

изменение времени седиментации флокул при увеличении продолжительности перемешивания до τ) от значения τ показана на рис. 2.

Таким образом, хитозан и его производные могут быть рекомендованы для использования в качестве эффективных флокулянтов разнообразных дисперсий и неорганических, и бактериальных, поскольку их малые добавки (десятитысячные доли от массы твердой фазы) обеспечивают полное осветление суспензий в широком интервале концентраций реагента. Последний фактор имеет важное значение для промышленных полидисперсных систем с трудноконтролируемой адсорбирующей поверхностью, поскольку в этом случае нет опасности перехода в область стабилизирующего действия при незначительном отклонении вводимой дозы реагента от оптимальной. Кроме того, высокая прочность флокул, образующихся при адсорбции хитозанов, дает возможность избежать их разрушения при перекачивании флокулированной дисперсии в ходе технологического процесса.

1. Бектуров Е. А., Бакаева З. Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах.— Алма-Ата: Наука, 1981.—215 с.
2. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод.— М.: Стройиздат, 1984.—200 с.
3. Плиско Е. А., Нульга Л. А., Данилов С. Н. Хитин и его химические превращения.— Успехи химии, 1977, **46**, № 8, с. 1470—1487.
4. Исследование флокуляции клеток *E. coli* и латекса натурального каучука катионными флокулянтами / И. М. Соломенцева, А. Я. Тесленко, А. А. Баран и др.— Химия и технология воды, 1983, **5**, № 5, с. 459—462.
5. Соломенцева И. М., Величанская Л. А. Изучение структуры адсорбционных слоев натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы на поверхности меламинаформальдегидных частиц.— Коллоид. журн., 1983, **45**, № 4, с. 800—805.
6. Зависимость флокулирующего и стабилизирующего действия полиэлектролитов от молекулярных параметров цепи и конформации макромолекул в растворе / С. С. Хамраев, А. А. Абдуллаев, Г. И. Фукс и др.— Там же, № 3, с. 520—527.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР,
Киев

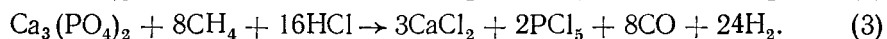
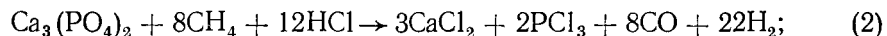
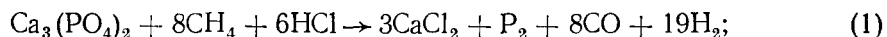
Поступила 03.07.84

УДК 661.635.41:542.942

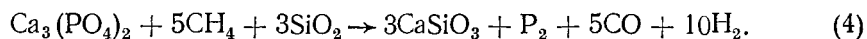
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА МЕТАНОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА ВОДОРОДА

Д. И. Крикливый, А. Д. Калашникова, П. Д. Мамонов

Использование некондиционных фосфатных руд, снижение температурного режима восстановления фосфатов до элементарного фосфора являются важными задачами фосфорной промышленности. Цель настоящей работы — теоретически оценить возможность использования хлорида водорода в качестве добавки в газовую фазу для связывания оксидов основного характера при восстановлении фосфатов природным газом — метаном. Были рассчитаны следующие возможные реакции:



Для сопоставления рассчитана реакция восстановления трикальцийфосфата метаном в присутствии диоксида кремния:



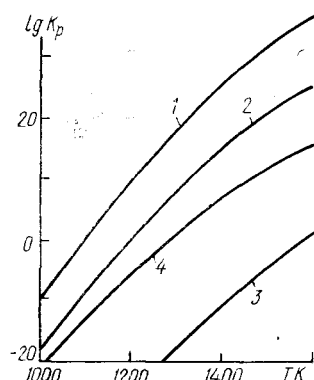
Изменения значений $\lg K_p$ в зависимости от температуры, определенные по данным работы [1, 2] с использованием уравнения вто-

рого приближения, приведены на рисунке, из которого видно, что связывание оксида кальция хлоридом водорода по уравнению (1) является более эффективным, чем связывание диоксидом кремния. Реакция (1) должна протекать при температуре на 100—150° ниже, чем (4). Связывание фосфора в хлориды при восстановлении трикальцийфосфата снижает вероятность возгонки фосфора. Восстановление трикальцийфосфата с образованием PCl_3 по уравнению (2) возможно при 1200 К, а с образованием PCl_5 по уравнению (3) — при 1600 К.

Используя выведенное уравнение для константы равновесия реакции (1) при атмосферном давлении:

$$K_{p1} = \frac{6,013 \cdot x^{3,5}}{(0,571 - x)(0,429 - 0,751x)^{0,75}(1 + 1,749x)^{1,75}},$$

нашли, что в равновесных условиях при 1100 К степень возгонки фосфора составляет 91,07 %, при 1200 К — 100 %. Газовая фаза при 1200 К содержит 28,6 % CO ; 67,8 H_2 и 3,6 % P_2 . Для расчета соотношений фосфорсодержащих продуктов в газовой фазе используем константы равновесия реакций (1) — (3):



$$K_{p1} = \frac{P_{\text{H}_2}^{19} \cdot P_{\text{CO}}^8 \cdot P_{\text{P}_2}}{P_{\text{CH}_4}^8 \cdot P_{\text{HCl}}^6}, \quad K_{p2} = \frac{P_{\text{H}_2}^{22} \cdot P_{\text{CO}}^8 \cdot P_{\text{PCl}_3}^2}{P_{\text{CH}_4}^8 \cdot P_{\text{HCl}}^{12}},$$

$$K_{p3} = \frac{P_{\text{H}_2}^{24} \cdot P_{\text{CO}}^8 \cdot P_{\text{PCl}_5}^2}{P_{\text{CH}_4}^8 \cdot P_{\text{HCl}}^{16}}.$$

Влияние температуры на значения $\lg K_p$ реакций восстановления $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в присутствии HCl и SiO_2 .

Разделив K_{p1} на K_{p2} и K_{p1} на K_{p3} , получим

$$\frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{P_{\text{HCl}}^6 \cdot P_{\text{P}_2}}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{PCl}_3}^2}, \quad \frac{K_{p1}}{K_{p3}} = \frac{P_{\text{P}_2} \cdot P_{\text{HCl}}^{10}}{P_{\text{PCl}_5}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^5},$$

где соотношения $\frac{P_{\text{HCl}}^6}{P_{\text{H}_2}^3}$ и $\frac{P_{\text{HCl}}^{10}}{P_{\text{H}_2}^5}$ связаны с диссоциацией HCl на элементы:



Логарифм константы равновесия этой реакции при 1000, 1200, 1400 и 1600 К равен соответственно —9,091, —8,934, —7,758 и —6,871. Используя выражение K_{p5} , получим соотношения

$$\left(\frac{K_{p5}}{P_{\text{Cl}_2}}\right)^3 \cdot \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{P_{\text{P}_2}}{P_{\text{PCl}_3}^2} \quad \text{и} \quad \left(\frac{K_{p5}}{P_{\text{Cl}_2}}\right)^5 \cdot \frac{K_{p1}}{K_{p3}} = \frac{P_{\text{P}_2}}{P_{\text{PCl}_5}^2}.$$

Влияние температуры и парциального давления хлора на соотношение фосфорсодержащих продуктов в равновесной газовой фазе

Соотношение	Температура, К	Парциальные давления хлора в газовой фазе, атм		
		10^{-10}	10^{-7}	10^{-5}
$P_{\text{P}_2} : P_{\text{PCl}_3}^2$	1000	$1,699 \cdot 10^{11}$	$1,699 \cdot 10^2$	$1,699 \cdot 10^{-4}$
	1400	$1,406 \cdot 10^{17}$	$1,406 \cdot 10^8$	$1,406 \cdot 10^2$
	1600	$2,350 \cdot 10^{20}$	$2,350 \cdot 10^{11}$	$2,350 \cdot 10^5$
$P_{\text{P}_2} : P_{\text{PCl}_5}^2$	1000	$2,878 \cdot 10^{42}$	$2,878 \cdot 10^{28}$	$2,878 \cdot 10^{18}$
	1400	$6,874 \cdot 10^{47}$	$6,874 \cdot 10^{32}$	$6,874 \cdot 10^{22}$
	1600	$6,269 \cdot 10^{51}$	$6,269 \cdot 10^{36}$	$6,269 \cdot 10^{26}$

Отрицательные значения $\lg K_p$ реакции (5) в рассмотренном интервале температур свидетельствуют о малой термодинамической вероятности существования элементарного хлора в термодинамически равновесной смеси. Согласно приближенному расчету равновесного состава газовой фазы реакции (5) при атмосферном давлении системы, парциальное давление хлора должно быть ниже 10^{-5} атм. При восстановлении трикальцийфосфата парциальное давление хлора будет еще меньше за счет взаимодействия его с метаном и водородом. С учетом последнего нами проведен расчет соотношений $P_{P_2} : P_{PCl_3}^2$ и $P_{P_2} : P_{PCl_5}^2$. Из таблицы следует, что при восстановлении трикальцийфосфата метаном в присутствии хлорида водорода в термодинамически равновесной газовой фазе парциальные давления PCl_3 и PCl_5 ничтожно малы по отношению к парциальному давлению элементарного фосфора, то есть потери его в результате связывания хлором будут минимальными.

Результаты термодинамического анализа восстановления трикальцийфосфата метаном в присутствии хлорида водорода свидетельствуют о возможности использования последнего для связывания оксида кальция в процессе фосфорообразования. Применение хлорида водорода в фосфорном производстве может быть эффективным при комплексной переработке твердофазных продуктов процесса.

1. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.— 2-е изд.— М.: Химия, 1975.—535 с.
2. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика.— М.: Химия, 1975.—580 с.

Винницк. фил.
Киев. торг.-эконом. ин-та

Поступила 06.06.84

УДК 543.422:547.29

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ХОД СПЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

В. М. Билобров

В ряде работ был установлен линейный характер зависимостей между термодинамическими и спектроскопическими характеристиками межмолекулярной водородной связи (МВС) (см., например, [1] и цитируемую литературу). Широко используются также предложенные автором работы [2] нелинейные соотношения между термодинамическими и спектроскопическими характеристиками. Так, энтальпия Н-связи и приращение интегральной интенсивности полос валентных колебаний А—Н доноров протона, по данным работы [2], связаны степенной зависимостью (так называемое правило интенсивности):

$$-\Delta H = k\Delta A^{1/2}, \quad (1)$$

где $\Delta A^{1/2}$ — разность корней квадратных из интегральных интенсивностей полос валентных колебаний связи А—Н ассоциативной и мономерной форм протонодонора, а k — коэффициент пропорциональности, равный 2,9 ккал/моль, или 12,12 кДж/моль.

Правило интенсивности, согласно [2], является «наиболее общей, широкой и точной взаимозависимостью спектральных и термодинамических свойств водородной связи, ... количественно объединяющей практически все многообразие исследованных МВС во всем изученном интервале их значений».