

directed carbocyclizations of epoxides // *Tetrahedron*. – 2000. – Vol. 56. – № 45. – P. 8779–8794.

3. Oyama T., Yamashita T., Suzuki T., Ebitani K., Hoshino M., Iijima T., Tomoi M. Photo-crosslinking of polystyrenes having pendant epoxy groups // *Reactive and functional polymers*. – 2000. – Vol. 49. – № 2. – P. 99–116.

4. Trach Yu., Nykypanchuk M., Komarenska Z. Kinetics of the reaction between ethylallyl ethylacrylate and tert-butyl hydroperoxide in the presence of molybdenum catalysts // *Polish J. Chem.* – 2002. – Vol. 76. – P. 1323–1332.

5. Трач Ю.Б., Макома О.И. Кинетические закономерности гидропероксидного эпоксицирования октена-1 в присутствии  $\text{MoB}_2$  // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 245–248.

6. Milas N.A., Surgenor D.M. Studies in organic peroxides. VIII. *t*-butyl hydroperoxide and di-*t*-butyl peroxide // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1946. – Vol. 68. – № 2. – P. 205–208.

7. Цепалов В.Ф. // *Заводская лаборатория*. – 1964. – № 1. – С. 111–112.

8. Кучер Р.В., Опейда И.А. Соокисление органических веществ в жидкой фазе. – К.: Наукова думка, 1989. – 208 с.

9. Никипанчук М.В., Черняк Б.И., Козак С.И., Котур М.Г., Трач Ю.Б. Реакційна здатність пероксидного радикалу в реакції продовження ланцюга при окисненні октену-1 // *Укр. хим. журн.* – 1999. – Т. 65. – № 7–8. – С. 139–144.

УДК 66.074.3:546.22

О.Я. Микула, А.І. Верховій

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ВПЛИВ ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА НА СІРКОПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ ВИПАЛІ ВІДХОДІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ ІЗ ТВЕРДИМИ ДОДАТКАМИ

© Микула О.Я., Верховій А.І., 2004

**Вивчено вплив газового середовища та твердих додатків на окиснення сполук сірки під час термооброблення керамічних виробів із відходів збагачення вугілля.**

**Learned influence of gaseous environment and hard additions on oxidation of sulphur compounds attached to heat treatment of ceramic wares from coal enriching departures.**

**Постановка проблеми.** Серед багаточисленних відходів, які можна використовувати у виробництві будівельних матеріалів, є відходи вуглезбагачення. За хімічним і мінералогічним складом вони придатні для виготовлення будівельної цегли, а наявне у їх складі вугілля зумовлює значну економію природного газу, необхідного для випалювання (до 80 %). Будівельна цегла, виготовлена із такої сировини, є високоякісною і відповідає умовам стандартів [1].

Спроби практичного застосування цієї сировини у виробництві будівельної цегли у великій кількості не мали успіху внаслідок сильного забруднення димових газів сірки (IV) оксидом. Відходи вуглезбагачення містять 2–5 % сірки (у перерахунку на елементну), яка під час термооброблення переходить у сірки (IV) оксид ( $\text{SO}_2$ ), що з димовими газами викидається у атмосферу. Великі об'єми пічних газів та низький вміст у їх складі  $\text{SO}_2$  дуже ускладнюють їх очищення.

Найприйнятним вирішенням цього питання може вважатись введення у склад шихти активних твердих додатків, що дають змогу перевести сполуки сірки у термічностійкі і водонерозчинні сульфати. Тому завдання полягає у аналізі причин сірковиділення у пічні гази при випалі відходів вуглезбагачення з додатками керамічною масою і пошук шляхів їх усунення. Важливим є вибір дешевих і легкодоступних твердих додатків. Зокрема для окиснення сполук сірки вуглевідходів можна застосовувати оксид заліза (III).

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У відходах вуглезбагачення сірка знаходиться у трьох формах: піритна, органічна і сульфатна [2]. Під час нагрівання вуглевідходів в інтервалі

температур 300–600 °С відбувається розклад піриту на заліза сульфід і елементну сірку та розклад органічних сірковмісних сполук з утворенням S, SO<sub>2</sub>. Елементна сірка, взаємодіючи з киснем пічних газів, окислюється до оксиду сірки (IV). При подальшому нагріванні вуглевідходів до температури 800–950 °С відбувається окиснення заліза сульфідів також з утворенням двооксиду сірки (IV). Сульфатна сірка під час випалювання залишається незмінною. Проведені раніше дослідження із введенням у склад шихти кальцієвмісних сіркозв'язуючих додатків показали можливість різкого зменшення сірки (IV) оксиду у пічних газах. Однак при великому вмісті сірки у відходах вуглезбагачення (більше 4 % у перерахунку на елементну) вони є все ще великі. Аналіз результатів досліджень показав, що основною причиною проскоку сірки (IV) оксиду за наявності у шихті кальцієвмісних додатків є те, що сполуки сірки не повністю окислюються в об'ємі виробів при недостатній кількості кисню у пічних газах [2, 3]. Тобто при недостатній кількості кисню у пічних газах не досягається високого ступеня зв'язування сполук сірки в об'ємі керамічних виробів кальцієвмісними додатками. Основний проскок сполук сірки у цьому випадку спостерігається за температур 300–600 °С. Це питання вимагає додаткового вивчення.

При сумісному введенні оксиду мангану (IV) та вапняку утворюються термічностійкі і нерозчинні сульфати, які не розкладаються при температурі випалу 950 °С. Оптимальними мольними співвідношеннями слід рахувати MnO<sub>2</sub> : S = 1,8–2,0 і CaCO<sub>3</sub> : S = 3,5–4,0. При таких співвідношеннях ступінь зв'язування сірки становить 96–98 % [3]. Однак використання сировинних матеріалів MnO<sub>2</sub> у великих об'ємах для виробництва будівельної цегли є ускладнене через його порівняну малопоширеність у природі.

У [5] доведена можливість проведення реакції взаємодії між FeS<sub>2</sub> і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за температури ~600 °С. При цьому можлива взаємодія як самого FeS<sub>2</sub>, так і продуктів його термічного розкладу – FeS<sub>2</sub> і S. Однак це питання є невивченими для відходів вуглезбагачення.

Для зв'язування сполук сірки додатками важливим є склад газового середовища, тобто вміст у ньому кисню, що дифундує у пори і впливає на сіркоперетворення під час термооброблення керамічних виробів.

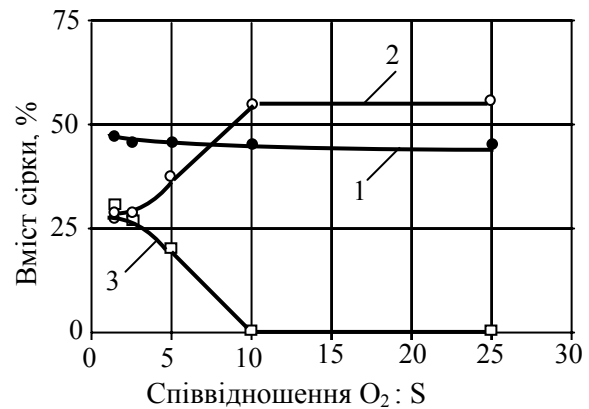
**Мета роботи** – експериментальне визначення впливу кисню пічних газів на сіркоперетворення при випалюванні відходів вуглезбагачення за температури 600 °С, а також експериментальне вивчення впливу оксиду заліза (III) на зв'язування сполук сірки у цьому інтервалі температур.

Дослідження проводили на лабораторній установці, за методикою, описаною раніше [2]. При цьому проводили аналізи газової та твердої фаз за різних температур. Експериментально вивчали сіркоперетворення при випалі відходів вуглезбагачення як без додатків, так і з твердими додатками. У ході експерименту проводили аналізи газової та твердої фази на вміст у їх складі сполук сірки [4]. Дослідження проводили із відходами збагачення вугілля Червоноградського вугільного басейну.

На рис. 1 показано залежність вмісту сірки у газовій та твердих фазах від вмісту кисню пічних газів для взірців, температура випалювання яких становила 600 °С. Саме за температур 300–600 °С є проскок сірки у газову фазу за наявності у складі шихт кальцієвмісних додатків. Дослідженнями встановлено, що за цих температур має вплив вміст кисню у пічних газах. Тобто при його недостатці (мольне співвідношення кисню пічних газів до сірки вуглевідходів нижче 10) у газову фазу надходить елементна сірка як продукт термічного розкладу полісульфідної. Вона не вловлюється кальцієвмісними додатками, що не дає змогу одержувати високі ступені зв'язування сполук сірки в об'ємі взірців у разі їх випалу [2]. Вибіркові аналізи досліджуваних зразків, випалених за температури 600 °С, на форми сполук сірки, показали, що вона знаходиться у вигляді полісульфідної. Причому її кількість практично не залежить від вмісту кисню у пічних газах (крива 1), що підтверджує проходження термічної дисоціації піриту під час термооброблення вуглевідходів.

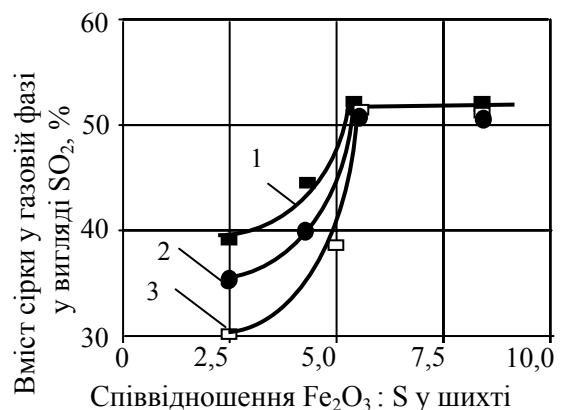
Тому для досягнення високих ступеней зв'язування сполук сірки в об'ємі виробів, важливим є забезпечити окиснення елементної сірки. Можна пропустити, що при недостатці кисню пічних газів такі умови можуть забезпечитись при введенні окиснюючих додатків, зокрема Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що стало предметом подальших досліджень.

Рис. 1. Залежність вмісту сірки у твердій і газових фазах від вмісту кисню у пічних газах за температури випалювання 600 °С. Вміст сірки, % від початкового: 1 – у твердій фазі; 2 – у газовій фазі у вигляді SO<sub>2</sub>; 3 – у газовій фазі у вигляді елементарної



За даними, показаними на рис. 2, видно окислюючу роль оксиду заліза (III) на сполуки сірки в об'ємі виробів. Зокрема, при співвідношенні Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до сірки вуглевідходів вище 5:1 різко зростає кількість SO<sub>2</sub>, тобто зменшується кількість неокисленої елементарної сірки, а при співвідношенні вище 10:1 елементарної сірки у пічних газах практично немає і є тільки SO<sub>2</sub>. При таких співвідношеннях Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : S навіть при недостатці кисню пічних газів забезпечуються умови окиснення елементарної сірки в об'ємі виробів. Збільшення вмісту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : S вище 7,5 : 1 є недоцільним, оскільки збільшує вміст додатка до вуглевідходів і може погіршити пластичні властивості керамічних мас із запропонованих шихт.

Рис. 2. Залежність вмісту сірки у газовій фазі від співвідношення Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до сірки вуглевідходів у шихті за температури випалювання 600 °С. Співвідношення O<sub>2</sub> до сірки вуглевідходів: 1 – 5:1; 2 – 2,5:1; 3 – 1,8:1



**Висновки.** На підставі результатів експериментальних досліджень випалювання відходів вуглезабагачення в окисному середовищі можна зробити такі висновки:

1. Для забезпечення вищих ступеней зв'язування сполук сірки додатками потрібно забезпечити окиснення сірки в об'ємі виробів при співвідношенні кисню пічних газів до сірки вуглевідходів не нижче 10 : 1.

2. Для окиснення сполук сірки, крім додатка Са(ОН)<sub>2</sub>, до складу шихти потрібно вводити Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у співвідношенні до сірки вуглевідходів 2,5...10 : 1.

Завданням подальших досліджень повинно бути визначення найбільш ефективних і економічно доцільних додатків, які б мали у своєму складі Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і були доступні для промислового використання. Також потрібно проводити дослідження по підбору шихт, що містять, крім Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, і сіркозв'язуючі додатки.

1. Энергосберегающие технологии производства стеновой керамики / Д.И. Швайка, А.П. Выговская, О.Ф. Шкарлинский. – К.: Будівельник, 1987. – 118 с. 2. Микула О.Я., Верховий А.І., Дубіль О.С. Про використання відходів вуглезабагачення для виробництва керамічних виробів // Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". – 1996. – № 298. – С. 132–133. 3. Яворський В.Т., Калимон Я.А.,

Верхомій А.І., Микула О.Я., Ханик М.І. До питання зв'язування сполук сірки додатками під час одержання будівельної цегли із відходів вуглезбагачення // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2002. – № 461. – С. 22–24. 4. Яворський В.Т., Верхомій А.І., Микула О.Я. Підбір методик для визначення сполук сірки в керамічних виробках // Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". – 1998. – № 339. – С. 147–149. 5. Васильев Б.Т., Отвагина М.И. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1985. – 384 с.

УДК 661.546.562(088.8)

В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, О.В. Єфремов, А.В. Перекупко  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## НОВА ТЕХНОЛОГІЯ МАЛАХІТУ З РОЗЧИНІВ НІТРАТУ МІДІ (II) І КАЛЬЦИНОВАНОЇ СОДИ

© Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Єфремов О.В., Перекупко А.В., 2004

Розроблено нову технологію основного карбонату міді  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$  (малахіту), початковою сировиною для одержання якого служать розчини нітрату міді (II) і кальцинованої соди. Технологічний процес складається з таких основних стадій: осадження малахіту; його протитечійне репульпаційне промивання; сушіння відфільтрованого продукту; випарювання маточного розчину; кристалізація з випареного розчину нітрату натрію; центрифугування і сушіння осаду з одержанням товарної натрієвої селітри.

The new technology of basic copper carbonate obtaining by the interaction of the cupric nitrate and caustic soda solutions has been offered. There are some stages in the technological process such as: precipitation of basic copper carbonate; upstream suspended washing of sediment; drying of filtration out basic product; evaporation of solution with following sodium nitrate crystallization; spinning and drying for sodium saltpetre obtaining.

Необхідним компонентом для виробництва мідних каталізаторів є основний карбонат міді (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$  – малахіт. Зараз Україна закуповує готові мідні каталізатори за кордоном, водночас маючи великі обсяги власної мідної сировини, зокрема, мідний брухт. Його розчиненням у розведених нітратній кислоті за простою технологією [1] одержують розчин нітрату міді (II), який містить (г/л):  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  740...750;  $\text{HNO}_3$  4...6;  $\text{H}_2\text{O}$  750...800.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Існуючі технології малахіту ґрунтуються на використанні розчинів сульфату міді (мідного купоросу) та гідрокарбонату натрію як початкової сировини [2–4]. Однак, як відомо, промислове виробництво мідного купоросу з сульфатної кислоти і мідного брухту є дуже енергоємним та багатостадійним. Гідрокарбонат натрію також належить до високовартісних і дефіцитних продуктів. У наших попередніх роботах [5–7] наводяться результати досліджень, на підставі яких визначені оптимальні параметри окремих стадій технологічного процесу одержання малахіту з доступнішої і значно дешевшої сировини – розчинів нітрату міді (II) і кальцинованої соди.

**Постановка проблеми.** Розроблення нової ефективної технології малахіту з використанням доступніших і дешевших початкових реагентів є своєчасним і актуальним завданням, вирішення якого дасть можливість забезпечити Україну власною сировиною для виробництва мідних каталізаторів.