

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.

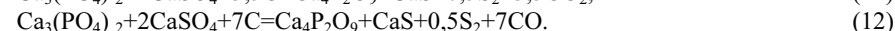
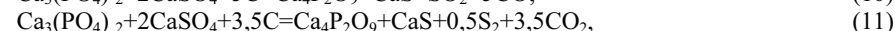
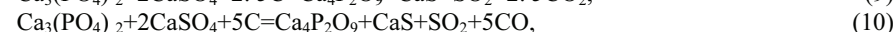
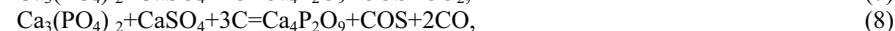
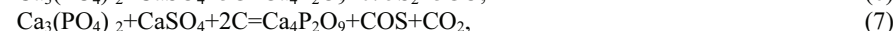
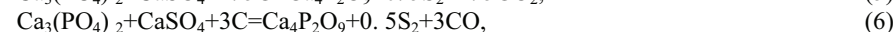
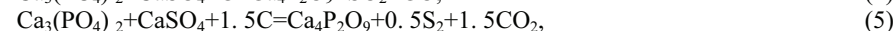
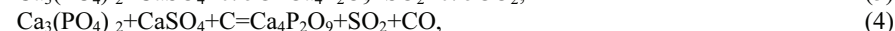
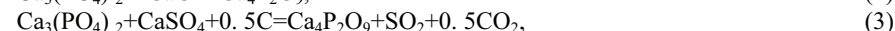
За допомогою термодинамічних методів можна передбачати імовірні перетворення в системі фосфат кальцію-вуглець-сульфати металів, вибрати температурний режим, раціональні компоненти шихти, їх співвідношення.

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.

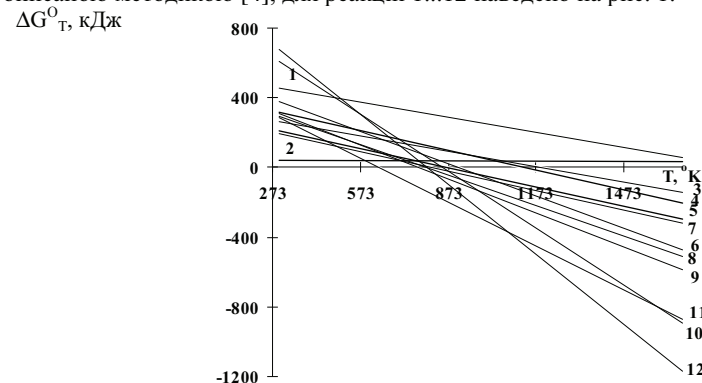


Рис. 1. Вплив температури ($T, ^\circ\text{K}$) на зміну енергії Гіббса (ΔG°_T , кДж) для реакцій 1-12

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-

тури ~673K при введенні в систему відновника вуглецю. Відновлення сульфату кальцію при 600...1500K проходить до оксиду кальцію, який в момент утворення є особливо активним і може взаємодіяти з фосфатом кальцію з отримання тетракальційфосфату [5]. З підвищенням температури (вище 1173K) для реакцій 5...10, 12, і 3, 4 термодинамічна можливість утворення тетракальційфосфату зростає. При цьому значення логарифму констант рівноваги набувають додатних значень, відповідно, уже при ~873K і ~1173K. Отже, в системі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaSO_4 -C найімовірніше необхідно очікувати отримання тетракальційфосфату в інтервалі температур вище 673K.

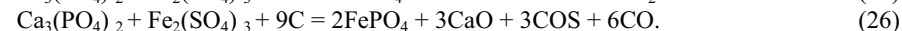
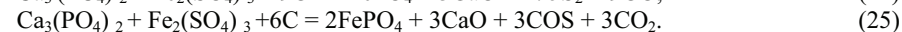
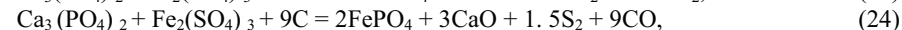
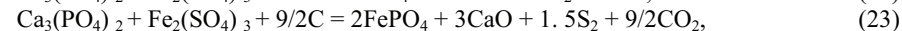
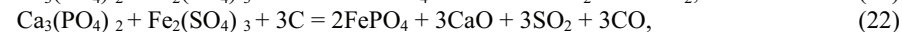
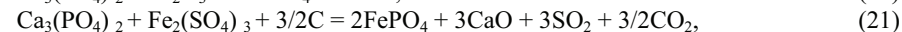
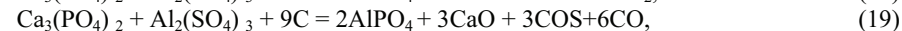
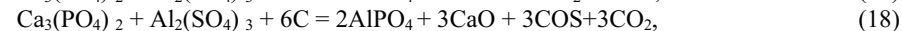
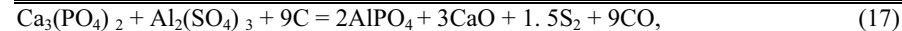
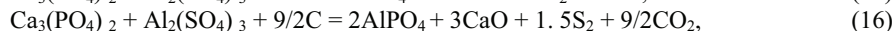
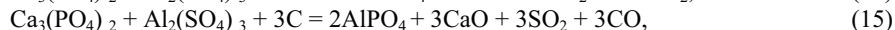
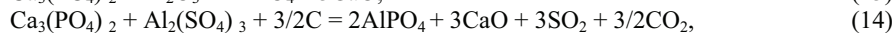
В процесі термофосфатоутворення можливе відновлення сульфатного компоненту з утворенням сірковмісних сполук (реакції 3...12). Так, за температури ~673K імовірне утворення сульфідної (CaS) та елементної форм сірки згідно з реакцією 11. В інтервалі вище 773K термодинамічно імовірними є також реакції (5...10, 12), тобто з утворенням тетракальційфосфату і сульфідної (COS, CaS; реакції 7...10, 12) та елементної сірки (реакції 5, 6). Утворення сульфідної сірки (реакції 3, 4), можливе за температури ~1173K.

Як видно з наведених даних, температура і вміст вуглецю в складі фосфатно-сульфатної шихти мають значний вплив на проходження наведених вище реакцій. Так, утворення сульфідної сірки (реакції 3, 4), в яких кількість відновника становить 0.5...1 моль імовірне за температури ~1173K. В реакціях 5...8 кількість відновника становить 1.5...3 моль. При цьому вже за температури ~873K необхідно очікувати утворення елементної сірки (реакції 5, 6) та сіркооксиду вуглецю (реакції 7, 8). Збільшення кількості вуглецю до 5...7 моль сприяє утворенню CaS і SO_2 та CaS і S_2 (реакції 10, 12), які є термодинамічно можливі (вище 773K). За температур 673...973K більш імовірним є отримання сульфідної та елементної сірки, а при більш високих температурах (>1000K) можливими є реакції з утворенням в газовій фазі сульфідної сірки.

Порівнюючи отримані дані термодинамічних досліджень (рис. 1), необхідно зазначити, що термодинамічно імовірним є окислення вуглецю до CO_2 . Однак, вище 1000K більш імовірним продуктом стає оксид вуглецю (II).

Отже, взаємодія фосфату кальцію із сульфатом кальцію, з утворенням в твердій фазі засвоєного рослинами тетракальційфосфату, в температурному інтервалі вище 673K можлива при наявності відновника вуглецю. Продукти відновлення сульфатного компоненту за імовірністю можна розмістити в такій послідовності: сульфідна, елементна, сульфідна сірка. Основними продуктами відновлення вуглецю до 1000K є CO_2 , а вище – CO.

Наявні домішки оксидів алюмінію і заліза у фосфатних (сульфатних) рудах глинистого або змішаного типу можуть взаємодіяти з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і впливати на процес. Тому були проведені розрахунки термодинамічних функцій процесів взаємодії фосфату кальцію з оксидами алюмінію і заліза, які утворюються в результаті переробки фосфатно-сульфатних шихт. Процеси, що протікають в даній системі, можна описати за такими схемами:



Результати термодинамічних розрахунків для наведених реакцій представлені на рис. 2, 3, з яких видно, що пряма взаємодія фосфату кальцію з оксидами алюмінію і заліза (реакції 13 і 20) термодинамічно малоімовірна.

Термодинамічні дослідження реакцій в системі фосфат кальцію-сульфат алюмінію, заліза з відновником (реакції 14...19 і 21...26) показали, що всі дані реакції є імовірними за температури відповідно вище 573 і 673K. Характер зміни отриманих залежностей, зокрема, енергії Гіббса (рис. 2, 3) та логарифму констант рівноваги, вказують на аналогічність процесів, які протікають в системі фосфат кальцію-вуглець-сульфати алюмінію, заліза. Однак, реакція 18 (утворення AlPO_4 і CaO) є імовірною в температурному інтервалі, починаючи з ~573K. При вищих температурах (>673K) можливим є отримання фосфату заліза FePO_4 і CaO згідно з реакціями 23. Підвищення температури відповідно до 1073 та 1273K сприяє утворенню в продуктах реакцій AlPO_4 та FePO_4 і CaO згідно з рівняннями 14...17, 19 та 21, 22, 24...26.

ΔG^0_T , кДж

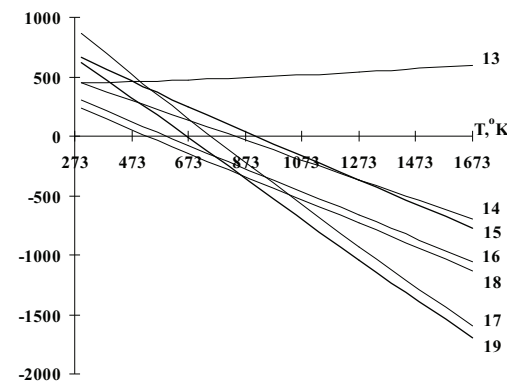


Рис. 2. Вплив температури ($T, ^\circ\text{K}$) на зміну енергії Гіббса ($\Delta G^0_T, \text{кДж}$) для реакцій 13-19

В досліджуваній фосфатно-сульфатній шихті наявні різні сульфатомісні компоненти. Тому було доцільним дослідити отримання сірковмісних сполук в системі фосфат кальцію-сульфати алюмінію, заліза – вуглець. В газовій фазі досліджувалась можливість утворення сульфідної (реакції 14, 15 і 21, 22), елементної (16, 17 і 23, 24) сірки та сіркооксиду вуглецю (18, 19 і 25, 26). Визначено, що в системі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -C в інтервалі 573...773K можливе проходження реакцій 16...19 з утворенням AlPO_4 +CaO та елементної сірки і сіркооксиду вуглецю.

При цьому найбільш імовірним є відновлення сульфатної сірки до COS (реакція 18). Утворення сульфідної сірки за реакціями 14 і 15 можливе за температури ~873K.

Аналогічні залежності утворення сірковмісних сполук спостерігаються і для системи фосфат кальцію-сульфат заліза-вуглець (рис. 3). Однак, при термовідновленні сульфату заліза імовірнішим є отримання елементної (реакція 23) та сульфідної (реакція 26) сірки за температур вище 673 K. При ~973 K у вказаній системі може також утворюватись сульфідна сірка (реакції 21 і 22).

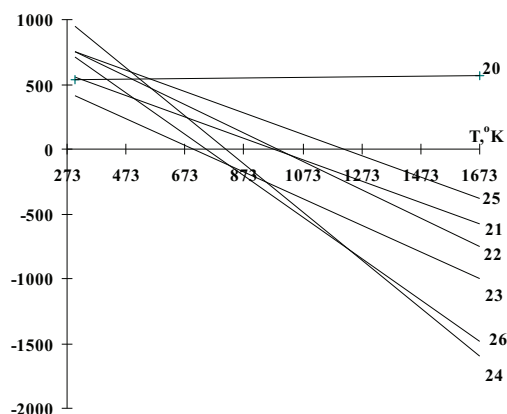
 $\Delta G^0_T, \text{кДж}$


Рис. 3. Вплив температури ($T, ^\circ\text{K}$) на зміну енергії Гіббса ($\Delta G^0_T, \text{кДж}$) для реакцій 20-26

На основі термодинамічних досліджень реакцій 14...19 і 21...26 в системі фосфат кальцію-вуглець-сульфати алюмінію і заліза виявлено, що утворення сполук AlPO_4 та FePO_4 можна очікувати за температури відповідно ~573 та 673K і вище з утворенням в газовій фазі переважно елементної і сульфідної та меншою мірою сульфідної сірки.

Відновлення сульфатомісного компоненту шихти до відповідних сірковмісних сполук є імовірним з утворенням оксидів вуглецю (II і IV). При цьому, в системі фосфат кальцію-сульфат алюмінію, заліза-вуглець, до температури 1000K імовірним є утворення CO_2 , а вище — CO .

Отримані результати термодинамічних досліджень процесів, що проходять в системі фосфат кальцію — вуглець — сульфати кальцію, алюмінію, заліза в інтервалі температур 298...1673K, дали змогу зробити такі висновки:

- утворення сполук $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ та FePO_4 є термодинамічно можливим при температурах вище 673K, а AlPO_4 — вище 573K. З підвищенням температури імовірність отримання даних сполук зростає;
- найбільш імовірними сірковмісними продуктами є переважно сульфідна (вище 673 K) та елементна (вище 773 K), а вище 1073 K — сульфідна сірка;
- за температури вище 1173 K імовірність виходу сірковмісних продуктів зростає в послідовності: сульфідна, елементна, сульфідна сірка;
- відновлення сульфатів металів (до сульфідної, елементної та сульфідної сірки) є імовірним з утворенням до 1000 K CO_2 , а вище 1000 K — CO , як основних продуктів окислення відновника.

Визначені термодинамічні закономірності дали змогу вибрати температурний інтервал (673...1473 K) процесу отримання термофосфатів в системі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Me}_x(\text{SO}_4)_y\text{-C}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Al}, \text{Fe}$), співвідношення компонентів $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Me}_x(\text{SO}_4)_y=1:(1...2)$ та норми відновника вуглецю.

Література

1. Гаврилов А.Г. Некоторые термодинамические исследования процесса получения термофосфата// Тезисы докладов VI Всесоюз. конф. по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. — Тбилиси. — 1968. — С. 124
2. Гаврилов О.Г. Термодинамика утворення термофосфату в системі фосфат-сульфат-відновляюч// Вісник Львів. політехн. інституту. — 1975. — С. 124-129.
3. Челноков А.А., Тетеревков А.И. Термодинамика процесса получения калийного термофосфата// Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. — 1970. — №1. — С. 215-218.
4. Ковальчук О.В., Зозуля Г.І., Лазурко З.П., Буклів Р.Л. Термодинамічний аналіз процесів з вуглецьмісними відновниками в фосфатно — сульфатних системах// Вісник державного університету "Львівська політехніка". — 1998. — №342. — С. 338-343.
5. Ковальчук О.В., Крикливий Д.І., Борсук Р.Л. Одержання фосфору та його сполук термофосфатів// Вісник державного університету "Львівська політехніка". — 1996. — № 298. — С. 135-136.
6. Михайлин А.Д. Восстановление тетракальцийфосфата углеродом// Труды НИИУИФа. — М.: — 1975. — № 226. — С. 101-105.

УДК 615.012.014

Проф. Е.М. Семенишин, д.т.н.; доц. В.І. Троцький, к.т.н.;
доц. М.І. Петрушка, к.т.н. — НУ "Львівська політехніка"

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ ВНУТРІШНЬОЇ ДИФУЗІЇ

Наведені методи експериментального визначення коефіцієнтів внутрішньої дифузії для різних систем екстрагування цільових компонентів, які характеризуються різними умовами розподілу в пористих структурах, а також різних умов які ускладнюють механізм вилучення.

Prof. E. Semenyshyn, doc. V. Trocky, doc. I. Petrushka — NU "Lviv's'ka Politekhnik"

The experimental method investigation of coefficients of inside diffusion

The indicated methods of experimental determination of factors internal diffyizon for different systems extraction of target components, which are characterized factors by conditions of distribution in structures under different conditions of which complicate a gear of extraction.

Реалізація процесів екстрагування цільових компонентів з пористих структур вимагає знань коефіцієнтів внутрішньої (стислої) дифузії. Однак, їх визначення аналітичним шляхом неможливе у зв'язку з впливом багатьох факторів, які ускладнюють на цей процес. В зв'язку з цим пропонуються експериментальні методи їх визначення:

1. Метод, який базується на аналізі механізму екстрагування, використовує експериментальні дані по кінетиці екстрагування у вигляді функції $\Phi=f(\tau)$ з подальшим визначенням коефіцієнту дифузії за тангенсом кута нахилу прямої, маючи на увазі рівняння:

$$\tau = \frac{t}{T} = 1 - 3\varphi_0^2 + 2\varphi_0^3, \quad (1)$$