

Вилучену мідь можна використовувати, як товарну або, що є особливо цінним, як сировину для виробництва інших речовин. Зокрема, нами запропоновано спосіб одержання міді(II) сульфату електрохімічним способом, який є екологічно чистіший за відомий [2]. Суть способу полягає в тому, що взаємодію здійснюють в електролізері, в нижній частині якого розташовують насипний анод з металевої міді, у верхній – катод. Причому температура розчину сульфатної кислоти у прикатодному просторі є вищою, ніж у прианодному, не менш, як на 10 °С.

Одержаний міді(II) сульфат у вигляді концентрованого розчину виводять з електролізера і використовують, як готовий продукт, або охолоджують, викристалізують, промивають, висушують і використовують, як кристалогідрат.

1. Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы: Производственно-практическое издание / Под ред. Ю.А. Карпова. – М., 1996. 2. Пат. 50325 А України. МКИ 7 С 01 G 3/00, С 01 G 3/02. Спосіб одержання сполук міді(II) // О.І. Кунтий, З.О. Знак, С.І. Козак, М.І. Котур. – № 2001128879; Заявл. 21.12.2001; Опубл. 15.10.2002. Бюл. № 10.

УДК 549.67:543.226

С.Г. Ягольник, В.В. Кочубей, В.І. Троцький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної інженерії

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ З РІЗНИМ СТУПЕНЕМ ПОДРІБНЕНОСТІ

© Ягольник С.Г., Кочубей В.В., Троцький В.І., 2006

Проведено порівняльний термогравіметричний та диференційно-термічний аналіз зразків природного цеоліту з різним ступенем подрібненості. Досліджено вплив діаметра частинок на термічну стійкість зразків

Comparative thermogravimetric and differentiative thermal analysis of natural zeolite – clinoptilolite examples with various degrees of reduced to fragments was held. Effect of particles on thermal resistance of examples was examined.

Постановка проблеми. Останнім часом природні цеоліти привернули увагу до себе багатьох дослідників. Особливості будови визначають унікальні адсорбційні та іонообмінні властивості цих мінералів. Хімічна і механічна стійкість, висока кислотостійкість і радіаційна стійкість зумовлюють широке застосування цеолітів у багатьох галузях промисловості, сільському господарстві, а також в охороні довкілля, зокрема для очищення повітря та води [1].

Фундаментальні дослідження цеолітів спрямовані на вивчення фізико-хімічних властивостей цих мінералів, природи поверхні, пористості, адсорбційної здатності та інших властивостей [2, 3].

Загальновідомим є той факт, що адсорбційні властивості мінералів залежать від попередньої термічної обробки [1]. Під час нагрівання зростає їх кислотостійкість за рахунок міграції катіонів, що компенсують від'ємний заряд каркаса в більш екрановані малодоступні позиції [2]. За дії високих температур відбувається руйнування структури цеолітів, втрата їх кристалічності та зменшення адсорбційної здатності.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сьогодні більшу частину досліджень присвячено вивченню сорбційних властивостей цеолітів [1, 2]. Цеоліти Сокирницького родовища вивчені недостатньо. У роботах [1, 2, 4] описано та вивчено властивості представників цієї групи, однак відсутні дані про вплив дисперсності на термічну стійкість мінералів.

Мета роботи – вивчення термостійкості зразків цеоліту різної дисперсності шляхом проведення диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів.

Об'єктами дослідження були зразки природного цеоліту – клиноптилоліту, видобутого з родовища Сокирниця (південно-західна частина Закарпатського внутрішнього прогину).

Мінеральний склад породи такий: клиноптилоліт – 60–90 %, кварц і польовий шпат – 6–7 %, глинисті мінерали – 2–6 %, плагіоклаз – до 2 %, смектит – 7 %, решта – рентогеноаморфна фаза.

Хімічний склад цеоліту (масова частка, %) такий: SiO₂ -70,21; Al₂O₃ -12,27; Fe₂O₃ -1,2; FeO-0,55; TiO₂-0,14; MnO-0,073; P₂O₅-0,033; K₂O-3,05; Na₂O-1,77; SO₃-0,10; CaO+MgO-10,604.

Склад клиноптилоліту відповідає формулі



Мікроелементний склад такий:

Fe-0,03 %; Cd-0,0099 %, Zn-0,0016 %; Pb-0,00115 %; As-0,00025 %.

Обмінними іонами є іони магнію, калію, натрію і кальцію.

Цей матеріал є висококремнієвий, дрібнодисперсний, капілярнопористий, який під час зволоження не набухає та не змінює своєї форми. Однак під дією перепаду тисків ущільнюється (зменшується пористість) як у вологому, так і в сухому стані.

З метою встановлення характеру термічного розкладу використовували зразки з різною дисперсністю:

- зразок №1 – з діаметром частинок $d=0,25$ мм;
- зразок №2 – з діаметром частинок $d=0,14$ мм.

Диференційно-термічне та термогравіметричне дослідження проводили на дериватографі Q-1500 системи Паулік-Паулік-Ердей [5]. Зразки аналізувались в динамічному режимі та в атмосфері кисню. Маса зразків становила 500 мг, швидкість нагрівання – 10 °С/хв, чутливість за шкалою ТГ – 100 мг, а за шкалою ДТГ – 500 мкВ. Як еталон використовували діоксид алюмінію.

Згідно з даними термогравіметричного аналізу термоліз зразків цеоліту відбувається впродовж чотирьох стадій в інтервалі температур від 20 до 1000 °С. Результати термолізу зразків показано на рис. 1, 2 та наведено у таблиці.

m,мг

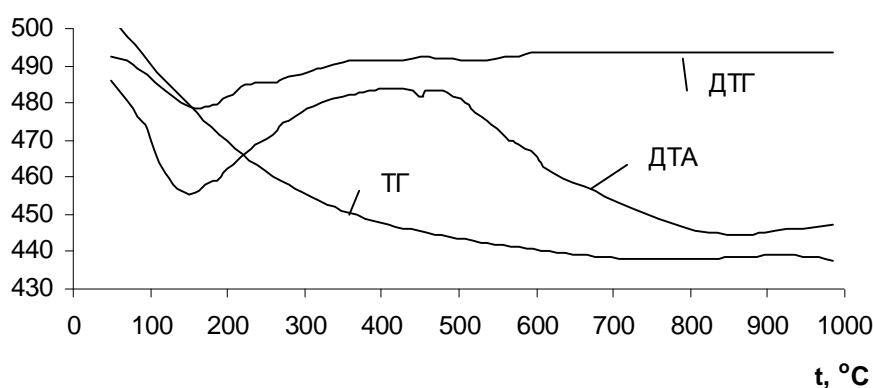


Рис. 1. Термограма природного цеоліту, $d=0,14$ мм

У низькотемпературній області в температурному інтервалі 50 – 402 °С на кривій ТГ спостерігається інтенсивна втрата маси зразків, яка супроводжується появою значного ендотермічного ефекту на кривій ДТА з чітко вираженим максимумом за температури 153 °С (для обох зразків). Згідно з даними диференційно-термічного та термогравіметричного аналізу на першій стадії термолізу зразків відбувається втрата маси в температурному інтервалі 50–208 °С. Вона пов'язана з видаленням насамперед фізично-адсорбованої води [1, 2]. Вигляд кривої ДТГ в цій температурній області свідчить про явно виражену внутрішньо-пористу структуру мінералу.

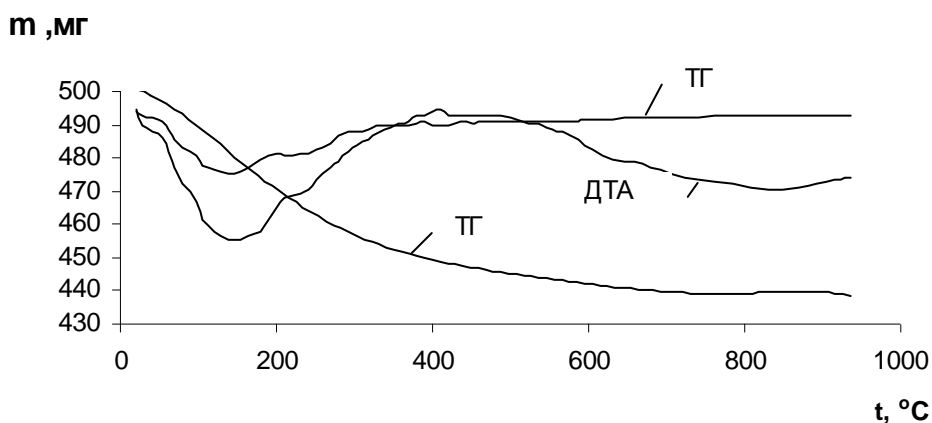


Рис. 2. Термограма природного цеоліту, $d=0,25$ мм

Втрати маси зразка цеоліту залежно від температури

| Зразок | Стадія процесу | Температурний інтервал, °С | Втрата маси, мг | Втрата маси, % |
|--------|----------------|----------------------------|-----------------|----------------|
| № 1 | I | 50-200 | 29,5 | 5,9 |
| | II | 200-400 | 19,5 | 3,9 |
| | III | 400-515 | 4 | 0,8 |
| | IV | 515-1000 | 6 | 1,2 |
| № 2 | I | 50-208 | 31 | 6,2 |
| | II | 208-402 | 19 | 3,8 |
| | III | 402-470 | 4 | 0,8 |
| | IV | 470-1000 | 7 | 1,4 |

Друга стадія термолізу зразків перебігає в температурному інтервалі 200–402 °С. Їй відповідає виділення хімічно сорбованої (лігандної) води, яка локалізована за рахунок водневих зв'язків з поверхневими ОН-групами. За [3, 4] в цьому температурному інтервалі видаляється також значна частина асоційованих гідроксильних груп.

Згідно з даними диференційно-термічного аналізу третя стадія термолізу зразка № 1 відбувається в температурному інтервалі 400–515 °С, а зразка № 2 – в температурній області 402–470 °С. Їй відповідає процес дегідроксилування поверхні за рахунок відщеплення ОН груп. Цей процес має чітко виражену активаційну природу. Про це свідчить наявність чіткого ендомаксимуму у вказаній області температур.

На четвертій стадії термолізу зразків, яка протікає у високотемпературній області, відбувається руйнування та аморфізація кристалічної структури цеоліту за рахунок спікання мікрокристалів [2]. Цей процес супроводжується появою значного ендотермічного ефекту на кривій ДТА, який для зразка № 1 проявляється в області температур 515–1000 °С. Для зразка № 2 ендоефект, який відповідає четвертій стадії термолізу, є глибше виражений і зміщений в область нижчих температур, що свідчить про його меншу термічну стійкість. Четверта стадія термолізу зразків супроводжується незначною втратою маси на кривій ТГ, яка пов'язана з подальшим дегідроксилуванням поверхні пористих адсорбентів під час нагрівання.

Втрата маси зразків за температур, вищих, ніж 400 °С, відповідає видаленню хемосорбованої води, оскільки за цих температур на твердій поверхні залишаються лише ізольовані ОН групи. Приймаючи площу однієї хемосорбованої молекули води такою, що дорівнює $0,21 \text{ nm}^2$ [3], і враховуючи зміну маси зразків на третій і четвертій стадіях, розраховуємо питому площу поверхні пористих адсорбентів:

для зразка № 1

$$S_{num} = n_{H_2O} S_0 = \frac{m_{H_2O}}{18} \times \frac{N_0}{m_0} S_0 = \frac{10 \times 10^{-3}}{18} \times \frac{6,023 \times 10^{23}}{0,499} \times 0,21 \times 10^{-18} = 140,5 \text{ m}^2 / \text{г};$$

для зразка № 2

$$S_{num} = n_{H_2O} S_0 = \frac{m_{H_2O}}{18} \times \frac{N_0}{m_0} S_0 = \frac{11 \times 10^{-3}}{18} \times \frac{6,023 \times 10^{23}}{0.500} \times 0.21 \times 10^{-18} = 154,5 \text{ м}^2 / \text{г},$$

де S_0 – площа, яка припадає на одну хемосорбовану молекулу води ($S_0 = 0,21 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{молекулу}$); N_0 – число Авогадро; n_{H_2O} – кількість хемосорбованих молекул води; m_0 – маса зразка клиноптилоліту.

Зразок № 2 характеризується більшим ступенем подрібненості, а отже, більш розвиненою площею міжфазної поверхні, а також за даними термогравіметричного аналізу характеризується більшою сорбційною ємністю.

Отже, досліджувані сорбенти відзначаються достатньою термічною стійкістю. Це дає змогу використовувати їх як наповнювачі колонок, які працюють у широкому діапазоні температур і можуть використовуватись як адсорбенти-концентратори для вилучення з розчинів забрудників (зокрема, барвників) і їх кількісного аналізу.

Висновки. Термоліз зразків подрібненого цеоліту з різним ступенем подрібненості відбувається за подібним механізмом впродовж чотирьох стадій. Зразок цеоліту з меншим діаметром зерна характеризується нижчою термічною стійкістю. Для нього втрата кристалічності структури зміщена в область нижчих температур. Зразок з вищою дисперсністю характеризується більш розвинутою площею міжфазної поверхні та відповідно вищою адсорбційною здатністю.

1. Челищев Н.Ф., Бернштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М., 1987. 2. Андроникашвили Т.Г., Цицишвили Г.В., Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филазова. Природные цеолиты. – М., 1985. 3. Василечко В., Лебединець Л., Кузьма Ю., Закардонський В. Адсорбція кадмію на Закарпатському морденті / Вісник Львівського Національного університету імені Івана Франка. Серія хімічна. – 2000. – Вип. 39. – С. 222–230. 4. Закардонський В., Василечко В., Стащук П., Грищук Г. Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів / Вісник Львівського Національного університету імені Івана Франка. Серія хімічна. – 2004. – Вип. 44. – С. 247–256. 5. Уендладт У.У. Термические методы анализа. – М., 1978.

УДК 620.92

П.Є. Яковчук, В.Ф. Штанько, С.В. Шибанов, Р.А. Солтисік
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра охорони праці

ЕКОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА МІКРОТЕЦ

© Яковчук П.Є., Штанько В.Ф., Шибанов С.В., Солтисік Р.А., 2006

Проаналізовано екологічну безпеку роботи двигунів внутрішнього згорання в мікроТЕЦ. Показано, що головними чинниками екологічного навантаження є відпрацьовані гази та шум. Основними способами зниження токсичності відпрацьованих газів є правильний вибір двигунів, їх правильне регулювання та стабільна, без різких змін режимів, робота. Очищення відпрацьованих газів пов'язано зі знешкодженням оксидів нітрогену, сульфуру(II), карбону(II) та поліциклічних вуглеводнів.

Ecological safety of work of combustion engines is analysed, in microTEC. It is shown that exhausts gases and noise are the main factors of the ecological loading. The correct choice of engines is the basic methods of decline of toxicness of exhausts gases, their correct adjusting and stable, without the sharp changes of the modes, work. Cleaning of exhausts gases of with rendering harmless of oxides of nitrogen's, sulfur(II), to carbon(II) and of polycyclic hydrocarbons.

Постановка проблеми. Сьогодні людство знає та використовує багато джерел енергії. Це – ядерна енергія, енергія органічного палива, гідроенергія, енергія Сонця, енергія вітру.