

Отже, результати виконаних досліджень дають підстави рекомендувати застосування стадій попереднього фільтрування та сорбції в технологічній схемі утилізації розчинів хвостосховища як засобів значного зниження вмісту органічних речовин в одержаній кухонній солі.

1. Дослідження розподілу залишків карбонових кислот у хвостосховищі Стебницького калійного заводу протягом року: (Звіт про НДР) / Відділення фізико-хімії І технології горючих копалин ІФХ ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР. – Львів, 1990. 2. Пилипенко А.Т., Пятницький І.В. Аналитическая химия: В 2 кн. Кн. 2. – М., 1990. – С. 819–824. 3. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: Пер. с англ.: В 2 ч. Ч. 2. – М., 1979. – С. 232–235.

УДК 661.41

В.Т. Яворський, А.В. Слюзар, Я.А. Калимон
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії та технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ СУЛЬФУРИЛХЛОРИДУ В СУЛЬФАТНІЙ КИСЛОТІ

© Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А., 2001

Описано результати досліджень розчинності SO_2Cl_2 в сульфатній кислоті залежно від температури і концентрації кислоти.

The results of SO_2Cl_2 solubility in sulphuric acid dependence on acid concentration and temperature have been described.

Хлор належить до продуктів основної хімічної промисловості. Разом з розширенням сфер використання хлору, підвищуються вимоги до його якості. Особлива увага приділяється обмеженню сірковмісних сполук у хлорі, що можуть утворюватись на різних стадіях виробничого процесу і сприяти перебігу побічних реакцій, отруєнню каталізаторів, корозії апаратури і комунікацій тощо.

Раніше проведені дослідження [1] показали, що серед сполук сірки в електролітичному хлорі, який одержується на Калуському ВАТ “Оріана”, найбільша частка (близько 50 %) припадає на сульфурилхлорид (SO_2Cl_2), знешкодження якого набагато складніше ніж інших (SO_2 , SO_3 , бризки H_2SO_4) сірковмісних сполук. У результаті виконання комплексних теоретичних і експериментальних досліджень у лабораторних і виробничих умовах встановлено, що найкращим сорбентом сполук сірки з хлору є концентрована сульфатна кислота.

Для розроблення теоретичних основ і технології очищення хлору від сполук сірки потрібно мати дані про розчинність SO_2Cl_2 в сульфатній кислоті. В літературі такі дані практично

відсутні. Враховуючи, що основною метою досліджень була розробка технологічного режиму очищення, вивчення розчинності SO_2Cl_2 у сульфатній кислоті проводилось з точністю, достатньою для технологічних розрахунків.

Як відомо, сульфатна кислота – це суміш безводної H_2SO_4 , води і тих гідратів, які утворюються між ними ($\text{H}_2\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$). Так, 57,6 %-на кислота відповідає $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$; 73,2 %-на – $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$; 84,5 %-на – $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$. Отже, у водних розчинах H_2SO_4 концентрацією нижче ніж 57,6 % існує вода і $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$; в межах 57,6–73,2% – $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$; в межах 73,2–84,5 % – $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$; в межах 84,5–100 % – $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ і безводна H_2SO_4 . Отже, розчинність хлористого сульфурису у водних розчинах H_2SO_4 складається з розчинності SO_2Cl_2 в окремих складових, які містяться в цьому розчині.

У наявній літературі відсутні дані про розчинність SO_2Cl_2 у вказаних (крім води) складових сульфатної кислоти. Щодо розчинності його у воді, то у літературі є дані, згідно з якими в 10 об'ємах води розчиняється 1 об'єм SO_2Cl_2 [2]. Базуючись на наших дослідженнях [1, 3], є підстави вважати, що за величину розчинності прийнято сумарний ефект – власне розчинності та гідролізу SO_2Cl_2 у воді з утворенням H_2SO_4 і HCl . І дійсно, саме на явищі гідролізу SO_2Cl_2 водою ґрунтується методика аналізу вмісту цієї речовини в хлоргазі.

Аналізуючи фізико-хімічні властивості окремих складових водних розчинів H_2SO_4 , можна передбачити, що найбільше SO_2Cl_2 розчиняється у воді. Тому підвищення вмісту H_2SO_4 в цій системі від 0 до 57,6 % повинно привести до зменшення розчинності SO_2Cl_2 . В точці 57,6 % H_2SO_4 вільної води в системі не повинно бути, а лише $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$. Логічно допустити, що цей гідрат має меншу розчинність (здатність гідролізувати SO_2Cl_2) порівняно з вільною водою. Отже, в інтервалі 0–57,6 % слід очікувати зниження розчинності SO_2Cl_2 , що і підтверджується експериментально залежністю ступеня абсорбції від концентрації кислоти. Такий характер цієї залежності повинен зберегтись і при подальшому підвищенні вмісту H_2SO_4 аж до 84,5 %, оскільки у цьому інтервалі гідрати з більшою кількістю молекул поступово переходять у гідрати з меншою кількістю молекул води, що повинно привести до ще меншої активності H_2O як реагенту гідролізу. Після концентрації 84,5 % H_2SO_4 в системі $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ з'являється безводна H_2SO_4 . У випадку, якщо вона має здатність розчиняти в собі SO_2Cl_2 , то слід очікувати зростання розчинності SO_2Cl_2 в інтервалі концентрацій 84,5–100 % H_2SO_4 . Як було показано раніше, з наближенням концентрації до 100 % H_2SO_4 швидкість абсорбції SO_2Cl_2 сульфатною кислотою зростає [3].

З метою експериментальної перевірки правильності викладених вище теоретичних припущень і одержання конкретних даних про розчинність SO_2Cl_2 в сульфатній кислоті залежно від її концентрації і температури провели експериментальні дослідження. В основу цих досліджень було покладено таке.

Густина SO_2Cl_2 за температури 20 °C становить $\rho = 1667,4 \text{ кг/м}^3$. Це відповідає за густиною сульфатної кислоти концентрацією 75,8 % H_2SO_4 ($\rho = 1669 \text{ кг/м}^3$ за 20 °C). Отже, при змішуванні сульфатної кислоти концентрацією вище ніж 76 % з SO_2Cl_2 , останній повинен розтікатись по поверхні сульфатної кислоти, утворюючи окрему фазу (дві рідини з обмеженою взаємною розчинністю).

Попередні досліди підтвердили, що дійсно SO_2Cl_2 утворює на поверхні сульфатної кислоти окрему фазу з чіткою поверхнею розділу фаз, яка руйнується при перемішуванні системи і швидко відновлюється в стані спокою. Після збовтування можна побачити окремі дрібні кульки SO_2Cl_2 (до 1 мм) в розчині кислоти. Вказане було використано для експериментального визначення розчинності SO_2Cl_2 в сульфатній кислоті.

Вивчення розчинності SO_2Cl_2 в концентрованій H_2SO_4 проводились за такою методикою. В колби (250 мл) наливали по 50,0 мл H_2SO_4 заданої концентрації і порції хлористого сульфурилу (чітко визначені). Інтервал збільшення порцій SO_2Cl_2 , що добавлялись до кислоти, був визначений на основі попередніх досліджень і становив 0,1–1 мл. Колби поміщали у водяний термостат і інтенсивно перемішували протягом 30 хв. Цей час був вибраний також на основі попередніх дослідів. Концентрацію кислоти змінювали в інтервалі 85–100 %. Після закінчення перемішування вмісту колби давали можливість відстоятись (3 хв). Потім збовтували вміст колби і спостерігали наявність дрібних кульок SO_2Cl_2 у кислоті. Відсутність таких кульок в об'ємі кислоти приймали як свідчення про повне розчинення введеної кількості SO_2Cl_2 . У випадку їх появи досліди продовжували в напрямку зменшення дози SO_2Cl_2 в сульфатній кислоті, зменшуючи масу порції (0,1 г). Розчинність розраховували як середнє між двома значеннями кількості добавленого SO_2Cl_2 , одна з яких розчинилась, а інша не розчинилась. Результати дослідів подані в таблиці.

**Залежність розчинності SO_2Cl_2 в сульфатній кислоті
від концентрації кислоти і температури**

№ з/п	Температура, К	Концентрація кислоти, мас. %	Розчинність SO_2Cl_2 в H_2SO_4		
			г/л	мас. % в суміші	г/100 г кислоти
1	293	85,0	15,0	0,84	0,84
2		90,0	31,7	1,72	1,76
3		91,4	38,3	2,06	2,11
4		94,8	61,7	3,26	3,61
5		96,3	75,0	3,93	4,10
6		98,6	101,7	5,25	5,54
7		99,9	125,1	6,39	6,83
8	308	85,0	11,7	0,66	0,66
9		90,0	25,0	1,37	1,39
10		91,4	31,7	1,73	1,75
11		94,8	48,4	2,59	2,66
12		96,3	58,4	3,10	3,21
13		98,6	81,7	4,30	4,49
14		99,9	98,4	5,14	5,42
15	323	85,0	8,3	0,48	0,48
16		90,0	18,3	1,02	1,03
17		91,4	25,0	1,38	1,40
18		94,8	38,4	2,08	2,13
19		96,3	47,5	2,56	2,63
20		98,6	65,0	3,48	3,60
21		99,9	78,4	4,17	4,35

Як видно з результатів досліджень, найменша розчинність сульфурилхлориду у концентрованій сульфатній кислоті є за концентрації кислоти 85 мас. %. Подальше зростання концентрації кислоти приводить до різкого збільшення розчинності. Так, за температури 293 К розчинність SO_2Cl_2 у 85 %-й кислоті становить 0,84 %, а за тієї ж температури у 99,9 %-й – 6,4 %, тобто розчинність зростає майже у 8 разів. З підвищенням температури розчинність сульфурилхлориду у концентрованій сульфатній кислоті дещо зменшується. Так, у 98,6 %-й кислоті за 293 К розчинність становить 5,25 %, а за 323 К – тільки 3,48 %. Подібна картина спостерігається і за інших концентрацій.

Отримані результати дають підстави стверджувати, що сульфурилхлорид і сульфатна кислота – це рідини з обмеженою взаємною розчинністю, яка падає з підвищенням температури. Цей факт встановлений вперше, а результати досліджень використані нами для розробки технологічної схеми і технологічного режиму очищення і осушення хлоргазу на ВАТ “Оріана”.

1. Слюзар А.В., Калимон Я.А. Вдосконалення методики визначення сірковмісних сполук в газоподібному хлорі // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1996. – № 316. – С. 104–106.
2. Химический энциклопедический словарь / И.Я.Кнунянц (гл. ред.). – М., 1983.
3. Яворський В.Т., Слюзар А.В. Дослідження сорбції хлористого сульфурилу водними розчинами сульфатної кислоти // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1996. – № 316. – С. 187–188.

УДК 620.197:621.357

В.Т. Яворський, І.П. Мерцало, М.Д. Клапків*, Д.О. Березюк
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин,
 *Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

ПАРАМЕТРИ МІКРОДУГОВОГО ФОРМУВАННЯ І ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ, ОДЕРЖАНИХ НА СПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ

© Яворський В.Т., Мерцало І.П., Клапків М.Д., Березюк Д.О., 2001

Вивчено вплив електричних параметрів мікродугового анодування на товщину, напругу пробою і поруватість МДА-покривів.

Effects of electrical parameters of microarc oxidation (MAO) on the thickness and porosity of MAO-coatings have been investigated.

Електричні параметри режимів мікродугового анодування (МДА) сильно впливають на структуру, фазовий склад і фізико-хімічні властивості МДА-покривів. Відомо, що властивості оксидних покривів, одержаних за одних і тих же умов на різних алюмінієвих сплавах, і навпаки, сильно відрізняються [1, 2]. Дані комплексного дослідження впливу різних факторів на фізико-хімічні властивості анодних покривів, одержаних на різних алюмінієвих сплавах мето-