільце не утворилося.

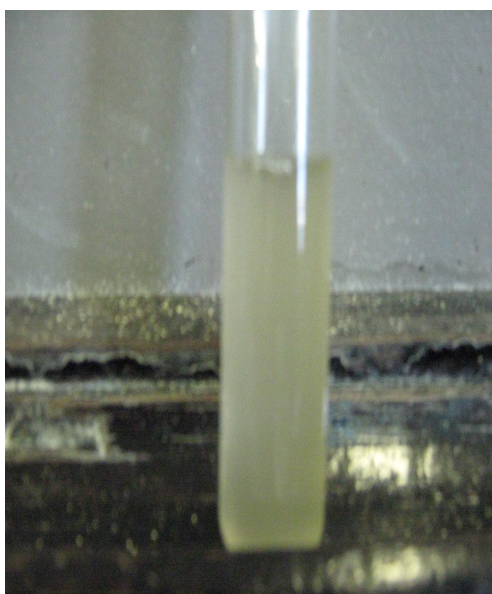
По закінченню досліджень проводили посів зерен жита в ґрунт із застосуванням бактеріо-органомінерального, мікробіологічного добрив та нітрофоски (рис.4.-10). Аналізуючи представлені результати росту жита можна зробити висновок про ефективність застосування власної рецептури бактеріо-органомінерального добрива.



Рисунок 4 – Забарвлення за Грамом



Рисунок 5 – Реакція на оксидазу



а)



б)

а) – дослідження на індол відсутня; б) – реакція відсутня

Рисунок 6 – Реакція на індол



Рисунок 7 – Результат росту жита на бактеріо-органомінеральному добриві



Рисунок 8 – Результати росту жита на рідкому мікробіологічному препараті



Рисунок 9 – Результат росту жита на звичайному ґрунті без добрив



Рисунок 1.10 – Результати росту жита із застосуванням нітрофоски

Висновки. Виходячи з результатів дослідів, можливо розробити рекомендації щодо відновлення ґрунту за рахунок ефективного застосування біотехнологічних підходів. Упровадження розробленої технології одержання бактеріо-орґано-мінерального добрива, до складу якого входить чиста культура роду *Agrobacterium*, оброблена шляхом вакуумування та фільтрації осадів міських стічних вод, дозволить виключити забруднення навколишнього середовища парниковими газами, важкими металами, дренажними стічними водами. Результати проведених експериментів перевірено математичними розрахунками щодо економічної доцільності даної технології. За даними підрахунків можливо стверджувати про доцільність даної технології, так як собівартість виготовленого добрива для гектарної норми складає 118,5 грн. Це в 4,9 і 1,3 рази дешевше, ніж використання існуючої технології виробництва мінеральних добрив – амофосу та нітрофоски.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. 2084431 Российская Федерация, С05F11/08. Получение торфонавозного компоста с культурой *Pseudomonas fluorescens* 15 ВСХМ-478 / Юдкин Л.Ю., Ковалев Н.Г., Хотянович А.В., Темнова О.В.; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственного использования мелиорированных земель, Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной микробиологии. – № 93044135/13; заявл. 31.08.1993; опубл. 20.07.97., БИ № 8. – 3с.
2. Промышленная микробиология: учебное пособие для вузов / под общ. ред. Егорова Н.С. – М.: Высшая школа, 1989. – 688с.: ил.
3. Зубик С.В. Техноекологія. Джерела забруднення і захист навколишнього середовища: навч. посібник / Зубик С.В. – Львів: Оріяна-Нова, 2007. – 400с.

Надійшла до редколегії 29.04.2013.

Дніпродзержинський державний технічний університет

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ АМІНОКИСЛОТИ ТРИПТОФАНУ

Вступ. Триптофан – незамінна амінокислота. В невеликих кількостях міститься у багатьох природних білках. Приймає участь в утворенні нікотинової кислоти і серотоніну (у ссавців, в тому числі людини), пігментів очей оммахромів (у комах), гетероауксинів, індиго, ряду алкалоїдів (у рослин). Порушення обміну триптофану призводять до недоумства, а також можуть слугувати показниками таких захворювань, як туберкульоз, рак, діабет. Недолік триптофану в кормах та їжі може бути причиною функціональних і органічних розладів у тварин та людини [1].

Маючи на увазі все це, можна стверджувати, що споживання триптофану з їжею є досить актуальним питанням. Тому є необхідним здійснювати якісний та кількісний контроль за його вмістом у білковій їжі.

Запропонована в даній роботі методика кількісного визначення триптофану з успіхом може бути використана для такого роду контролю.

Авторами [2] показано, що вміст триптофану у білку казеїну складає від 1 до 1,7%. Нами було встановлено, що вміст триптофану складає 1,4%. Для отримання більш точних результатів казеїн брали свіжий, який самостійно готували.

Постановка задачі. Розробити методику визначення амінокислоти триптофану, яка б була легкою у її здійсненні та не містила прекурсори.

Результати роботи.

1. Наукове обґрунтування.

Триптофан – α -аміно- β -індолілпропіонова кислота, яка має структурну формулу зображену на рис.1.

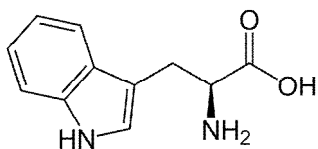


Рисунок 1 – Структурна формула триптофану

Триптофан належить до азотмісних гетероциклічних ароматичних сполук.

Реакції на визначення триптофану обумовленні наявністю в його структурі індольного ядра. Переважна більшість таких реакцій являє собою взаємодію триптофану (фрагменту індолу) з різноманітними альдегідами (карбонільною компонентою) у кислому середовищі, причому реакція замі-

щення в індольному ядрі йде у положенні 2. Продукт такої взаємодії представляє собою конденсовану сполуку двох молекул триптофану і молекули альдегіду (рис.2).

Саме такого роду реакція використовувалася для розроблення методики визначення триптофану у даній науковій роботі.

Оскільки продукт реакції має забарвлення, яке залежить від певного альдегіду, це дає можливість застосовувати колориметричні методи для кількісного визначення триптофану.

2. Методика експерименту.

Прототипом для створення нової методики послужила методика Вуазене-Рода, видозмінена Томасом [2]. Це найбільш проста у здійсненні методика, тому її і взяли за основу.

У якості альдегіду, на відміну від оригінальної методики, замість реактиву Ерліха

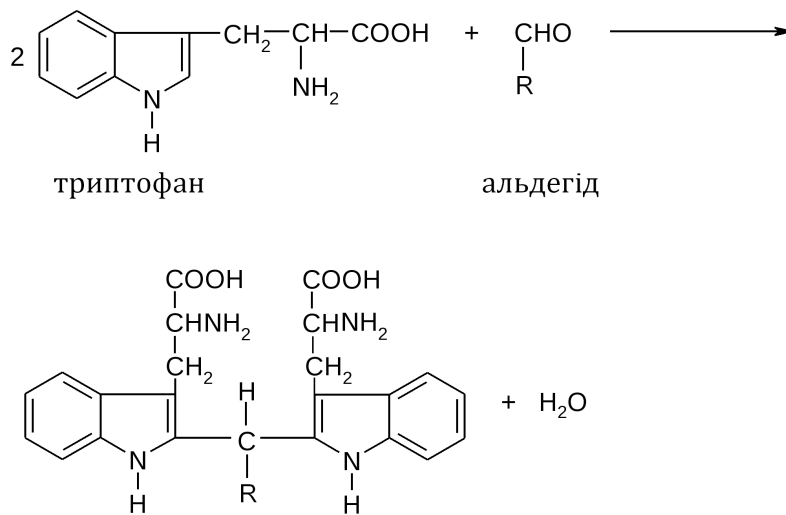


Рисунок 2 – Реакція триптофану з альдегідом

(*p*-N, N-диметиламіно-бензальдегіда) використали ванілін, який являє собою 4-гідрокси-3-метоксибензальдегід. Замість соляної кислоти використали ортофосфорну кислоту з добавкою хлористого натрію. Така заміна є рівноцінною, оскільки під час нагрівання розчину фосфорної кислоти з хлористим натрієм виділяється хлористий водень.

Дослід проводився у кілька етапів:

1) приготування розчину гідролізату. Гідролізат готувався з 1,35 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2 г NaF, 400 мг казеїну, 100 мг панкреатину шляхом розведення у дистильованій воді і доведенням об'єму розчину до 100 мл. Розчин залишили на 7 діб у термостаті при 37°C . Далі його нагріли до кипіння, охолодили, додали 1,6 мл льодяної оцтової кислоти до слабокислої реакції, знову нагріли до кипіння, центрифугували 1 год. та декантували з осаду;

2) приготування розчину триптофану. У мірну колбу на 100 мл помістили 2 г NaF і 0,1 г L-триптофану і додали води, заповнивши її наполовину. Колбу закрили гумовою пробкою та інтенсивно її струшували. Коли весь триптофан змочився і частина його перейшла у розчин, об'єм розчину довели до 100 мл і залишили до повного розчинення.

3 мл розчину триптофану помістили у мірну колбу на 100 мл і довели об'єм до 100 мл. У досліді даний розчин взяли у кількості 10 мл;

3) приготування 2%-го розчину ваніліну у 40%-й фосфорній кислоті. 2,7 мл 85%-ї ортофосфорної кислоти додали до 5,3 мл дистильованої води і у отриманому розчині розчинили 0,205 г ваніліну;

4) приготування досліджуваного розчину. До 10 мл розчину гідролізату додали 2 мл 2%-го розчину ваніліну у 40%-й ортофосфорній кислоті і довели об'єм розчину до 20 мл 85%-ю фосфорною кислотою;

5) приготування порівняльного розчину. Порівняльний розчин готується аналогічним чином, але замість гідролізату додають розчин триптофану у кількості 10 мл.

До досліджуваного і порівняльного розчину додали по 1 г NaCl. Далі ці розчини нагрівали на слабокиплячій водяній бані, при цьому розчинився увесь хлористий натрій.

Після 30 хв. нагрівання від самого початку розчини забрали з нагріву. Після охолодження розчини колориметрували. Результати колориметрування наведено у табл.1.

Таблиця 1 – Оптична щільність розчинів триптофану в залежності від розведення

Розчин	Розведення							
	-	4:1	4:2	4:3	4:4	4:5	4:6	4:7
	Оптична щільність, нм							
Порівняльний	0,530	0,385	0,320	0,280	0,237	0,208	0,187	0,173
Досліджуваний	0,500	0,380	0,320	0,265	0,227	0,200	0,184	0,117

3. Математичне обґрунтування результатів дослідження.

Спочатку визначили молярні концентрації триптофану у порівняльному розчині на всіх етапах розведення, потім за законом Бугера-Ламберта-Бера та методом молярного коефіцієнта світлопоглинання знайшли молярні концентрації триптофану у досліджуваному розчині на всіх етапах розведення. Результати наведено в табл.2.

Таблиця 2 – Молярні концентрації триптофану у розчинах

Розчин	Розведення							
	-	4:1	4:2	4:3	4:4	4:5	4:6	4:7
	Концентрація, ммоль/л							
Порівняльний	0,073	0,059	0,049	0,042	0,037	0,033	0,029	0,027
Досліджуваний	0,069	0,058	0,049	0,040	0,035	0,031	0,029	0,026

На підставі цих даних побудували графік залежності концентрації триптофану від оптичної щільності розчинів (рис.3).

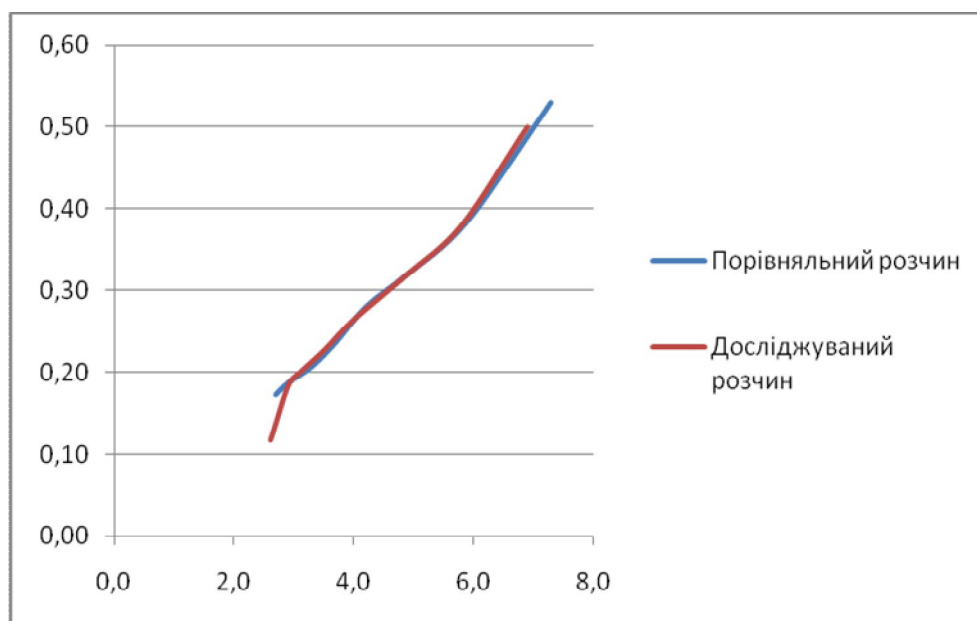


Рисунок 3 – Графік залежності концентрації триптофану у порівняльному та досліджуваному розчинах від оптичної щільності цих розчинів

Далі знайшли масові концентрації казеїну у досліджуваному розчині на всіх етапах розведення, припускаючи, що не було гідролізу. Розрахували масові концентрації триптофану у цих розчинах та його масові частки у казеїні. Результати наведено у табл.3.

Таблиця 3 – Масова частка триптофану у казеїні та їх концентрація

Речовина	Розведення							
	-	4:1	4:2	4:3	4:4	4:5	4:6	4:7
	Масова концентрація, г/л							
Триптофан	0,014	0,012	0,010	0,008	0,007	0,006	0,006	0,005
Казеїн	1,000	0,800	0,667	0,571	0,500	0,444	0,400	0,364
	Масова частка, %							
Триптофан	1,400	1,500	1,499	1,401	1,400	1,351	1,500	1,374

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. Є.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 виробництва, 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 шламi – 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 шламi, %

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 Мп.

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.

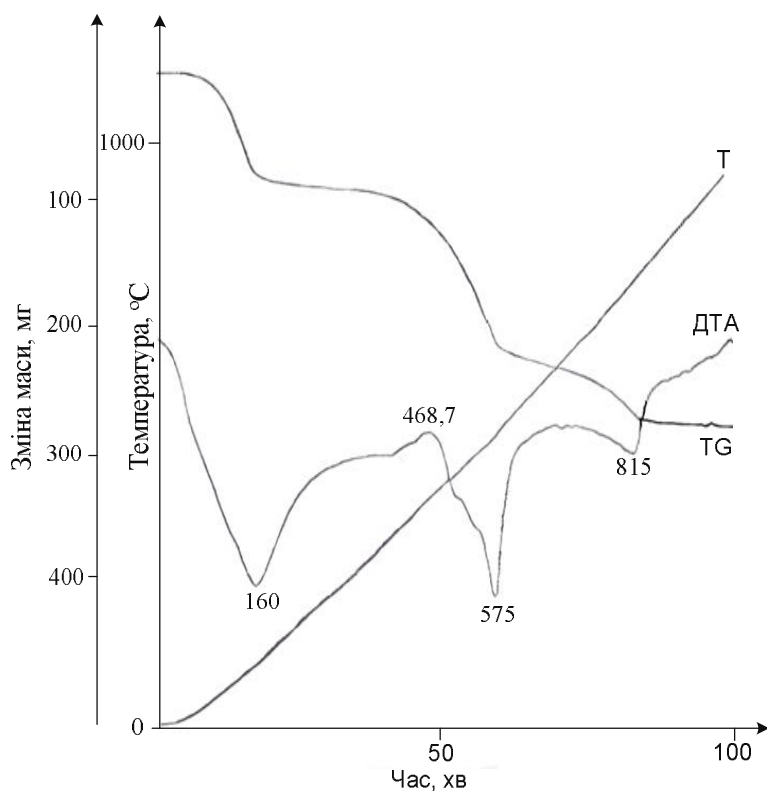
Для зразка шламу спостерігається третій процес при температурах близько 815°C, який можна пов'язати з розкладенням домішок. У зразку з кристалів такий процес не спостерігається.

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.

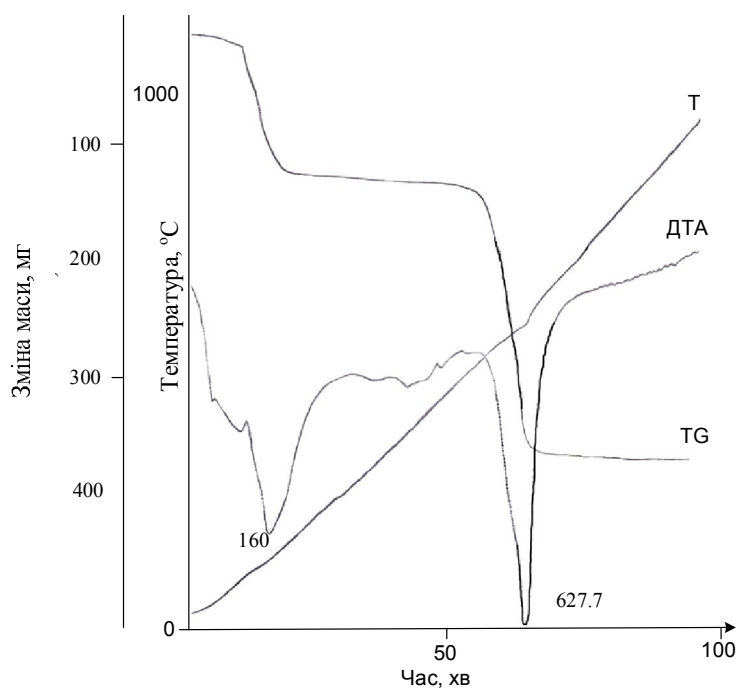
Вміст важких металів в пробах шламу не перевищує гранично допустиму концентрацію для добрих з використанням осадів стічних вод.

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-

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.

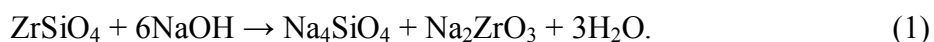
Постановка задачі. Задача роботи полягає в експериментальному дослідженні впливу фракційного складу цирконового концентрату на процес спікання його з їдким натром та подальше водне і кислотне вилугування з отриманням цільового продукту – оксихлориду цирконію.

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).

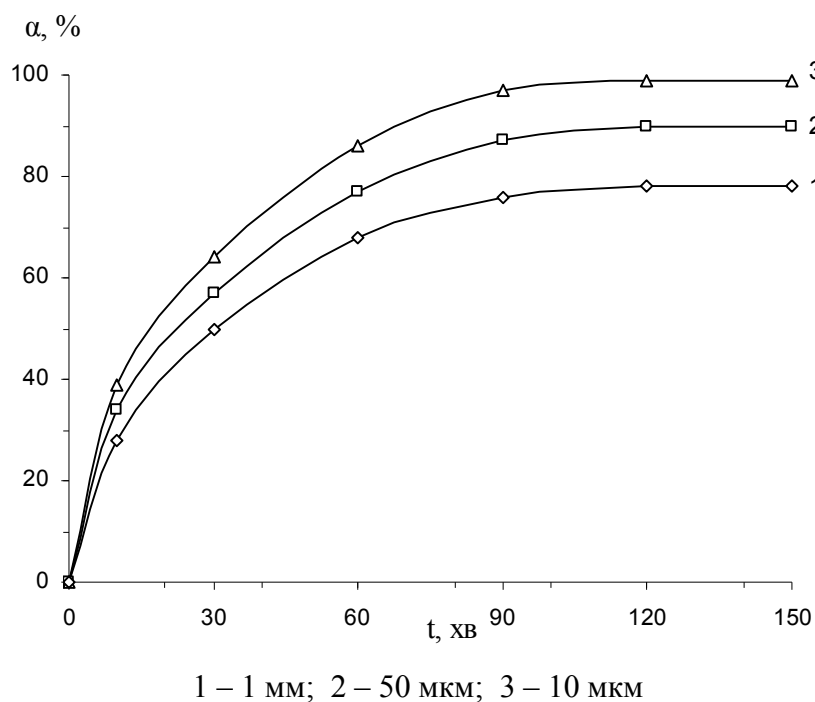


Рисунок 1 – Залежність ступеню перетворення циркону з різним розміром частинок цирконового концентрату від часу спікання при температурі процесу 650°C

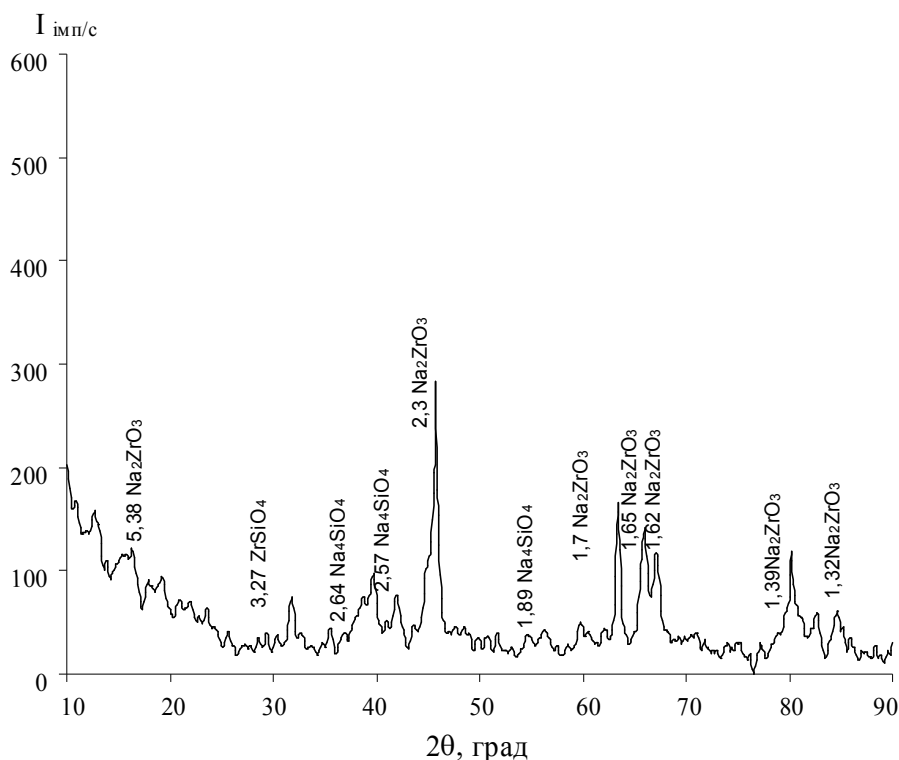


Рисунок 2 – Рентгенівська дифрактограма спіку (Co-K α – випромінювання)

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 силкат 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.

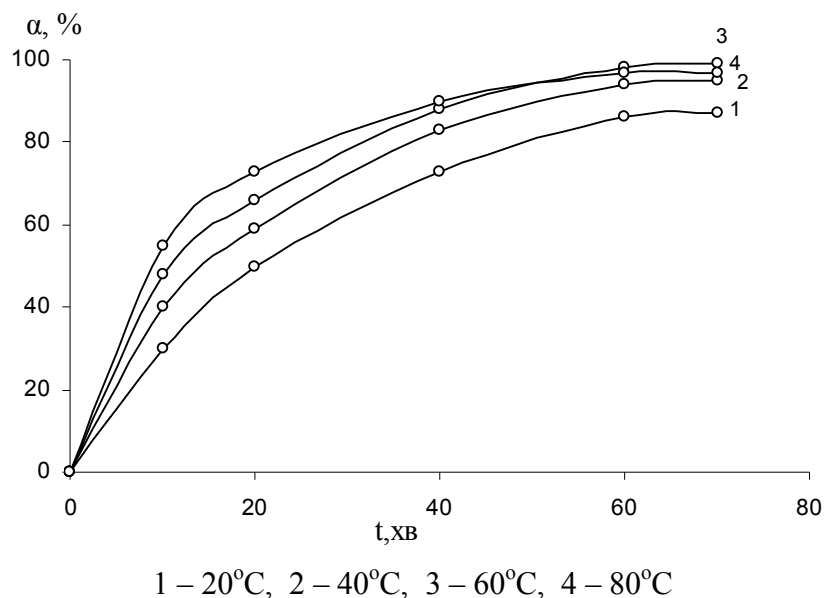


Рисунок 3 – Залежність ступеня водного вилуговування силікату натрію від часу при різній температурі процесу

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 (Na_2ZrO_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.

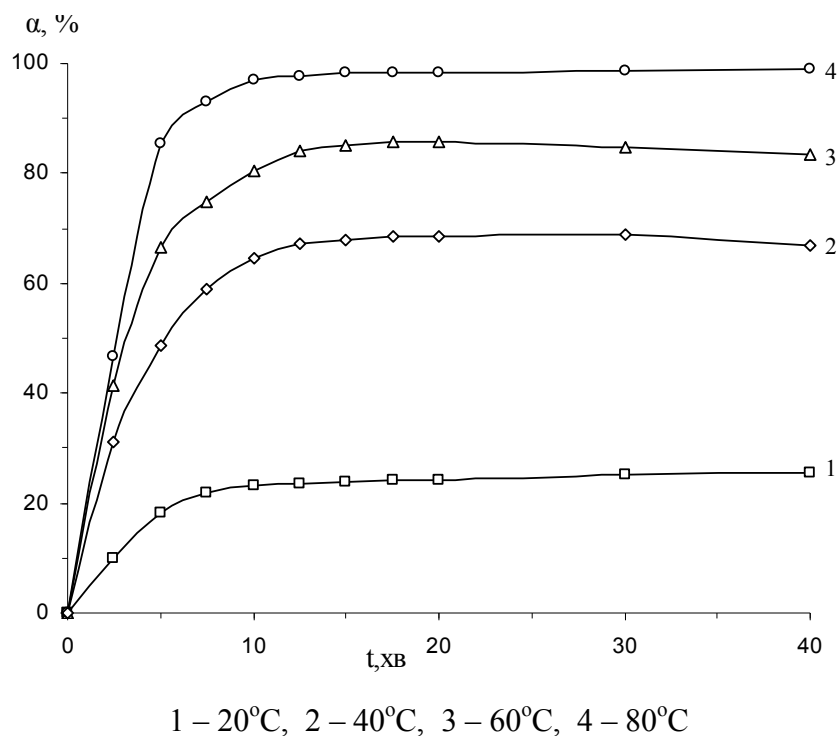


Рисунок 4 – Залежність ступеня кислотного вилугування цирконію з осаду від часу при різних температурах

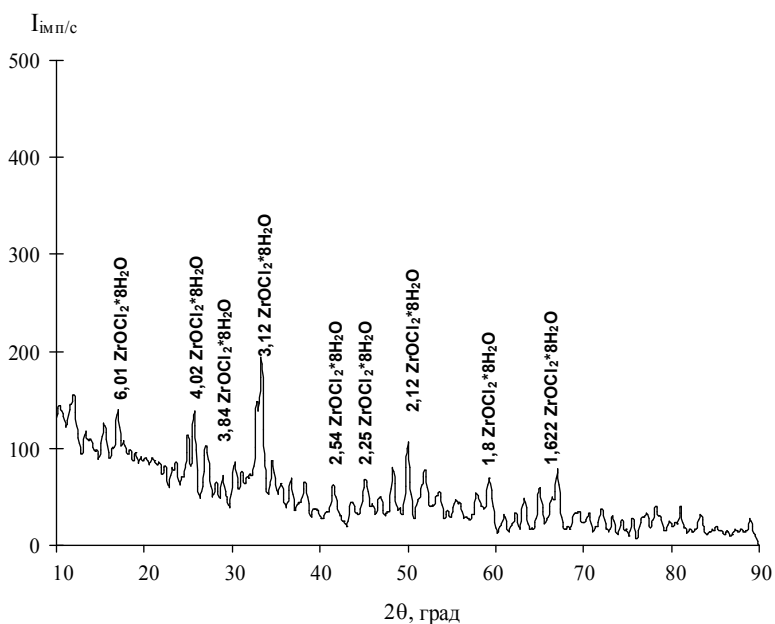


Рисунок 5 – Рентгенівська дифрактограма осаду, отриманого з солянокислого розчину

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°C дає можливість стверджувати, що цирконовий 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°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. – Днепропетровск. – 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-

ту є не новим, але до недавнього часу закритим і тому маловідомим. Дослідження є продовженням роботи авторів, яка була розпочата наприкінці 80-х – на початку 90-х років минулого сторіччя.

Постановка задачі. Метою роботи є дослідження процесу отримання оксидів азоту з молекулярного азоту шляхом окиснення останнього кисневими сполуками азоту.

Результати роботи. Дослідження проводилися у двох напрямках: отримання оксидів азоту шляхом окиснення молекулярного азоту на кобальтово-стронцієвому каталізаторі газовою сумішшю парів нітратної кислоти і кисню та газовою сумішшю парів нітратної кислоти, кисню та оксидів азоту. У рамках даної публікації розглядаються результати досліджень за першим напрямком, тобто окиснення азоту сумішшю парів нітратної кислоти та кисню або тільки парами нітратної кислоти.

У якості основної сировини використовували молекулярний азот та кисень повітря або газоподібні азот та кисень з балонів. Нітратна кислота для отримання парів у визначеній кількості подавалася у спеціальний апарат, у якому відбувалося насичення газової суміші парами кислоти. У якості каталізатора застосовували високотемпературний каталізатор на основі оксиду кобальту та оксиду цирконію типу К-04 (МХД), який містить оксид цирконію з додаванням одного відсотку оксиду кобальту.

Дослідження проводилися на установці, схема якої представлена на рис. 1.

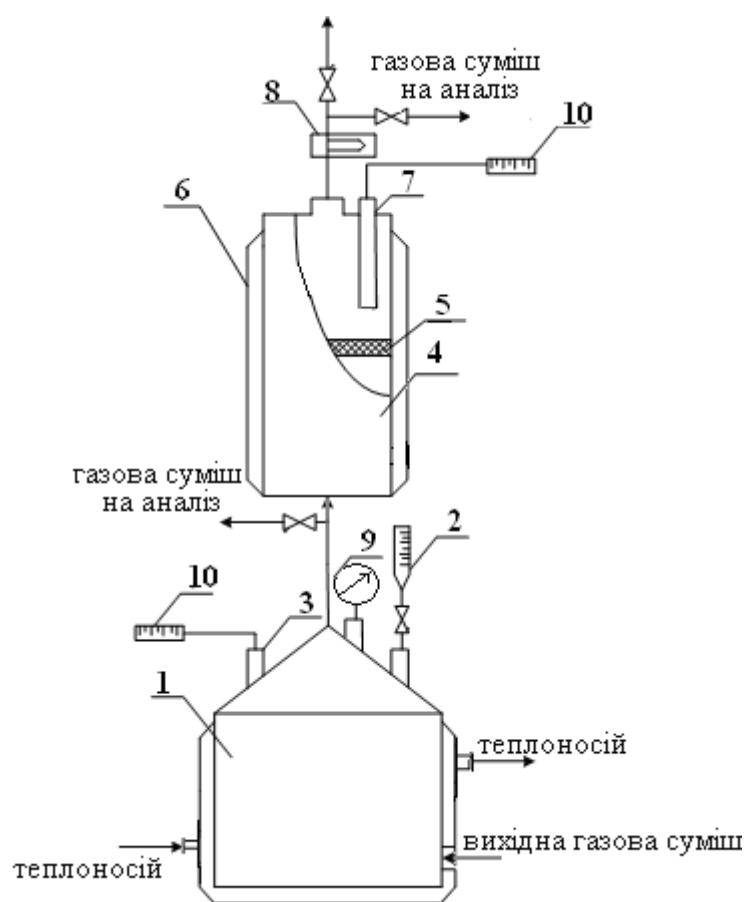


Рисунок 1 – Схема установки для дослідження процесу окиснення азоту

(термопари ТХК – Тип L 17 та мілівольтметри 10), тиску (манометр 9) та витрати газової суміші на виході з реактора (витратомір 8).

Вихідний газ, який містить азот або суміш азоту та кисню у визначених пропорціях, надходить в апарат для підготовки паро-газової суміші 1 (насичувач), який являє собою ємність з нержавіючої сталі, оснащену сорочкою та термокарманом 3. Нітратна кислота у визначеній кількості заливається у насичувач через воронку 2. Газова суміш молекулярного азоту та кисню поступає у насичувач через перфоровану нержавіючу трубку внутрішнім діаметром 12 мм, яка розташована в апараті 1 таким чином, щоб забезпечити рівномірний розподіл газу у рідині. У насичувачі відбувається насичення газової суміші парами нітратної кислоти, і паро-газова суміш потрапляє у реактор 4, оснащений електрорігівачем 6, решіткою для розміщення каталізатора 5 та термокарманом 7.

В установці передбачені контроль та регулювання температури у реакторі та насичувачі

Окиснення молекулярного азоту кисневими сполуками азоту є складним процесом, на який можуть впливати багато різних чинників. Дослідження проводили при температурі в реакторі 460-490⁰С, температурі в насичувачі 19-65⁰С, тиску у насичувачі 1-16 атм, об'ємній швидкості газової суміші від 3,5 до 7 літрів у хвилину.

За основний показник ефективності процесу окиснення молекулярного азоту прийнято приріст вмісту оксидів азоту в газовій фазі після каталізатора порівняно із вмістом оксидів азоту в суміші до каталізатора у відсотках, який розраховано за формулою:

$$П = \frac{M_{NO_x(вих)} - M_{NO_x(вх)}}{M_{NO_x(вх)}} \cdot 100\%$$

де $M_{NO_x(вх)}, M_{NO_x(вих)}$ – кількість оксидів азоту на вході та виході з реактора.

При вищезазначених умовах проведення експерименту відбувається стійкий приріст оксидів азоту у газі після каталізатора, величина якого залежить від таких факторів, як вміст оксидів азоту та кисню у вихідній газовій суміші, температура в зоні каталізу та у насичувачі, об'ємна швидкість вихідної газової суміші.

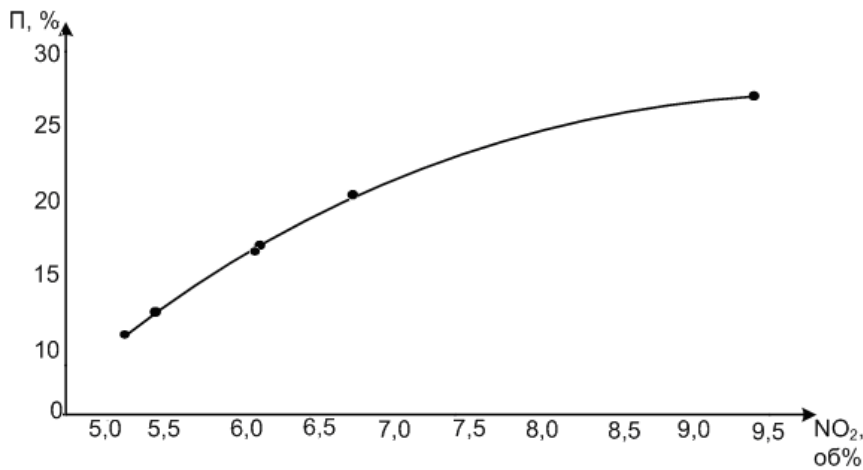


Рисунок 2 – Залежність приросту оксидів азоту від вмісту NO₂ у вихідній газовій суміші

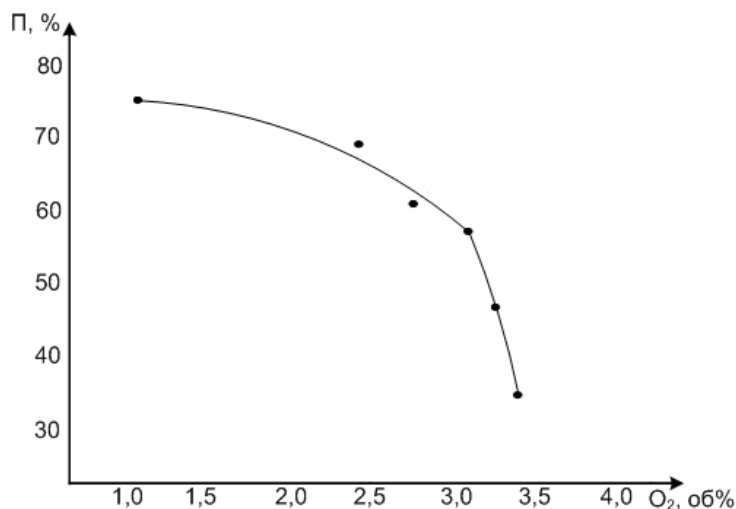


Рисунок 3 – Залежність приросту оксидів азоту від вмісту O₂ у вихідній газовій суміші

На рис.2 представлено залежність приросту оксидів азоту у газовій суміші після каталізатора від вмісту NO₂ у вихідній газовій суміші без кисню.

З підвищенням вмісту оксидів азоту в газовій фазі приріст оксидів азоту збільшується. Однак без додавання кисню у вихідну газову суміш максимальне значення приросту оксидів азоту на виході не перевищує 30%.

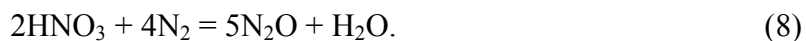
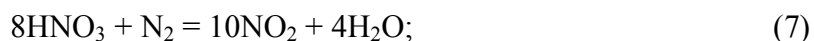
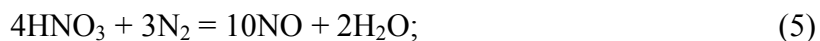
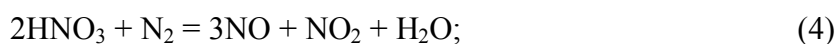
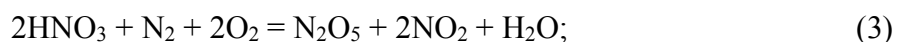
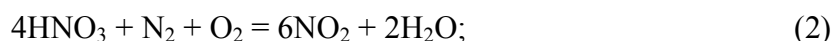
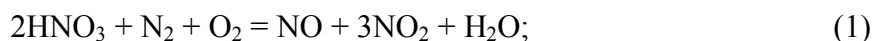
Оскільки цікавим є використання у якості сировини азоту повітря, проведено дослідження впливу кисню на процес окиснення молекулярного азоту (рис.3).

З підвищенням вмісту кисню в газовій фазі з 1,0 до 3,5% у досліджуваних умовах приріст оксидів азоту у газовій суміші на виході з реактора зменшується, причому, особливо різко зниження відбувається при вмісті кисню в газовій фазі, більшому від 2,5%. З рис.3 вид-

но, що, хоча збільшення кількості кисню у вихідній газовій суміші призводить до зниження приросту оксидів азоту, значення приросту при концентраціях кисню до 2,5% значно вищі, ніж у відсутності останнього, і складають 55-75%.

Слід зазначити, що швидкість потоку вихідної газової суміші також значно впливає на ступінь протікання процесу в досліджуваному інтервалі від 3,5 до 7 л/хв. Зі збільшенням об'ємної швидкості в указаних інтервалах середній приріст зменшується з 34,62% до 25,6%.

У процесі каталітичного окиснення молекулярного азоту парами нітратної кислоти при підвищених температурах і в умовах спеціальної підготовки газової суміші теоретично можливим є протікання багатьох реакцій, зокрема наступних:



Для визначення найбільш вірогідного механізму процесу окиснення молекулярного азоту розраховано зміну енергії Гіббса (ΔH_T), ентропію (ΔS_T) та ізобарно-ізотермічний потенціал (ΔG_T). Зміну енергії Гіббса вищезазначених реакцій розраховано за рівнянням Кірхгофа [2]:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT,$$

де ΔC_p – різниця ізобарної теплоємності продуктів реакції та вихідних речовин;

T_1 – температура за стандартних умов, 298 К;

T_2 – температура процесу каталітичного окиснення азоту, 763 К.

Зміну ентропії та ізобарно-ізотермічний потенціал розраховано за формулою [2]:

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT;$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Результати розрахунків представлено в табл.1, з якої видно, що всі можливі реакції окиснення молекулярного азоту парами нітратної кислота або сумішшю парів нітратної кислоти та кисню є ендотермічними. Причому, ізобарний потенціал за нормальних умов для всіх наведених реакцій має велике позитивне значення, що свідчить про те, що перебіг реакцій неможливий.

При температурі 763К всі реакції мають $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, знак же ΔG залежить від співвідношення ΔH і $T\Delta S$.

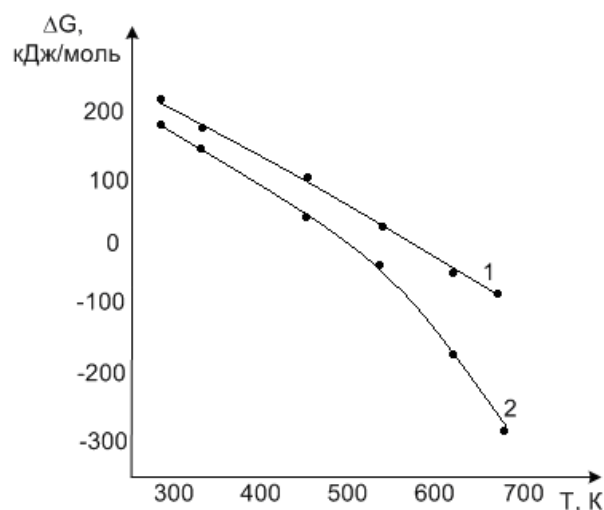
Протікання будь-якої реакції можливе, якщо вона супроводжується зменшенням ізобарного потенціалу. При температурі 490⁰С, при якій проведені дослідження, протікання реакцій (5) та (8) неможливе, оскільки енергія Гіббса має велике позитивне значення. Реакції (2), (3), (6), (7) при вказаній температурі можуть протікати так, як і реак-

Таблиця 1 – Розрахункові значення зміни енергії Гіббса, ентропії та ізобарно-ізотермічного потенціалу

Номер реакції	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔH_{763} , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль · К	ΔS_{763} , Дж/моль · К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{763} , кДж/моль
1	219,84	283,86	189,44	316,44	163,39	42,4
2	257,16	384,76	354,14	607,06	151,63	-78,43
3	107,69	183,29	410,08	558,90	110,59	-243,14
4	333,98	401,59	335,64	469,32	233,96	43,50
5	964,62	1095,10	635,5	898,24	769,88	409,74
6	371,3	519,40	500,34	793,07	222,20	-85,72
7	445,94	741,32	829,74	1340,95	198,68	-281,82
8	436,06	504,85	-11,69	122,94	439,54	411,05

ції (1) та (4), але останні – при більш високих температурах.

Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій окиснення (6) та (7) від температури представлено на рис.4.



- 1 – крива для реакції (6);
- 2 – крива для реакції (7)

Рисунок 4 – Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції від температури

З підвищенням температури величина ізобарно-ізотермічного потенціалу стає все більш негативною. Енергія Гіббса для реакції (6) (крива 1) набуває негативного значення за температури більше 600К (327⁰С), а для реакції (7) (крива 2) – приблизно при 500К (227⁰С). Тобто за зазначених температур вже відбувається утворення оксидів азоту.

Розраховані константи хімічних реакцій (6) та (7) (табл.2) свідчать про те, що за нормальних умов протікання хімічних реакцій неможливе, але з підвищенням температури константи рівноваги зростають, і рівновага реакцій зміщується в сторону утворення продуктів реакції.

Таблиця 2 – Константи рівноваги реакцій (7) та (8) у залежності від температури

Температура, К	Константа рівноваги $K_{рівн}$	
	реакції	
	$4HNO_3 + N_2 = 2NO + 4NO_2 + 2H_2O$	$8HNO_3 + N_2 = 10NO_2 + 4H_2O$
298	$1,076 \cdot 10^{-39}$	$1,434 \cdot 10^{-35}$
363	$1,502 \cdot 10^{-27}$	$4,122 \cdot 10^{-21}$
463	$3,009 \cdot 10^{-15}$	$1,164 \cdot 10^{-4}$
563	$1,490 \cdot 10^{-6}$	$2,308 \cdot 10^6$
663	5,076	$8,835 \cdot 10^{14}$
763	$7,437 \cdot 10^5$	$2,010 \cdot 10^{19}$

Слід зазначити, що у ході досліджень проведені досліди щодо окиснення молекулярного азоту на каталізаторі при температурі 490⁰С шляхом подачі молекулярного азоту або азотно-кисневої суміші відразу на каталізатор без насичування її парами нітратної кислоти. Приросту оксидів азоту у газовій суміші після каталізатора у порівнянні з вихідною газовою сумішшю не спостерігалось у жодному випадку. Тобто, окиснення молекулярного азоту киснем у досліджуваних умовах не відбувається.

Висновки. Підсумовуючі результати досліджень окиснення молекулярного азоту, можливо дістатись висновку, що каталітичне окиснення молекулярного азоту парами нітратної кислоти у присутності або відсутності кисню при температурі 450-490⁰С на цирконієвому каталізаторі зі спеціальною підготовкою вихідної газової суміші є можливим. У якості кінцевого продукту в процесі утворюються оксиди азоту (NO₂) певної концентрації, які можуть бути перероблені в нітратну кислоту або інші продукти хімічної технології.

Застосування оксидно-цирконієвого каталізатора К-04 в процесі окиснення молекулярного азоту кисневими сполуками азоту замість зазвичай використовуваних платиноїдних сіток сприяє зниженню вартості отриманого продукту (оксидів азоту) без погіршення якості останнього.

Термодинамічні та кінетичні розрахунки можливих реакцій окиснення молекулярного азоту парами нітратної кислоти показали, що з ряду теоретично можливих реакцій найбільш вірогідним є протікання реакцій (2), (3) та (6), (7), причому, застосування каталізатора, підвищеної температури у зоні каталізу та спеціальної підготовки вихідної газової суміші сприяє протіканню процесу утворення оксидів азоту з молекулярного азоту.

В цілому, процес окиснення молекулярного азоту сумішшю парів нітратної кислоти та кисню або парами нітратної кислоти без кисню є складним, багатопараметричним процесом, на протікання якого впливають багато факторів – контрольованих, таких як температура, тиск, концентрації речовин, витрати вихідних речовин, склад та фізико-хімічні властивості каталізатора, та неконтрольованих на даному етапі досліджень – таких як, наприклад, коливання рідкої фази у насичувачі при пропусканні через неї газової суміші під тиском, що впливають на вихід оксидів азоту. Тому для отримання більш стійких результатів та більш достовірних висновків потрібні додаткові дослідження.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. 2070865 С01В21/26 Российская Федерация. Способ получения оксидов азота / [Караваев М.М., Иванов Ю.А., Кисиль И.М., Лоцман А.А. и др.]; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Нитрохим". – № 95112425/25; заявл. 19.07.1995; опубл. 27.12.1996.
2. Коренев Ю.М. Общая и неорганическая химия. Часть III: Основы химической термодинамики и кинетики / Ю.М.Коренев, В.П.Овчаренко. – М.: Издательство Московского университета, 2002. – 48с.

Надійшла до редколегії 20.11.2012.