

кладання цих факторів сприяє збільшенню значень відношення $\Delta M/M_0$, тобто кінетичного коефіцієнта К.

Подальше зростання витрат повітря збільшує газовміст системи. Газові бульбашки збільшуються в об'ємі настільки, що займають майже всю площу поперечного перетину колонки. Тверда частинка буде знаходитись у газовій фазі більше часу і протягом цього часу вона буде ізольована від реагенту, що свою чергу зменшує швидкість розчинення гіпсу і знижує величину кінетичного коефіцієнта К (відношення $\Delta M/M_0$).

Отже, оптимальна приведена швидкість подачі повітря знаходиться в межах 0.06...0.14 м/с.

Таким чином, використання стиснутого повітря з метою перемішування рідкого реагенту в барботажній колонці призводить до інтенсифікації процесу розчинення незакріплених частинок гіпсу.

Література

1. Кутателадзе С.С., Стыркевич М.А. Гидродинамика газожидкостных систем. – М.: Энергия, 1976. – 296с.
2. Гумницкий Я.М., Малык Ю.А., Ратыч Л.Ф., Хомин М.В. Кинетика разложения фосфогипса карбонатом аммония в барботажном слое// Вестник Львов. Политехн. ин-та. Химия, технология веществ и их применение. – 1983. – №171. – С. 92-94.
3. Гумницкий Я.М., Кривошеев В.И., Малык Ю.А. Процессы химического растворения, сопровождающиеся образованием побочных фаз// Konferencje: Chemical Engineering Problems of Momentum, Heat and Mass Transfer. – Wroclaw, 1988. – s. 198-201.

УДК 541.183

З.С. Одноріг; проф. М.С. Мальований, д.т.н.;
доц. О.О. Мацієвська, к.т.н. – НУ "Львівська політехніка"

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ МІДІ НА КЛИНОПТИЛОЛІТІ

Досліджувався процес сорбційного очищення стічних вод від іонів міді на природному і кислотномодифікованому клиноптилоліті в статичних та динамічних умовах. Показано, що сорбція реалізується тільки за механізмом йонного обміну.

Z. Odnorig, prof. M. Malovany, doc. O. Matsievska – NU "Lviv'ska Politekhnikha"

Investigation of sorption process copper on the clinoptilolite

The process of sorption purification of waste waters from copper on natural and modified zeolite – clinoptilolite in static and dynamic conditions has been investigated. It was shown that sorption realised on the mechanism of ionic exchange.

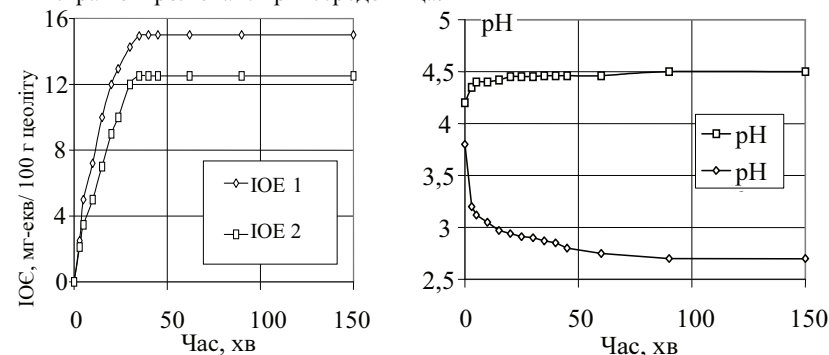
В процесах очищення та доочищення природних та стічних промислових вод активно використовується такий клас мінералів як природні цеоліти. Завдяки добре розвинутій поверхні, хорошим адсорбційним та йонообмінним властивостям можна ефективно вилучати з води забруднення органічного та неорганічного походження, радіонукліди, йони важких металів [1].

Нами досліджувався процес сорбції міді клиноптилолітом Сокиринського родовища (Закарпаття). Для експериментів готували модельний розчин сульфату міді концентрацією $C_{Cu^{2+}} = 10 \text{ г/дм}^3$ (в промислових водах після обробки деталей в гальванічних цехах машинообробних підприємств концентрація іонів міді може сягати 15 г/дм^3). Необхідно було встановити, чи поглинає сорбент молекули су-

льфату міді, чи відбувається тільки йонний обмін. Тому було проведено кілька експериментів.

Із літературних джерел відомо [1, 2], що природні цеоліти поглинають катіони із водних розчинів за двома механізмами: катіонообмінним та сорбційним. Зростання концентрації йонів водню (або лужних і лужноземельних металів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) в розчині із часом відбувається завдяки суто йонообмінним перетворенням. Таким чином, в умовах експерименту відкривається можливість оцінити внесок окремо катіонообмінного і сорбційного механізмів у сумарному процесі поглинання катіонів міді і молекул $CuSO_4$ мінералом.

Для встановлення механізму йонного обміну використовували природну та H^+ – форму клиноптилоліту (рис. 1). Дослід проводили в реакторі з мішалкою за умови постійних температури ($20^\circ C$), числа обертів мішалки та співвідношення $T: P = 1: 10$ (100 г цеоліту: 1 дм^3 імітату стічної води). Одночасно за допомогою рН – метра контролювався рН середовища.



В обох випадках рН середовища протягом перших 5 хв. різко змінювалось (для H^+ – форми клиноптилоліту – в кислу область, для природної – в лужну), а потім плавно стабілізувалось протягом 90 хв. (рис. 2).

Для підтвердження механізму адсорбції молекул $CuSO_4$ використовувалась методика [2] на вміст сульфат – йонів. На аналіз відбирали проби із модельного розчину (стандарт – проба) і фільтратів після обробки зразками клиноптилоліту. На основі цього експерименту нами показано, що процес адсорбції в даному випадку не відбувається – кількість аніонів SO_4^{2-} в усіх трьох випадках залишається незмінною (див. табл.):

Стандарт – проба, мг – екв./л, SO_4^{2-}	Природна форма, мг – екв./л, SO_4^{2-}	H^+ – форма, мг – екв./л, SO_4^{2-}
0,34	0,34	0,34

Також нами проводились дослідження сорбції йонів міді в динамічних умовах. Сорбційна здатність клиноптилоліту щодо йонів міді зростає при зменшенні фракційного складу сорбенту. Отже, в динамічному режимі найкраще застосовувати цеоліти із найменшим розміром зерен. Тим не менше, характеристики дисперсії цеолітів можуть бути такими, що вони не зможуть забезпечити стійкість щодо течії розчину. Тому вибрано фракцію цеоліту з діаметром зерен 1-2 мм.

Досліди проводили до повного "виснаження" цеоліту в колонці, тобто до того часу, коли концентрації йонів металу в розчині і фільтраті були однаковими ($C = C_0 = 10 \text{ г/дм}^3$). Потім проводили регенерацію мінералу 2 М розчином хлориду натрію в статичних умовах протягом 2 діб. Далі мінерал відмивали до відсутності в промивній воді йонів Cl^- (якісна реакція з азотнокислим сріблом), висушували і знову насичували йонами міді. Згідно з результатами експерименту, процес сорбції йонів міді цього разу проходив гірше. Враховуючи те, що адсорбція відсутня, можна зробити висновок, що регенерація клиноптилоліту (а саме обмін $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$) проходить неповно.

Література

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.
2. Кельцев И.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 591 с.
3. Методическое руководство по анализу сточных вод предприятий серной подотрасли (для работников химических лабораторий), – Черкассы, 1987. – С. 24–25.

УДК 631.857(088/8) Проф. В.Т. Яворський, д.т.н.; доц. О.В. Ковальчук, к.т.н.; аспір. З.П. Лазурко; аспір. Р.Л. Буклів – НУ "Львівська політехніка"

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ ФОСФАТ КАЛЬЦІЮ-ВУГЛЕЦЬ-СУЛЬФАТИ КАЛЬЦІЮ, АЛЮМІНІЮ, ЗАЛІЗА

Досліджено термодинамічні закономірності термофосфатних процесів, що проходять в системі фосфат кальцію-вуглець-сульфат кальцію, алюмінію, заліза. Визначено температурний режим (673...1673 К), співвідношення компонентів $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Me}_x(\text{SO}_4)_y = 1:(1...2)$ та витрату відновника вуглецю.

Prof. V.T. Yavorskiy, doc. O.V. Kovalthuc, Z.P. Lazurko, R.L. Bucliv – NU "Lvivs'ka Politehnika"

Thermodynamic investigations of calcium phosphate-carbon-calcium, aluminium, ferric sulphate system

Thermodynamic regularities of thermophosphate processes in the calcium phosphate-carbon-calcium, aluminium, ferric sulphate system have been investigated. The temperature regime of 673...1673 K, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Me}_x(\text{SO}_4)_y = 1:(1...2)$ components ratio and the rate of consumption of carbonic reducer have been determined.

Фосфатвмісні руди України характеризуються різноманітним хіміко-мінералогічним складом, поєднанням фосфатної речовини з кислотнорозчинними мінералами, наявністю сполук кальцію, алюмінію, заліза. В процесі переробки фосфатних руд в суміші з сульфатами металів на термічні фосфати можливе протікання реакцій з утворенням різних продуктів.

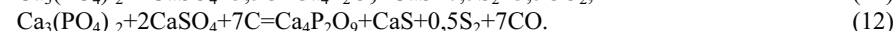
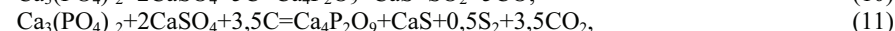
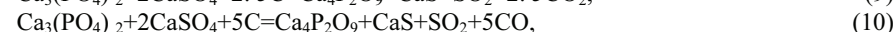
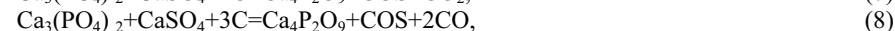
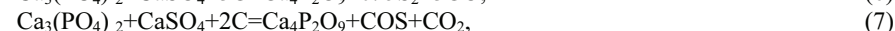
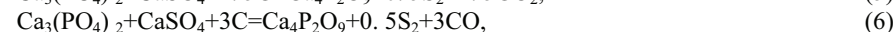
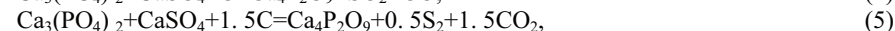
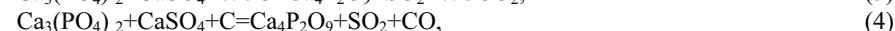
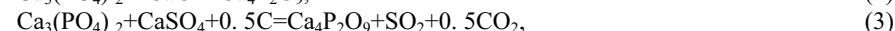
За допомогою термодинамічних методів можна передбачати імовірні перетворення в системі фосфат кальцію-вуглець-сульфати металів, вибрати температурний режим, раціональні компоненти шихти, їх співвідношення.

В процесі термічної обробки фосфатно-сульфатних шихт проходить велика кількість реакцій [1-5]. При відновленні сульфатного компоненту, крім твердих продуктів, в газовій фазі можуть утворюватись: сірка, оксид сірки (IV), сіркооксид вуглецю, оксид вуглецю (II), оксид вуглецю (IV). Рівноважний склад газової

фази буде залежати від співвідношення між вихідними компонентами шихти, питомої витрати відновника тощо. В літературі термодинамічні дослідження системи фосфат кальцію – вуглець – сульфати кальцію, алюмінію, заліза висвітлено недостатньо [1-5], зокрема, не вивчалось утворення таких продуктів як S_2 , $\text{CaO}+\text{S}_2$, $\text{CaO}+\text{SO}_2$, $\text{CaO}+\text{COS}$, $\text{CaS}+\text{S}_2$, $\text{CaS}+\text{SO}_2$.

Із теорії і практики отримання термічних фосфатів, фосфору, відомо, що в системі $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ можуть утворюватись засвоювані сполуки типу $x\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, зокрема тетракальційфосфат $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ та інші координаційноненасичені сполуки [4-6], які становляють інтерес для технології фосфорних добрив.

Отримання термофосфатів з використанням сульфату кальцію, як шихтуючого компоненту, має певну особливість. Найбільш бажаними реакціями, які б забезпечували переведення P_2O_5 в засвоювану форму є:



Результати розрахунків термодинамічних функцій, виконаних за раніше описаною методикою [4], для реакцій 1...12 наведено на рис. 1.

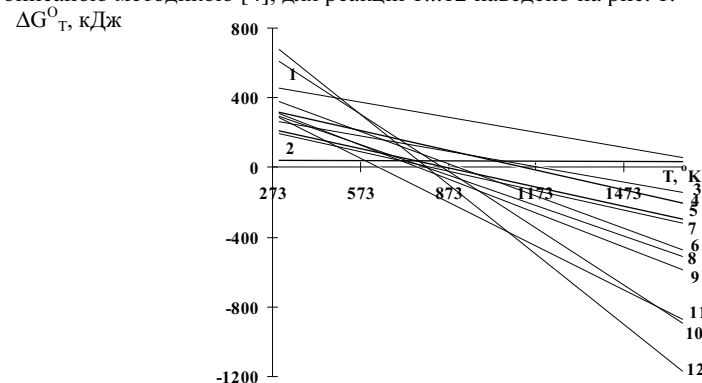


Рис. 1. Вплив температури ($T, ^\circ\text{K}$) на зміну енергії Гіббса ($\Delta G^\circ_T, \text{кДж}$) для реакцій 1-12

Із отриманих даних (рис. 1) видно, що в інтервалі температур 298...1673 К пряма взаємодія фосфату кальцію із сульфатом кальцію (реакція 1) з утворенням тетракальційфосфату малоімовірна. Значення логарифму константи рівноваги для реакції 2 в інтервалі досліджуваних температур є близькими до рівноважних. Реакції з утворенням тетракальційфосфату є термодинамічно імовірними за темпера-