

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).

ΔG^0_T , кДж

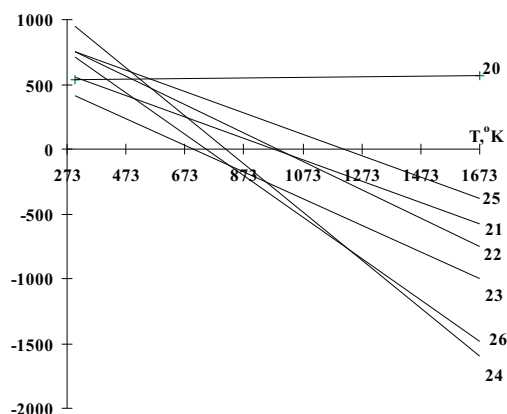


Рис. 3. Вплив температури ($T, ^\circ K$) на зміну енергії Гіббса (ΔG^0_T , кДж) для реакцій 20-26

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 $Ca_4P_2O_9$ 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 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Me_x(SO_4)_y$ -C (Me = Ca, Al, Fe), співвідношення компонентів $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Me_x(SO_4)_y = 1:(1...2)$ 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'ska 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:

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

де: t – поточний час; T – час повного вилучення цільового компоненту;

$$\Phi = \frac{1}{6} - \frac{\Phi_0^2}{2} + \frac{\Phi_0^3}{3};$$

Φ_0 – безрозмірний радіус твердих частинок, які містять цільовий компонент

$$\Phi_0 = \frac{r}{R};$$

R – радіус твердих частинок; r – радіус, який характеризує наявність цільового компоненту на відповідний час.

$$\tau = \frac{D_m t}{R^2} \cdot \frac{C_1}{\eta};$$

D_m – коефіцієнт дифузії; C_1 – концентрація, яка відповідає часу t ; η – маса речовини в одиниці об'єму.

Відповідно до рівняння (1) між величинами Φ і t існує лінійна залежність, тому коефіцієнт дифузії визначається за рівнянням:

$$D_m = \frac{\eta R^2}{C_s} \cdot \text{tg} \alpha. \quad (2)$$

Для визначення коефіцієнта дифузії необхідна постановка експерименту для встановлення залежності $C_1=f(t)$. Значення Φ_0 , які відповідають різним t , розраховують з рівняння матеріального балансу

$$\beta(1 - \Phi_0^3) = C_1, \quad (3)$$

де: $\beta = \frac{M_0}{W}$; M_0 – маса цільового компоненту, який підлягає вилученню; W – об'єм екстрагенту. Дана методика справедлива для різних розмірів частинок, оскільки коефіцієнт дифузії не залежить від їх геометричного розміру. Згідно з згаданою вище методикою, визначались коефіцієнти дифузії для сірки, озокериту та інші в органічних розчинниках (нафта, C_2Cl_4 , БР-1).

2. Метод, заснований на аналізі кінетики екстрагування з шару пористого матеріалу, в основі якого використовується рівняння такого виду:

$$T = \frac{\eta R^2}{6(C_s - C_n)D_m} + \frac{\eta \eta_p H}{\rho_p (C_s - C_n) U m}, \quad (4)$$

де: C_s – концентрація насичення; C_n – початкова концентрація; H – висота шару пористих частинок; ρ – густина речовини; η_p – маса частинок в одиниці об'єму; η – маса цільового компоненту в одиниці об'єму; U – фіктивна швидкість екстрагенту; m – пористість матеріалу.

Згідно з рівнянням (4), час повного екстрагування цільового компоненту можна представити в координатах $T-H$, прямою, яка відсікає на осі ординат при $H=0$ відрізок t_1 , і нахилу під кутом α , тангенс якого дорівнює:

$$\frac{1}{v} = \text{tg} \alpha = \frac{\eta \eta_p}{C_s U \rho_p m} \quad (5)$$

де v – швидкість, з якою рухається матеріал.

Залежність $T=f(H)$, яка будується за результатами експериментів, при різних значеннях висоти шару дає можливість визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії D_m за рівнянням:

$$D_m = \frac{R^2 \eta}{6 C_s t_1} \quad (6)$$

при $C_n = 0$.

За даним методом визначались коефіцієнти дифузії для сірки в тетрахлоретилені при умовах безперервного процесу.

3. Метод визначення коефіцієнтів дифузії, який базується на дослідженнях процесу екстрагування в капілярних моделях.

Даний метод може знайти застосування в тих випадках, коли вилучення цільових компонентів ускладнюється іншими факторами. Він базується на дослідженні рівняння кінетики екстрагування з капіляру при різних гідродинамічних умовах виду:

$$\rho_T F \frac{dx_R}{dt} = -D_m F \frac{C_s - C_1}{x_R \pm x_0}, \quad (7)$$

де: F – площа поперечного перерізу капіляра; x_0 – глибина зони в капілярі, яка утворюється в умовах перемішування, в якій концентрація дорівнює концентрації в ядрі розчинника; x_R – глибина зони, яка відповідає часу t і в якій концентрація дорівнює концентрації насичення C_s .

При $x_R \gg x_0$ процес екстрагування лімітується внутрішньою дифузією:

$$x_R = \sqrt{\frac{2D_m(C_s - C_1)}{\rho_T}} \cdot \sqrt{t}. \quad (8)$$

Згідно з рівнянням (8), між величинами x_R і $\sqrt{t}$ існує лінійний зв'язок. Тому є можливість визначення коефіцієнту дифузії за тангенсом кута нахилу прямої $x_R = f(\sqrt{t})$:

$$\text{tg} \alpha = \sqrt{\frac{2D_m(C_s - C_1)}{\rho_T}}; D_m = \frac{\text{tg}^2 \alpha \cdot \rho_T}{2(C_s - C_1)} \quad (9)$$

Для визначення коефіцієнту внутрішньої дифузії необхідно експериментально отримати залежність зміни зони екстрагування відносно часу. За цією методикою визначались коефіцієнти внутрішньої дифузії Al_2O_3 з бокситових спеків $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та інші.

УДК 541.13:54-39

Ст. викл. Н.Л. Пандяк; доц. Р.Є. Теодорович – УкрДІТУ

ВІДНОВЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ ПЕРОКСИДІВ НА РТУТНОМУ КРАПЕЛЬНОМУ ЕЛЕКТРОДІ

Отримано параметри полярографічного відновлення пероксидів ацилів в диметилформамід-водних розчинах тетраалкіламонієвих солей. Виявлено, що попередня протонізація молекул пероксиду зумовлює полегшення катодного процесу. Показано, що зміна протогенності середовища дозволяє регулювати швидкість стадії переносу другого електрону і вивчати інтермедіати.