

Вплив температури на процес контактного осадження срібла на магнієвій стружці // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2009. – №644. – С.13–16. 4. Перекупко Т.В., Блажівський К.І., Гобрей С.Б., Чагринська М.М. Одержання калійної селітри взаємодією водного розчину хлориду калію з нітратною кислотою у середовищі ізопропілового спирту // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2005. – №529. – С.13–16. 5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – С. 150-151. 6. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – С. 398–399.

УДК 661.85; 661.52

В.Т. Яворський, А.В. Перекупко

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕСУ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ГІДРОКСОКУПРУМУ (II) КАРБОНАТУ

© Яворський В.Т., Перекупко А.В., 2010

Досліджено процес хімічного осадження гідроксокупруму (II) карбонату з концентрованих розчинів купруму (II) нітрату і кальцинованої соди у температурному інтервалі 293...323 К за мольних співвідношень $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,1 і 0,75. Показано, що процес описується кінетичним рівнянням другого порядку і відбувається у дифузійній області. Середнє значення температурного коефіцієнта процесу становить $1,24 \pm 0,31$, а уявна енергія активації – 11695 Дж/моль.

The process of the chemical precipitation of basic cuprum (II) carbonate from concentrated solutions of cuprum (II) nitrate and soda ash in a temperature interval 293-323 K and at molar correlations between Na_2CO_3 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ such as 1,1 and 0,7, was investigated. It is shown that a process is described kinetic equalization of the second order and takes place in a diffusion region. A average value of temperature coefficient of process is $1,24 \pm 0,31$ and imaginary activation energy is 11695 Joule/mole.

Гідроксокупруму (II) карбонат (малахіт) $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuCO}_3$ є вихідною сировиною для виробництва мідьвмісних каталізаторів та багатьох інших сполук Купруму (II) (кобальтиту, алкоголятів, карбиду, оксиду, хлориду тощо). Україна забезпечує свої потреби у цих продуктах за рахунок імпорту, маючи достатню кількість власної мідної сировини, зокрема, брукту.

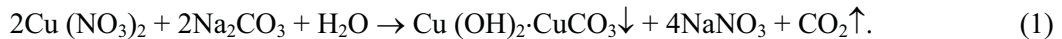
Аналіз літератури, теоретичні та експериментальні дослідження, виконані нами, дають підстави вважати, що значний практичний інтерес викликає одержання малахіту на основі концентрованих розчинів купруму (II) нітрату і кальцинованої соди.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Наші попередні дослідження спрямовані на розроблення нової технології малахіту на основі розчинів купруму (II) нітрату і кальцинованої соди [1–3].

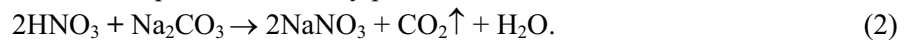
Постановка проблеми. Для інтенсифікації основної стадії – хімічного осадження гідроксокупруму (II) карбонату необхідно знати кінетичні характеристики цього процесу (область перебігу, константи швидкості за різних температур, температурний коефіцієнт, уявну енергію активації).

Мета роботи – визначити кінетичні характеристики процесу хімічного осадження гідроксокупруму (II) карбонату з розчинів купруму (II) нітрату кальцинованою содою.

Методика виконання досліджень. Кінетику осадження гідроксокупруму (II) карбонату вивчали в термостатованому скляному реакторі з робочим об'ємом 1 дм³, геометричні симплекси якого відповідали промисловим. Реактор устаткований дволопатевою мішалкою, виготовленою з фаоліту, кількість обертів якої регулювали ЛАТРом і вимірювали тахометром. Розчин купруму (II) нітрату одержували розчиненням знежиреної мідної стружки в 40 % нітратній кислоті [4]. Одержаний розчин, який містив (г/дм³): Cu (NO₃)₂ 626,50; HNO₃ 3,56; H₂O 847,94, заливали у реактор, куди з ділильної лійки із заданою швидкістю (1·10⁻⁵ м³/с) додавали необхідну кількість кальцинованої соди у вигляді 17,0...17,9 % розчину. Стехіометричну норму кальцинованої соди для осадження гідроксокупруму (II) карбонату розраховували за реакцією



Оскільки одержаний розчиненням мідної стружки розчин купруму (II) нітрату містив невелику кількість вільної нітратної кислоти, яка під час осадження гідроксокупруму (II) карбонату розчиняла б відповідну кількість утвореного осаду і могла спотворити результати досліджень, то необхідно було нейтралізувати цю кислоту у розчині. Зробити це заздалегідь, використовуючи розчини натрію гідроксиду або натрію карбонату, неможливо, оскільки під час додавання цих реагентів насамперед будуть утворюватися осади гідроксокупруму (II) нітрату (за умови використання NaOH) чи гідроксокупруму (II) карбонату (у разі додавання Na₂CO₃). Тому до стехіометричної норми кальцинованої соди, розрахованої за реакцією (1), додавали таку її кількість, яка потрібна для нейтралізації вільної нітратної кислоти у розчині



Ступінь вилучення іонів Cu²⁺ з розчину і кінетичні показники процесу визначали на підставі результатів хімічного аналізу відібраних проб рідкої фази. Проби відбирали через певні проміжки часу пробовідбірником, оснащеним дрібнопористим фільтром Шотта (пористість 40) і під'єднаним до вакуумної лінії, який унеможлилював потрапляння осаду у відібрану пробу.

Вміст іонів Cu²⁺ у розчинах й одержаних осадах гідроксокупруму (II) карбонату визначали відомим йодометричним методом за pH ≥ 3, значення якого підтримували додаванням ацетатної кислоти у присутності надлишку калію іодиду [5–8]. Згідно з рекомендаціями [6, 8], для одержання точніших результатів аналізу наприкінці титрування додавали амонію роданід для вивільнення частини йоду, який міг адсорбуватися осадом купруму (I) іодиду і спричиняти занижені дані титрування.

Вміст іонів Na⁺ у розчинах і твердих фазах визначали відомим методом полум'яної фотометрії [8], а вільної HNO₃ в початковому розчині купруму (II) нітрату – титруванням розчином їдкого натру в присутності індикатора метилоранжу [8]. Вміст непрореагованої соди в розчинах визначали за різницею між сумою еквівалентів катіонів (Cu²⁺ + Na⁺) і аніона NO₃⁻. Концентрацію останнього визначали саліцилатним методом з використанням фотоколориметра КФК-3 і кювет 10 см³ за довжини хвилі 400 нм [9].

Оскільки в процесі хімічного осадження гідроксокупруму (II) карбонату беруть участь два реагенти – купруму (II) нітрат і натрію карбонат, то для визначення важливої кінетичної характеристики процесу – його порядку, який є сумою порядків за кожним з реагентів, виконали дві серії досліджень. Відомо [10], що порядок процесу за одним з реагентів традиційно визначають в умовах великого надлишку іншого реагенту, кількість якого не менше як у чотири рази повинна перевищувати стехіометричну норму. Однак в нашому випадку дотриматись цього правила стосовно кальцинованої соди було неможливо, оскільки за великого надлишку осаджувача осад взагалі не випадає внаслідок утворення в розчині комплексних аніонів [Cu (CO₃)₂]²⁻ [11]. Через це сумарний порядок процесу визначали на підставі двох серій дослідів, у першій з яких застосовували невеликий надлишок кальцинованої соди порівняно з її стехіометричною нормою за рівнянням реакції (1), коли мольне співвідношення між реагентами Na₂CO₃:Cu (NO₃)₂ становило 1,1, а в другій – недостачу соди за мольного співвідношення Na₂CO₃:Cu (NO₃)₂ = 0,75. Інтенсивність перемішування середовища відповідала значенню відцентрового критерію Рейнольда Re_{відц} 15800.

Результати досліджень та їх обговорення. З одержаних експериментальних даних (рис. 1) зрозуміло, що з підвищенням температури концентрації іонів Cu^{2+} і CO_3^{2-} в розчині помітно зменшується, а відтак зростає ступінь вилучення іонів Cu^{2+} в тверду фазу, тобто збільшується швидкість осадження. Проте потрібно зазначити, що осадження основної маси осаду під дією кальцинованої соди відбувається дуже швидко, фактично миттєво. Після завершення подачі осаджувача, наприклад за температури 323 К, лише за 1 хв концентрація іонів Cu^{2+} в розчині зменшується з 5,41 до 1,62 мас. %. Після швидкого зняття перенасичення процес відбувається з цілком вимірною швидкістю, при цьому площа поверхні контакту фаз змінюється незначно, тобто її з певним наближенням можна вважати сталою.

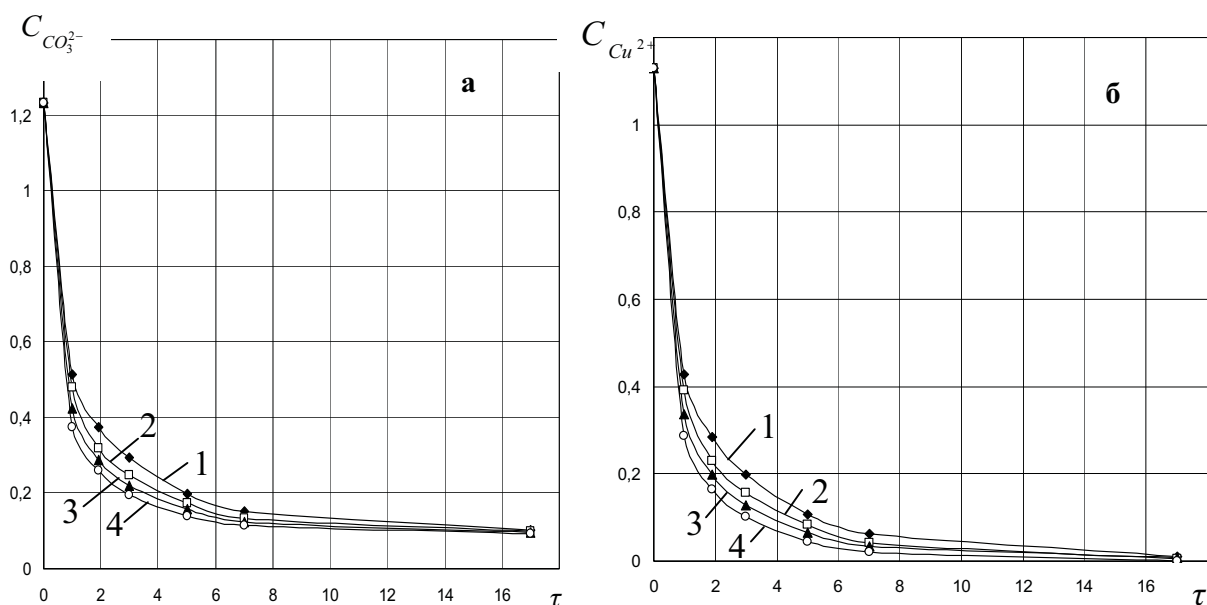


Рис. 1. Залежність концентрації іонів CO_3^{2-} (а) і Cu^{2+} (б) в розчині (C , моль/дм³) від часу (τ , хв) за мольного співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1,1$ і температур, К:
1 – 293; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323

Оскільки в реакції осадження (1) беруть участь два реагенти, концентрації яких не однакові ($C_{B_0} > C_{A_0}$), то рівняння швидкості другого порядку

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kS(C_{A_0} - C_X)(C_{B_0} - C_X) \quad (3)$$

після його інтегрування частинами і оцінки сталої інтегрування за початковими умовами [11] набуває вигляду

$$k' = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A_0} C_B}{C_{B_0} C_A}, \quad (4)$$

де $k' = k \cdot S$ – константа швидкості, дм³·моль⁻¹·хв⁻¹; C_{A_0} і C_{B_0} – початкові концентрації іонів Cu^{2+} і CO_3^{2-} в розчині, моль/дм³; C_A і C_B – поточні концентрації іонів Cu^{2+} і CO_3^{2-} в розчині, моль/дм³; τ – тривалість процесу, хв; C_X – зменшення концентрації іонів Cu^{2+} за час τ , моль/дм³.

Результати оброблення одержаних експериментальних даних за допомогою рівняння (4) показують (рис. 2), що графічні залежності величини $\frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_{A_0} C_B}{C_{B_0} C_A}$ від часу τ є прямими, отже, процес осадження описується рівнянням швидкості другого порядку.

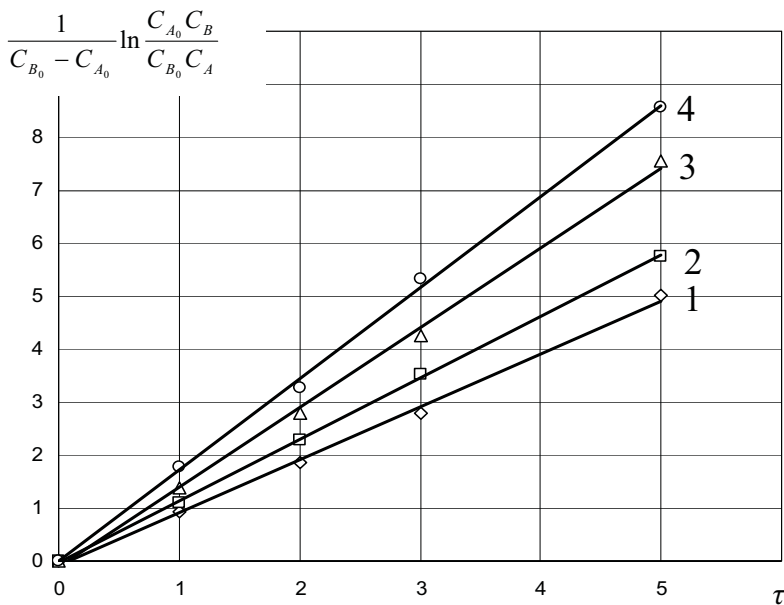


Рис. 2. Залежність величини

$$\frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_{A_0} C_B}{C_{B_0} C_A}$$

від часу (τ , хв)

за мольного співвідношення

$\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1,1$

і температури, К:

1 – 293; 2 – 303;

3 – 313; 4 – 323

Результати досліджень процесу осадження в умовах надлишку купруму (II) нітрату порівняно з використаною кількістю кальцинованої соди (мольне співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,75$) показують (рис. 3, а), що з підвищенням температури, як і в умовах надлишку кальцинованої соди, спостерігається помітне зменшення концентрації іонів Купруму і CO_3^{2-} в розчині. Залежності

величини $\frac{1}{C_{B_0} - C_{A_0}} \ln \frac{C_{A_0} C_B}{C_{B_0} C_A}$ від часу є лінійними за усіх досліджених температур (рис. 3, б), що

переконливо підтверджує другий порядок процесу і за умови недостатчі доданої кальцинованої соди.

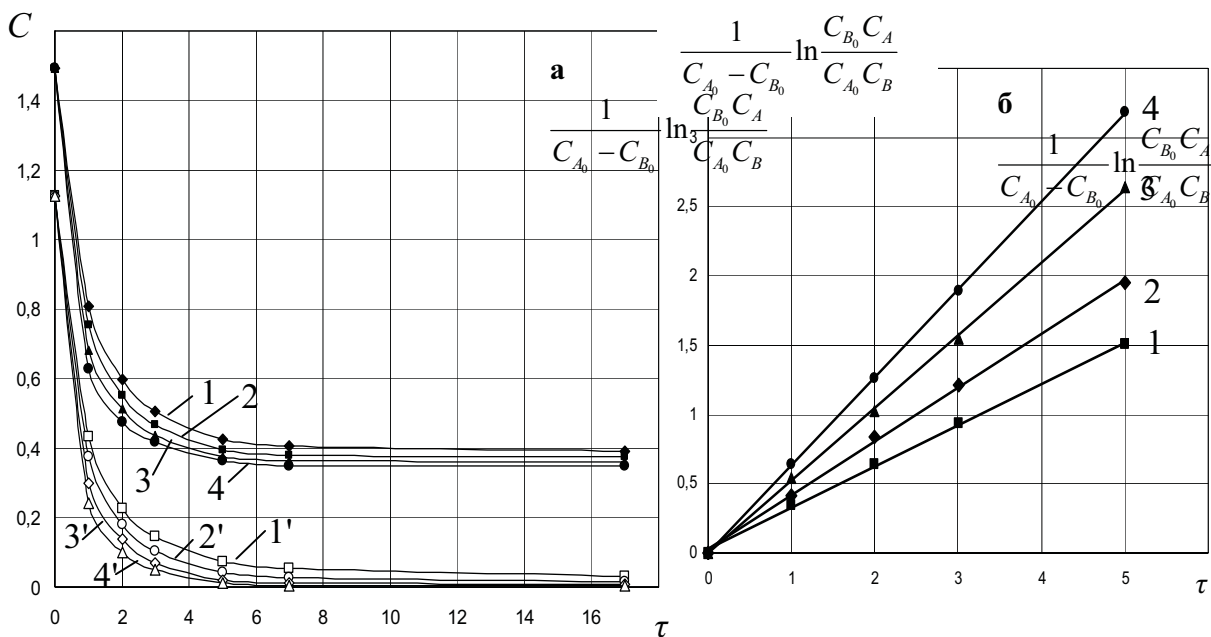


Рис. 3. Залежність концентрації іонів Cu^{2+} (криві 1-4) і CO_3^{2-} (криві 1'-4') в розчині (C , моль/дм³) (а) і

величини $\frac{1}{C_{A_0} - C_{B_0}} \ln \frac{C_{B_0} C_A}{C_{A_0} C_B}$ (б) від часу (τ , хв) за мольного співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,75$ і

температур, К: 1, 1' – 293; 2, 2' – 303; 3, 3' – 313; 4, 4' – 323

Значення ступенів вилучення іонів Cu^{2+} з розчину за різних температур і сталої тривалості процесу 17 хв наведені у табл. 1.

Ступені вилучення іонів Cu^{2+} з розчину за різних мольних співвідношень між Na_2CO_3 і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і температур

$\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1,1				0,75			
Температура, К	293	303	313	323	293	303	313	323
Ступінь вилучення, %	99,0	99,4	99,6	99,9	72,8	73,8	74,4	74,6

Значення констант швидкості процесу осадження k' , розрахованих для різних температур за рівнянням (4), наведено у табл. 2.

Результати розрахунку констант швидкості процесу хімічного осадження гідроксокупруму (II) карбонату і температурного коефіцієнта процесу за різних температур і мольного співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Температура, К	Час, хв	Мольне співвідношення між реагентами $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$					
		1,1			0,75		
		Поточна концентрація Cu^{2+} в розчині C_A , моль/дм ³	Поточна концентрація CO_3^{2-} в розчині C_B , моль/дм ³	k' , дм ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	Поточна концентрація Cu^{2+} в розчині C_A , моль/дм ³	Поточна концентрація CO_3^{2-} в розчині C_B , моль/дм ³	k' , дм ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹
293	1	0,429	0,515	0,917	0,809	0,431	0,955
	2	0,295	0,383	0,837	0,596	0,225	0,949
	3	0,203	0,293	0,898	0,505	0,144	0,891
	5	0,108	0,198	1,001	0,424	0,071	0,825
	Середнє			0,913	Середнє		
303	1	0,392	0,480	1,090	0,754	0,375	1,144
	2	0,230	0,318	1,146	0,552	0,180	1,150
	3	0,157	0,248	1,176	0,468	0,105	1,110
	5	0,083	0,174	1,151	0,36	0,042	1,070
	Середнє			1,141	Середнє		
313	1	0,336	0,424	1,386	0,681	0,298	1,497
	2	0,197	0,287	1,393	0,512	0,138	1,411
	3	0,129	0,220	1,420	0,453	0,070	1,413
	5	0,066	0,157	1,510	0,374	0,020	1,446
	Середнє			1,427	Середнє		
323	1	0,286	0,376	1,778	0,628	0,242	1,847
	2	0,171	0,264	1,646	0,476	0,102	1,726
	3	0,103	0,195	1,772	0,417	0,051	1,671
	5	0,055	0,146	1,712	0,366	0,011	1,756
	Середнє			1,727	Середнє		

Як свідчать одержані дані, з підвищенням температури на кожні 10^0 константа швидкості процесу зростає у 1,24 раза. Середнє квадратичне відхилення температурного коефіцієнта від середнього його значення визначали за методикою [12] (для випадку, коли коефіцієнт кореляції невідомий). Ступінь надійності прийняли $\alpha = 0,95$. Визначили, що середнє значення температурного коефіцієнта процесу дорівнює $1,24 \pm 0,31$.

Використавши одержані значення констант швидкості процесу хімічного осадження за різних температур, відоме рівняння Арреніуса і метод найменших квадратів [13], визначили залежність константи швидкості процесу осадження гідроксокупруму (II) карбонату від температури:

$$k' = 128,51e^{\frac{11695}{RT}} \quad (5)$$

Одержані значення кінетичних характеристик (температурного коефіцієнта та уявної енергії активації) переконливо свідчать про те, що процес хімічного осадження гідроксокупруму (II) карбонату відбувається у дифузійній області.

Висновки. Процес хімічного осадження гідроксокупруму (II) карбонату описується кінетичним рівнянням другого порядку і відбувається у дифузійній області. Середнє значення температурного коефіцієнта процесу становить $1,24 \pm 0,31$, а уявна енергія активації – 11695 Дж/моль.

1. Яворський В.Т., Перекупко А.В. Дослідження процесу осадження малахіту з розчину міді (II) нітрату кальцинованою содою за різних мольних співвідношень між реагентами // Вісник НУ "Львів. політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – №609. – 2008. – С.27–30. 2. Яворський В.Т., Перекупко А.В. Дослідження впливу концентрації міді нітрату в початковому розчині на процеси осадження і фільтрування осаду малахіту // Вісник НУ "Львів. політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – №644. – 2009. – С. 21–24. 3. Яворський В.Т., Перекупко А.В. Дослідження фільтрування і термічного розкладу малахіту, осадженого з розчинів купруму (II) нітрату кальцинованою содою // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 6. 4. Яворський В.Т. Перекупко Т.В., Блажівський К.І. Технологія тригідрату нітрату міді з мідної стружки // Хім. пром. України. – 2004. – №3. – С.5–9. 5. ГОСТ 8927-79. Реактивы. Медь (II) углекислая основная: Технические условия. – Утвержден и введен в действие 29.03.1979, внесены изменения и переиздан 01.01.2004. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1980. – 14 с. 6. Шарло Г. Методы аналитической химии: В 2-х ч. / Пер. с фр. – Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1969. – Ч.2. – С.881–883. 7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – С. 124–125. 8. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. – В 2 т. / Пер. с англ. – Т.2. – М.: Мир, 1979. – С.353–359, 378–382, 398–399. 9. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Л.А. Кульский, И.Т. Горонковский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко. – В 2-х ч. – Ч.1. – К.: Наукова думка, 1980. – С.286–288, 338–340. 10. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин / І.М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук, Г.М. Прокоф'єва. – К.: Вища шк., 1992. – С.255–259. 11. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 743 с. 12. Справочник химика-аналитика / А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев, Е.Ф. Яковлева. – М.: Металлургия, 1976. – С.174–175. 13. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. – Л.: Химия, 1971. – С.666–675.