

В.Т. Яворський, А.В. Перекупко
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОНЦЕНТРАЦІЇ МІДІ НІТРАТУ В ПОЧАТКОВОМУ РОЗЧИНІ НА ПРОЦЕСИ ОСАДЖЕННЯ І ФІЛЬТРУВАННЯ ОСАДУ МАЛАХІТУ

@ Яворський В.Т., Перекупко А.В., 2009

Показано, що процес осадження малахіту з розчину міді (II) нітрату кальцинованою содою описується рівнянням першого порядку за кожним з початкових реагентів. Для зменшення вологості і питомого опору одержаного осаду малахіту його потрібно осаджувати з концентрованих розчинів міді (II) нітрату.

It is shown that the process of precipitation of malachite from solution of copper (II) nitrate by the soda ash is described by linear equation according to each of the two reagents. For diminution of humidity and specific resistance of the obtained malachite deposition it is needed to precipitate the malachite from the concentrated solutions of copper (II) nitrate.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Наші попередні дослідження присвячені розробленню нового технологічного процесу осадження малахіту з розчинів міді (II) нітрату кальцинованою содою [1–4]. Як відомо [5, 6], швидкість хімічного осадження, фізико-хімічні властивості одержаного осаду, а відтак і його фільтрувальні характеристики дуже залежать від величини пересичення системи, що визначається концентрацією солі міді в початковому розчині.

Постановка проблеми. Для розроблення технології осадження малахіту необхідно мати кількісні залежності між концентрацією міді (II) нітрату в початковому розчині і швидкістю осадження та фізико-хімічними властивостями утвореного осаду малахіту.

Мета роботи. Вивчення впливу концентрації міді нітрату в початковому розчині на кінетичні показники процесу осадження малахіту та його фільтрувальні характеристики.

Експериментальна частина. Досліди виконували в термостатованому скляному реакторі, устаткованому дволопатевою фаолітовою мішалкою, за таких фіксованих значень технологічних параметрів: температури 293 К, швидкості обертання мішалки в реакторі 200 об/хв ($Re_{відд}$ 15800), тривалості осадження 30 хв, мольного співвідношення $Na_2CO_3:Cu(NO_3)_2 = 1,1$. У дослідженнях використовували початковий розчин міді (II) нітрату з різним вмістом $Cu(NO_3)_2$ у ньому, до якого з однаковою об'ємною швидкістю ($10,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$) додавали розраховану кількість 17,9%-го водного розчину кальцинованої соди. Проби рідкої фази відбирали через певні проміжки часу пробовідбірником, оснащеним дрібнопористим фільтром Шотта (пористість 40) і під'єднаним до вакуумної лінії. Вміст іонів Cu^{2+} у розчині та одержаному осаді малахіту визначали відомим іодометричним методом за $pH \geq 3$, значення якого підтримували додаванням оцтової кислоти в присутності надлишку калію іодиду [7–9]. Згідно з рекомендаціями [8, 9], з метою одержання точніших результатів аналізу наприкінці титрування додавали амонію роданід для вивільнення частини йоду, яка могла адсорбуватися осадом міді (I) іодиду і спричиняти занижені дані титрування.

Експериментальні дані з осадження малахіту обробляли за кінетичним рівнянням першого порядку, яке після інтегрування набуває вигляду

$$k = \frac{k'F}{V} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C - C_s}{C_0 - C_s}, \quad (1)$$

де k – умовна константа швидкості, хв^{-1} ; k' – константа швидкості, м/хв ; V – об'єм розчину, м^3 ; F – поверхня контакту фаз, м^2 ; τ – тривалість процесу, хв ; C_0 , C і C_s – початкова, поточна і рівноважна концентрації іонів Cu^{2+} в розчині, $\text{мас.}\%$.

Одержану суспензію розділяли на лабораторному вакуум-фільтрі за сталого вакууму ($0,79 \cdot 10^5$ Па) через подвійний шар фільтрувального паперу «синя стрічка». Фільтрувальна колба Бунзена була оснащена градуйованим збірником, що давало змогу реєструвати об'єм фільтрату через певні проміжки часу. Експериментальні дані з фільтрування осадів обробляли за методикою, описаною в попередніх наших публікаціях [3, 4].

Результати експериментів та їх обговорення. Зміна концентрації іонів Cu^{2+} в розчині в часі та результати оброблення одержаних експериментальних даних за кінетичним рівнянням першого порядку за різного вмісту міді нітрату в початковому розчині показано на рис.1, з якого видно, що кінетичні криві (а) мають виражений експоненційний характер, а в напівлогарифмічних координатах залежності $\ln \frac{C_0 - C_s}{C - C_s} = f(\tau)$ (б) є паралельними прямими для різних концентрацій $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Отже, значення константи швидкості процесу k залишаються сталими для різних початкових концентрацій міді нітрату (табл.1), що, як відомо [10], є доказом реакції першого порядку за кожним з двох реагентів для необоротних реакцій другого порядку. Ці дані підтверджують зроблений раніше висновок [1] про перший порядок процесу за міді нітратом за умови використання надлишку кальцинованої соди.

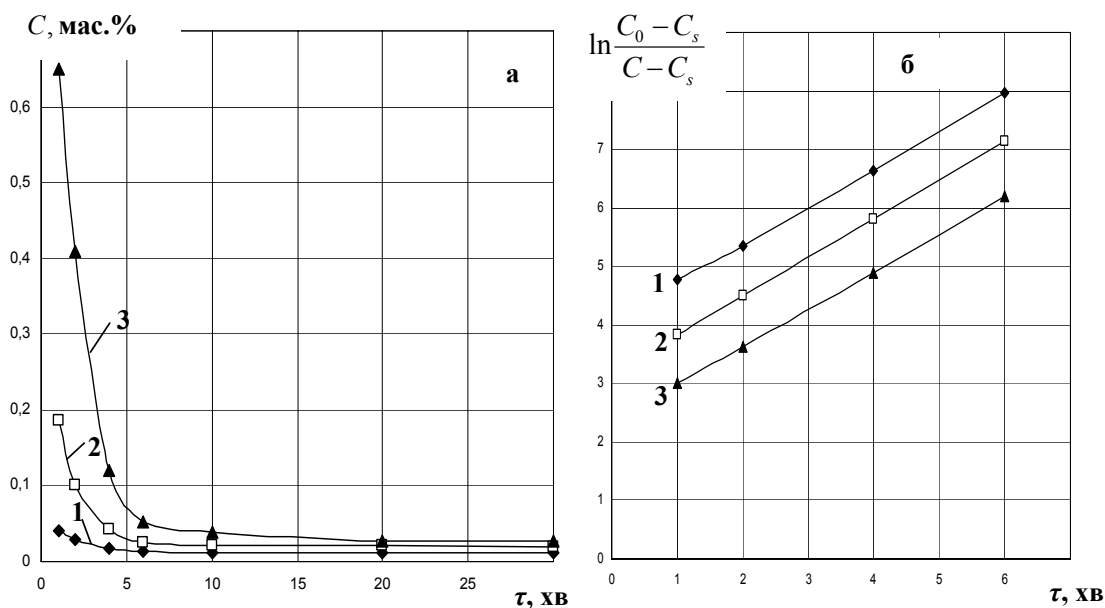


Рис.1. Кінетичні криві осадження малахіту (а) та результати їх оброблення за кінетичним рівнянням першого порядку (б) за різної початкової концентрації іонів Cu^{2+} в розчині, (C , мас.%)
 1 – 3,45; 2 – 7,63; 3 – 12,50

Залежність відношення $\Delta\tau/\Delta V_\phi$ від об'єму фільтрату V_ϕ , одержаного з 1 м^2 фільтрувальної поверхні за час τ і різних початкових концентрацій Cu^{2+} в розчині, показано на рис.2, за допомогою якого визначали константу фільтрування K_ϕ , яка залежить від фізико-хімічних властивостей фільтрату і осаду, та константу фільтрування C_ϕ , що характеризує гідравлічний опір фільтрувальної

перегородки. Як бачимо, пряма фільтрування для початкового розчину низької концентрації ($C_0 = 3,45\%$) має менший кут нахилу до горизонталі (β_1) і відтинає менший відрізок на осі ординат (m_1), ніж для більш концентрованих розчинів (відповідно β_2 і m_2). Це означає, що для розчину з низькою початковою концентрацією міді (II) нітрату константа фільтрування K_ϕ має вище значення, а константа C_ϕ , навпаки, – нижче, ніж для більш концентрованих розчинів (7,63 і 12,5 мас.% Cu^{2+}), для яких константи K_ϕ і C_ϕ мають однакове значення (див. рис.2). Експериментально одержані і розраховані показники фільтрування наведено в табл.2.

Таблиця 1

Константи швидкості осадження малахіту, розраховані за рівнянням (1), для різних початкових концентрацій Cu^{2+} в розчині

Початкова концентрація Cu^{2+} у розчині C_0 , мас.%	Тривалість осадження, хв	Поточна концентрація Cu^{2+} у розчині C , мас.%	Рівноважна концентрація Cu^{2+} у розчині C_s , мас.%	$\ln \frac{C_0 - C_s}{C - C_s}$	k , хв^{-1}
3,45	1	0,0410	0,012	4,755	0,725
	2	0,0290		5,31	0,630
	4	0,0165		6,64	0,648
	6	0,0132		7,96	0,652
	Середнє				
7,63	1	0,186	0,020	3,825	0,625
	2	0,100		4,56	0,680
	4	0,043		5,80	0,650
	6	0,026		7,14	0,657
	Середнє				
12,50	1	0,650	0,027	3,00	0,650
	2	0,340		3,68	0,665
	4	0,120		4,90	0,638
	6	0,052		6,21	0,643
	Середнє				

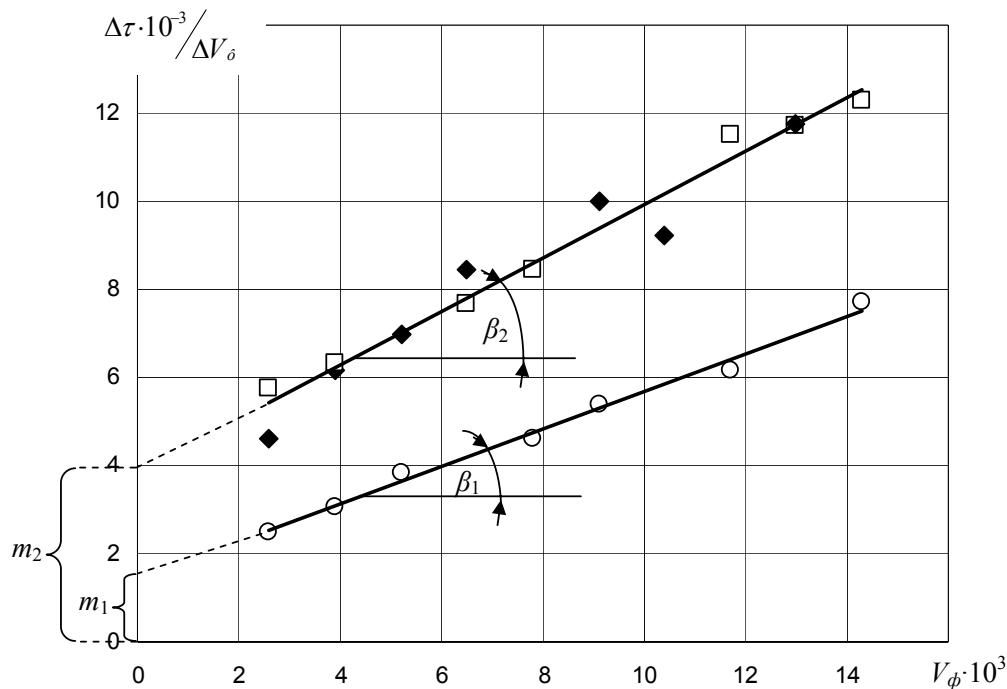


Рис. 2. Залежність величини $(\text{с} \cdot \text{м}^2 / \text{м}^3)$ від об'єму фільтрату $V_\phi \cdot 10^3$ ($\text{м}^3 / \text{м}^2$) за різних початкових концентрацій Cu^{2+} у розчині (мас.%): \circ – 3,45; \square – 7,63; \blacklozenge – 12,5

Залежність основних показників процесу фільтрування осаду малахіту від концентрації початкового розчину міді (II) нітрату

Вміст Cu^{2+} у початковому розчині, мас.%	Вміст рідкої фази в осаді, %	Густина фільтрату ρ , кг/м ³	Динамічна в'язкість фільтрату $\mu \cdot 10^3$, Па·с	Константа фільтрування $K_f \cdot 10^6$, м ² /с	Константа фільтрування $C_f \cdot 10^3$, м ³ /м ²	Питомий опір осаду $r \cdot 10^{-11}$, м/кг	Питомий опір фільтрувальної перегородки $r_{пер} \cdot 10^{-11}$, м/м ²	Швидкість фільтрування $\frac{dV_{ф}}{d\tau} \cdot 10^3$, м ³ /(м ² ·с) ($\tau = 30$ с)
3,45	85,13	1047	1,125	4,50	4,05	4,80	1,27	0,18
7,63	83,70	1087	1,187	3,38	6,76	2,79	2,66	0,17
12,50	81,47	1118	1,355	3,38	6,76	2,65	2,33	0,15

Як видно з даних табл.2, вологість відфільтрованого осаду і його питомий опір із збільшенням концентрації Cu^{2+} в розчині зменшуються. При цьому зменшення питомого опору осаду, очевидно, відбувається внаслідок підвищення в'язкості фільтрату й істотного збільшення концентрації твердої фази в суспензії, яка фільтрується. Таке покращання фізико-хімічних властивостей одержаного осаду малахіту свідчить про те, що його осадження відповідає другому правилу осадження Тананаєва [6], згідно з яким аморфні осадки для зменшення їх вологості і підвищення щільності слід осаджувати з концентрованих розчинів. Незважаючи на збільшення в'язкості фільтрату, зменшення значення константи K_f і зростання C_f , швидкість фільтрування малахіту, осадженого з концентрованих розчинів міді (II) нітрату, зменшується незначно (див. табл. 2).

Висновки. 1. Процес осадження малахіту з розчину міді (II) нітрату кальцинованою содою як необоротна реакція другого порядку описується рівнянням першого порядку за кожним з початкових реагентів.

2. Для зменшення вологості і питомого опору одержаного осаду малахіту його потрібно осаджувати з концентрованих розчинів міді (II) нітрату.

1. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Перекупко А.В. Дослідження впливу співвідношення між реагентами і температури на показники хімічного осадження малахіту // *Матеріали VIII Міжнародної науково-практ. конф. "Наука і освіта 2005"*. – Т.70. Хімія. – Дніпропетровськ, 2005. – С.51–53. 2. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Єфремов О.В., Перекупко А.В. Нова технологія малахіту з розчинів нітрату міді (II) і кальцинованої соди // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування"*. – №516. – 2004. – С.28–31. 3. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Перекупко А.В. Фільтрування малахіту, осадженого в різних гідродинамічних умовах // *Вісник НУ «Львів. політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2007. – №590. – С.28–33. 4. Яворський В.Т., Перекупко А.В. До питання вивчення фільтраційних властивостей малахіту, осадженого з розчинів міді (II) нітрату кальцинованою содою // *Збірник матеріалів IV Української науково-технічної конференції "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин" з міжнародною участю*. – Дніпродзержинськ, 2008. – С.98–100. 5. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304 с. 6. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с. 7. ГОСТ 8927–91. Реактивы. Медь (II) углекислая основная: Технические условия. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1990. – 14 с. 8. Шарло Г. Методы аналитической химии: Пер. с франц. В 2-х ч. – Ч.2. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1969. – С.881–883. 9. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: Пер. с англ. В 2 т. Т.2. – М.: Мир, 1979. – С.398–399. 10. Теорія процесів виробництва неорганічних речовин / І.М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук, Г.М. Прокоф'єва. – К.: Вища школа, 1992. – С.255–259.