

Кіріспе

«Металлургиялық үрдістер теориясы» курсы физика, химия, физикалық химияның жалпы курстарын негізделеді және қара және түсті металдар металлургиясын оқытатын арнайы металлургиялық пән болып табылады.

«Гидрометаллургия» бөлімінің зертханалық тәжірибесінде студенттер сілтілеу үрдістерінің термодинамикалық заңдылықтарын, сульфидтер түріндегі ерітінділерден металдардың тұнуын, сулы ерітінділердегі тұздардың ерігіштігіне әртүрлі факторлардың әсерін зерттейді. Ионалмасу және экстракциялық үрдістердің термодинамикасы бойынша жұмыстар ұсынылған.

Әрбір жұмыста оны орындау мақсаты қалыптасады және тәжірибе мен нәтижелердің келесі өңдеу тірелетін негізгі теориялық жағдайлар көрсетіледі.

Жұмысты орындау алдында студент оны жүргізу бойынша мазмұның зерттейді, ұсынылған әдебиетті оқиды және коллоквиум тапсырады. Жұмысты орындаған соң әрбір студент өздігінен өзіне зерттелінетін үрдістің қысқаша теориясын, жұмыс мақсатын, аппаратура мен әдістің мәнін (кескіндермен және сұлбалармен), сынақ нәтижелерін, есептеулерді, графиктерді және анықтаған мәліметтердің қорытындысын өзіне қосатын есепті дербес ресімдейді.

Электрқондырғылармен жұмыс істегенде қондырғының қосылған кезінде ток өткізетін сымдар мен контактілерге тиюге тиым салынады. Қондырғының істен шығуын байқаған жағдайда оқытушыға немесе зертханашыға хабарлау керек. Ерітінділермен жұмыс істегенде ерітіндінің киімге, қолға, бетке тиюін болдырмау керек. Ерітінділерді ауызбен құйып алуға болмайды, сынамаларды таңдау кезінде грушалы тамшуырмен қолданған жөн. Ерітіндіні қышқылға емес, керісінше концентрлі (концентрациялы) қышқылды ерітіндіге құю қажет. Жұмыс барысында халат кию керек.

Зертханалық жұмыс № 1

Химиялық реакциялармен қатар жүретін сілтілеу үрдістерінің термодинамикасын зерделеу

Жұмыстың мақсаты: нақты гидрометаллургиялық үрдісті зерттеу арқылы зерттелетін үрдістің концентрациялық тепе-теңдік константасын анықтау, үрдістің бастапқы технологиялық параметрлерін орнату (қатты компоненттің салмағын, су ерітіндісінің көлемін, еріткіштің концентрациясын...), Гиббс энергиясының шығынын есептеу.

Бақылау сұрақтары:

- 1) сілтілеу дегеніміз не? Оның түрлерін ата;
- 2) физика-химиялық үрдісті термодинамикалық зерттеу неге негізделген?
- 3) физика-химиялық үрдістің өте маңызды термодинамикалық ерекшеліктері неде? Олар нені сипаттайды?
- 4) реакцияның тепе-теңдік константаларының түрлері. Олардың қолданыс аймағы;
- 5) реакцияның тепе-теңдік константасын термодинамикалық есептеу амалдары (амал-тәсілдерін атау, оларды қысқаша сипаттау);
- 6) реакция тепе-теңдік константасының концентрациялық шамасын экспериментті түрде қалай айқындауға болады?
- 7) қатты фазадан металдардың толық еруін қамтамасыз ететін еріткіштің бастапқы минималды концентрациясын қалай есептеуге болады?
- 8) жұмыс мақсаты, орындалу әдістемесі, жұмыс жайлы қорытындылар.

1.1 Негізгі теориялық жағдайлар

Сілтілеу – бір не бірнеше руда компоненттерінің, концентрат немесе жартылай өнімнің су ерітіндісінде реттелу үрдісі.

Осы әрекет – үрдістер тиісті жағдайдың сақталуы мен және лайықты реагенттердің іріктелуімен іске асады (температура, реагенттердің шоғырлануы т.б), сілтілеу компоненттерінің жылдамдығы өте ерекшеленіп байқалынады.

Сілтілеу – гетерогенді үрдіс, оған ең кемінде екі фаза қатысады: қатты зат және ерітінді. Қатты заттың реакциясы туындауы салдарынан үрдісте газ құрамдас және қатты реагенттердің сандық фазасы мол болуы да ықтимал.

Ситпатталуына байланысты сілтілеу кезінде өтетін физика-химиялық үрдістердің екі түрі болады: қарапайым сілтілеу және химиялық реакциямен сілтілеу. Химиялық реакцияға қатысы жоқ қарапайым еру бастапқы материалда болған металл ерітіндіде қосылыс құрамында араласады, (мысалы, ас тұзы NaCl , мирабилит Na_2SO_4).

Химиялық реакциямен сілтілеу үрдісінде, шикізатқа аз ерітілетін қосылыс ретінде араласып, реагент әсерімен ерітілген пішінге ауысады. Химиялық реакциямен сілтілеу осы үрдістің кең таралған түрі, металлургиялық шикізат даярлаудың қосымша жолдарын қажет етеді (күйежентектеу, күйдіру, балқыту т.б).

Термодинамикалық зерттеу физика-химиялық үрдістерде жүйе жағдайының бастапқы және соңғы термодинамикалық ерекшеліктерін салыстыра зерттеуге бағытталады. Физика-химиялық үрдістің маңызды термодинамикалық ерекшелігі – Гиббс энергиясы (G), энтальпия (H).

Гиббс энергиясы жүйе жағдайының құрамының тепе-теңдігін ерекшелендіреді, сонымен қоса жүйенің тепе-теңдіктен ауытқуын және қарастырылатын температура мен қысымда өзіндік ағын мүмкіндігін қарастырады.

Гиббс энергиясы физика-химиялық жүйеде үрдіс басталғанға дейін (ΔG_H) жүйе құрамының қызметін төмендегідей қарастырады (берілген температурада)

$$\Delta G_H = RT \ln \prod a_i^{\pm \nu_i} + \Delta G_i^0 \quad (1.1)$$

мұндағы a_i - тәжірибе басталмаған кезінде әрекеттесетін заттардың және реакция өнімдерінің активтілігі;

ν_i - зерттеу үрдістің химиялық реакция теңдеуінің стехиометриялық коэффициенті (бастапқы әрекеттесетін заттар үшін ν_i «-» белгімен алынады; реакцияның өнімдері үшін «+» белгімен);

ΔG_i^0 - Гиббс стандартты энергиясы.

Жүйенің Гиббс энергиясы тепе-теңдік орналасуының және реакциясы жүріп өткеннен соңынан әрбір реакциясына тән тұрақты шамасы болып табылады (берілген температура үшін) және жүйенің тепе-теңдік құрамының функциясы болып көрінеді

$$\Delta G_p = RT \ln \prod (a_i^{\pm \nu_i})_{men} + \Delta G_i^0 = RT \ln K_T + \Delta G_i^0 \quad (1.2)$$

Осы теңдеуде K_T - тепе-теңдік константасы, шамасы бұнда да қалыпты болып есептеледі және аталмыш. Физика-химиялық үрдіс үшін тән болып саналады

$$K_T = \prod (a_i^{\pm \nu_i})_{men} \quad (1.3)$$

Реакция барысында Гиббс энергиясының өзгеруі мына жағдайда анықтауға болады

$$\Delta G = \Delta G_H - \Delta G_T = RT (\ln \prod a_i^{\pm \nu_i} - \ln K_T) \quad (1.4)$$

Егер реакцияны стандартты жағдайларда жүргізсе ($T = 298 \text{ }^{\circ}\text{K}$, $a_i=1$), онда $\ln a_i^{\pm\nu_i} = 0$, және тепе-тең көрінісі былайша жазылады

$$\Delta G_{298}^{\circ} = RT \ln K_T \quad (1.5)$$

Жүйе энтальпиясы реакцияның жылу тиімділігіне әсер береді, сонымен бірге реакцияның тепе-теңдік константасы температураға тәуелді

$$\Delta H = \Delta H_{\text{бас}} - \Delta H_{\text{мен.}} \quad (1.6)$$

Реакцияның жылу тиімділігі (ΔH) - қысымға байланысты қалыпты шама, берілген физика-химиялық үрдіс ерекшеліктеріне тән, жүйенің бастапқы және соңғы жағдайына қатысты болып келеді. Реакцияның тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігі Вант-Гофф изобара теңдеуінде көрсетіледі

$$\left. \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right|_T = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (1.7)$$

Гиббс энергиясы және физика- химиялық үрдістің энтальпиясы берілген температурада мына мәндерге ие

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.8)$$

(1.8)-ші теңдеуден реакция барысында бөлінген жылу (кері мәні ΔH) үрдістің өзіндік ағынын қамтамасыз етеді. Реакция барысында энтропияның артуы да осында нәтижеге жеткізеді. Бірақ ΔH тәрізді ΔS те оң және кері мәндерді иеленуі мүмкін, бірақ алдын ала үрдіс қандай бағытта жүретіні белгісіз.

Төменгі температураларда реакция барысындағы өзгерістер ΔS өз қалпын да ұстауы мүмкін, осы орайда Гиббс энергиясы мен энтальпия үрдіс барысында бір-біріне пропорционал

$$\Delta G = \Delta H + \text{const} \quad (1.9)$$

Бұл мәнді жиі қолданатын жағдай ΔG мәнді реакцияларда жиі кездеседі.

Жоғары температурадарда (балқытуда) $T\Delta S$ үлесі ΔG шамасында ΔG -ң температураға тәуелділігі анықталады.

(1.8)-ші тепе-теңдіктен реакцияның тепе-теңдік константасын стандартты мәндер бойынша ΔH және ΔS табуға болады.

$$R \ln K_T = \Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} \quad (1.10)$$

Реакцияға қатысатын заттардың анықтамалық әдебиеттерден табуға болатын энтропиясын, энтальпиясын, Гиббс энергиясының стандартты өзгерістерін (1.5) және (1.8) теңдеулерін пайдалана отырып, берілген температурадағы реакцияның термодинамикалық тепе-теңдік константасын табуға болады [2].

Реакция тепе-теңдігінің тұрақты шамасын экспериментті түрде де анықтауға болады. Алайда тура эксперимент реакцияның тепе-теңдік константасының концентрациялық түрін анықтайды

$$K_c = \prod (C_i^{\pm \nu_i})_{\text{мен.}} \quad (1.11)$$

Реакцияның концентрациялық тепе-теңдік константасы ерітінді құрамы мен ионды күшіне тәуелді

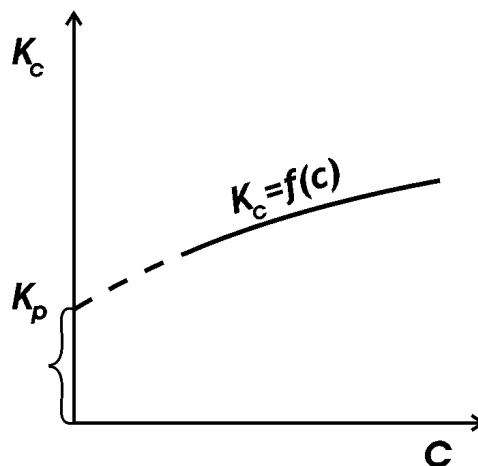
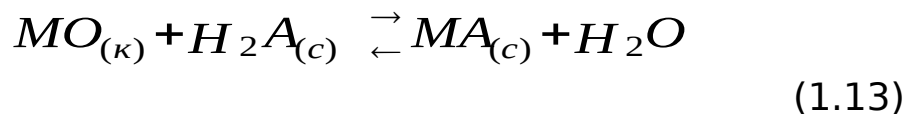
$$K_c = \frac{K_p}{\prod (y_i^{\pm \nu_i})_{мен.}} \quad (1.12)$$

мұндағы $\prod (y_i^{\pm \nu_i})_{мен} = f(c)$

$\prod (y_i^{\pm \nu_i})_{\text{òäï}} \rightarrow 1$ болғанда K_T және K_c шамаларының сәйкестігі жетістікке жетеді. Сондықтан термодинамикалық тепе-теңдік константасын K_c графикалық экстраполяциялық шамасын ерітіндінің шексіз бөлінуі арқылы табуға болады (сурет 1.1).

Сілтілеуде реагенттердің шығындарын есептеу кезінде концентрациялық тепе-теңдік константасы өзіндік мәнге ие болуы байқалады.

Мысалы, металл қышқылдарын ерітуде (CuO , PbO , FeO) қышқылдарда химикалық реакция жалпы көріністе келесі стехиометриялық теңдеулермен байқалады. Екі негізді қышқылдар мен екі валентті металл үшін



Сурет 1.1 - K_T шамасын ерітіндінің концентрацияға (иондық күші) K_c -нің тәуелділігі бойынша анықтаудың графикалық әдісі

Бұл үрдістің тепе-теңдік тұрақты шамасы

$$K_c = \frac{C_{MA}}{C_{H_2A}} \quad (1.14)$$

Тепе-теңдікке қол жеткізілгеннен кейін (металл еріп болған соң) ерітіндіде еріткіштің артық мөлшері қалуы қажет

$$C_{H_2A} = \frac{1}{K_c} C_{MA} \quad (1.15)$$

$$n_{H_2A} = \frac{1}{K_c} n_{MA} = \frac{1}{K_c} n_{MO} \quad (1.16)$$

мұндағы n_i – заттың мольдік саны.

(1.13) теңдеуіне сәйкес оксидті ерітуге 1(моль) қышқыл – 1 моль тотыққа болу керек.

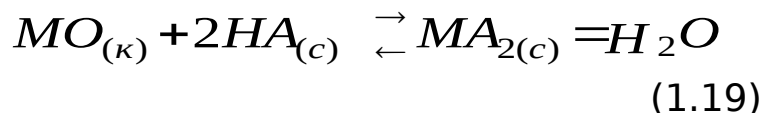
Металл тотығын толық еріту үшін міндетті түрде қышқылды мына көлемде алған дұрыс

$$\frac{n_{H_2A}}{n_{MO}} = 1 + \frac{1}{K_c}, \quad \frac{\text{моль } H_2A}{\text{моль } MO} \quad (1.17)$$

Ерітіндідегі қышқылдың бастапқы минималды концентрациясы

$$C_{H_2A} = \frac{n_{H_2A}}{V} = \left(1 + \frac{1}{K_c}\right) \frac{n_{MO}}{V} \quad (1.18)$$

Бір негізгі қышқыл үшін және екі валентті металдар үшін реакция теңдеуінің көрінісі



Бұл үрдістің тепе-теңдік константасы

$$K_c = \frac{C_{MA_2}}{C_{HA}^2} \quad (1.20)$$

Реакция соңындағы қышқылдың артық көлемі

$$C_{HA} = \frac{1}{\sqrt{K_c}} \cdot \sqrt{C_{MA_2}} \quad (1.21)$$

немесе

$$n_{HA} = \sqrt{\frac{1}{K_c}} \cdot \sqrt{n_{MA_2}} = \sqrt{\frac{V}{K_c}} \cdot \sqrt{n_{MO}} \quad (1.22)$$

Металл тотығының толық еруі үшін міндетті түрде қышқылды мына шамадан кем емес алған жөн

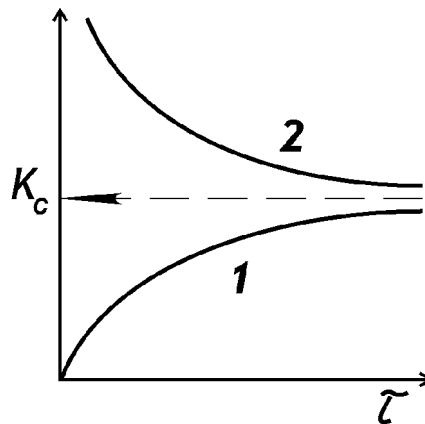
$$\frac{n_{HA}}{n_{MO}} = 2 + \sqrt{\frac{V}{K_c}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n_{MO}}}, \frac{\text{моль HA}}{\text{моль MO}} \quad (1.23)$$

Қышқылдың ерітіндідегі бастапқы концентрациясының мәні кем болмауы тиіс

$$C_{HA} = \frac{n_{HA}}{V} = \frac{2}{V} + \frac{1}{\sqrt{V \cdot K_c \cdot n_{MO}}} \quad (1.24)$$

Экспериментті нақтылау үшін K_c бастапқы заттардың біраз мөлшерін алған жөн және бастапқы заттар және реакция өнімдерінің концентрацияларының тепе-теңдігі қалыптасқанға дейінгі уақыт аралығын бақылайды (тұрақты температурада). K_c шамасын графикалық экстрополяциямен анықтайды

$$\frac{C_{MA_2}}{C_{HA}^2} \quad \text{немесе} \quad \frac{C_{MA}}{C_{H_2A}} \quad (\text{Сурет 1.2})$$



1 – тура реакция; 2 – кері реакция

Сурет 1.2 – K_c -ты графикалық анықтау

1.2 Эксперимент нәтижелерін өңдеу және зерттеу әдістемесі

1.2.1 Зертханалық қондырғыға сипаттама беру. Жұмыстың орындалуы механикалық немесе магнитті араластырғыштардан шыны стақан, ерітіндіні титрлеуге арналған жабдықтардан тұратын қондырғыларда іске асады.

1.2.2 Қажетті материалдар, құралдар, ыдыстар:

- магнитті араластырғыш;
- техникалық таразылар;
- өлшем цилиндрі (500 мл-лік);
- 500 мл-лік шыны стақан;
- 250 мм-лік конустық колба;
- бюретка (2 дана);
- сағаттық шынылар;
- мыс оксиді (ұнтақ);
- құмырсқа қышқылы ерітіндісі (HCOOH), 0,2 моль/л;
- сірке қышқылы ерітіндісі (CH_3COOH) 0,5 моль/л.

1.2.3 Талдауға арналған реагенттер:

- 2н қышқыл ерітіндісі;
- 0,05н натрий тиосульфат ерітіндісі ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
- 20 % -дық KJ ерітіндісі;
- 0,05М сода ерітіндісі (Na_2CO_3);
- метилоранж (индикатор).

1.2.4 Жұмыстың орындалу тәртібі. Барлық тәжірибелер тұрақты температурада және қарқынды араласуда жүреді:

1) өлшем цилиндріне берілген құрамның 300 мл ерітіндісі мен концентрациясын 500 мл шыны стақанға құяды;

2) таза, құрғақ тамшуырман ерітіндіні бақылауға алып, қышқылдың ерітіндідегі концентрациясын анықтайды;

3) қатты фазаның аспасын өлшейді.(аспаның салмағын 1.1 кестеден қараңыз);

4) дайын болған ерітіндіні араластырғышқа салып, араластыру үрдісін іске қосады;

5) қатты фаза аспасын стақанға сеуіп, уақытты байқайды;

6) уақыт аяқталған соң (1.2 кесте) араластырғышты тоқтатады, ерітіндіні тұндыруға қояды ($\tau = 0,5$ мин), тамшуырман ашық түсті аймақтан металл мен қышқыл концентрациясын анықтау үшін шағын зат алынады;

7) тағы да араластырғышты қосып, тәжірибені 1.2 кестесіне сай жүргізеді.

Кесте 1.1 - Жұмыс нұсқаулары және тәжірибе жағдайлары

| № тәжірибе | Қаты фаза | | Еріткіш | | Ерітіндінің негізі көлемі, мл | | |
|------------|-----------|---------|-----------------|--------------------|-------------------------------|---------|----------|
| | материал | аспа, г | (қышқыл)реагент | млерітінді көлемі, | концентрация | металға | қышқылға |
| 1 | CuO | 10 | $HCOOH$ | 300 0,2 | 5 | 5 | |
| 2 | CuO | 10 | CH_3COOH | 300 | 0,5 | 5 | 5 |

Кесте 1.2 - Ерітіндінің сынамасын алу уақыты

| Сынама | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------------------------|---|---|---|---|---|----|----|----|
| Тәжірибе басталған уақыт, мин | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |

8) бақылау барысында металл және қышқыл концентрациясын анықтайды. Нәтиже барысындағы талдаулар жұмыс дәптеріндегі кестеге толтырылады, пішіні мен үлгісі 1.3 кестесінде берілген;

9) қайталама тәжірибе нәтижесіне сүйене отырып сынама аяқталады. Жұмысты 2 студент орындайды: біріншісі, тамшуырмен тиісті сынаманы алады, басқасы талдау жүргізеді. Зертханалық жұмыс барысында студенттер міндеттерімен алмасады.

Кесте 1.3 - Тәжірибе мен есептеу нәтижелерін толтыру үлгісі

| Уақыт, мин | Сынама № | Қышқылды бақылау аумағы, мл | Сода ерітіндісінің аумағы, мл | Қышқыл моль/л, концентрациясы, | Сынама көлемі металл үшін, мл | Ерітінді көлемі, мл | Металл концентрациясы моль/л | $K_c = \frac{C}{C_0}$ |
|------------|----------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------|
| | | V_K | n_K | C_K | V_M | n_M | C_M | |
| 0 | 1 | $(V_K)_1$ | $(n_K)_1$ | $(C_K)_1$ | $(V_M)_1$ | $(n_M)_1$ | $(C_M)_1$ | |
| 2 | 2 | $(V_K)_2$ | $(n_K)_2$ | $(C_K)_2$ | $(V_M)_2$ | $(n_M)_2$ | $(C_M)_2$ | |
| 4 | 3 | $(V_K)_3$ | $(n_K)_3$ | $(C_K)_3$ | $(V_M)_3$ | $(n_M)_3$ | $(C_M)_3$ | |

1.2.5 Ерітіндінің сынамасын талдау нәтижесі:

1) қышқыл ерітіндісін талдау. Талдау жүргізілетін ерітіндіні (5 мл) 250 мл конустық колбаға орналастырып, 100 мл сумен араластырады, оған бірнеше тамшы индикатор қосып, 0,05М Na_2CO_3 ерітіндісімен титрлейді. Титрлеу аяқталуы ерітінді әлсіз қызғылт түстен сары түске ауысқан кезде анықталады. Титрлеуге жұмсалған сода ерітіндісін дәптерге жазып отыру шарт;

2) ерітіндіде мыс концентрациясын анықтау. Тексеруге алынған сынаманы титрлеу үшін колбаға салып, оған 15 мл 20 %-дық KJ ерітіндісін құяды, сонымен бірге 2 мл 2н H_2SO_4 ерітіндісін қосады. Колбаны сағаттық шынымен жауып, қоспаны қараңғы жерге 5 минутқа, реакция аяқталғанша қояды. Колбадағы затты 0,05н $Na_2S_2O_3$ ерітіндісімен титрлейді; ең соңында ерітінді тұнбасымен бірге ашық сары түске ауысады, оған 5 мл крахмал ерітіндісін қосады. Ерітіндінің көк түсі $Na_2S_2O_3$ -тің тамшысынан жойылуы керек.

1.2.6 Тәжірибе нәтижелерін өңдеу:

1) қышқыл концентрациясын есептеуге арналған формула

$$C_K = 0,05 \cdot \frac{n_K}{V_K} \cdot 2, \text{ моль/л}$$

мұндағы V_K - сынама көлемі, мл;

n_K - ерітінді сынамасын титрлеуге жұмсалған сода ерітіндісінің мөлшері, мл;

2) ерітіндідегі мыс концентрациясын мына формуламен есептейді

$$C_M = 0,05 \cdot \frac{n_T}{V_M}, \text{ моль/л}$$

мұндағы V_M - металл талдануы үшін алынған қиын еритін тұз ерітіндісі сынамасының көлемі, мл;

n_T - ерітінді сынамасын титрлеуге жұмсалған ($Na_2S_2O_3$) тиосульфат мөлшері, мл;

3) $\frac{C_{MA_2}}{C_K^2} - \tau$ (сурет 1.2) координаттарда графикті

салу.

(1.20) теңдеуіне сәйкес концентрацияланған тепе-теңдік константасы график бойынша анықталады;

4) (1.24) теңдеуімен металл оксидінің толық еруіне байланысты бастапқы қышқылдың концентрациясын есептейміз

$$C_K = \frac{2}{V} + \frac{1}{\sqrt{V \cdot K_c \cdot n_{MO}}}$$

мұндағы V - ерітінді көлемі;

n_{MO} - еріту үшін алынған CuO молінің саны;

5) (1.12) теңдеуін қолдана отырып, үрдістің термодинамикалық тепе-теңдік константасын есептейміз

$$K_T = K_c \cdot \frac{\gamma_{MA_2}}{\gamma_K^2}$$

Есептеу барысында белсенділік мәнін келесі есептеу кезінде қолдануға болады

$$\gamma_{CuA_2} = 0,60; \gamma_{HCOOH} = 0,26; \gamma_{CH_3COOH} = 0,10$$

б) үрдістегі Гиббс энергиясын мына теңдеумен есептейді

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 2,3814 \cdot 298 \lg K_T, \text{ Дж/моль}$$

Зертханалық жұмыс № 2

Тұз еруіне әртүрлі факторлардың әсер етуін зерттеу

Жұмыс мақсаты: нақты гидрометаллургиялық процесті зерттеу барысында қиын еритін металдар тұздарының рН ерітіндісі иондық күшінің, тұздың анион және катион гидролизінің еруге әсерін қондыру.

Бақылау сұрақтары:

- 1) қандай гидрометаллургиялық процестерде металдардың тұз еруін қолданады?
- 2) тұз еруі дегеніміз не?
- 3) ерітіндінің туындысы тұз еруімен қалай байланысқан?
- 4) тұз еруінің температураға тәуелділігі (Шредер теңдеуін жаз)?
- 5) қиын еритін тұздың еруіне ерітіндінің иондық күші (екінші тұзды қосқанда) қалай әсер етеді?
- 6) құрамында біртекті ионы бар екінші тұзды ерітіндіге қосқанда тұз еруіне әсері?
- 7) әлсіз қышқылмен пайда болған тұздың еруіне ерітіндінің рН қалай әсер етеді?
- 8) әлсіз қышқылмен байланысқан анион гидролизі

тұз еруіне қалай әсер етеді?

9) тұз еруіне катион гидролизі қалай әсер етеді?

10) жұмыстың мақсаты және оны жүргізу әдістемесі;

11) ерітіндіге бөтен кешен құрушы лиганданы қосқанда тұз еруінің өзгеруіне қалай әсер етеді?

12) кешен құрушы тұздың анионын қосқанда тұздың еруі қалай өзгереді?

13) зертханалық жұмысты орындаған кезде қандай тапсырма берілді. Жұмыстың ғылыми мақсаты?

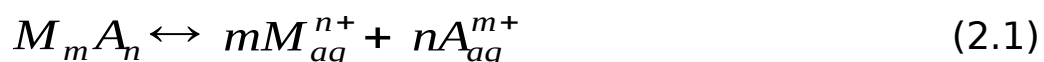
14) зерттеу барысында қандай нәтиже шықты? Қандай тәуелділіктер құрылды?

15) жұмыс қорытындысы.

2.1 Негізгі теориялық жағдайлар

Ерітіндідегі гидрометаллургиялық әдіспен металдардың бөлінуінде ерітіндіні қосылыстардан тазартуда, дайын өнім ретінде ерітіндіден металл қосылыстарының бөлінуінде әртүрлі металдардың суда тұз еруі қолданылады. Берілген температурадағы заттың қаныққан ерітіндісінің концентрациясы деп қатты заттың суда еруін айтады. Қаныққан ерітінді қатты затпен тепе-теңдікте болады, сондықтан еруді суреттеу үшін химиялық термодинамиканың математикалық қондырғысын қолдануға болады.

Еру кезінде металл тұздары иондарға диссоциацияланатын болғандықтан, еру процесін келесі стехиометриялық теңдеумен көрсетуге болады



Бұл процестің тепе-теңдік константасы (берілген T температурада және P қысымда)

$$K_p = \frac{a_M^m \cdot a_A^n}{a_{M_m A_n}} \quad (2.2)$$

$a_{M_m A_n}$ - мәні тұрақты болғандықтан, T және P берілгендеріне иондардың активтілігінің туындысы (2.2) тұрақты және еру туындысы деп аталады

$$L = a_M^m \cdot a_A^n \quad (2.3)$$

Қиын еритін тұздардың қаныққан ерітінділерінде иондардың активтілік коэффициенттері бірге жақын, және қиын еритін тұздардың еру туындысын концентрациялар туындысы ретінде қарастыруға болады

$$L \approx C_M^m \cdot C_A^n \quad (2.4)$$

Егер $M_m A_n$ тұзының еруін S деп белгілесек, онда (2.1) теңдеуіне сәйкес M_{aq}^{n+} ионының концентрациясы mS тең болады, A_{aq}^{m-} ионының концентрациясы nS тең.

(2.3) теңдеуін S қатысты иондардың концентрациясын тұз еруіне келтіру арқылы шығарады

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{L}{m^m \cdot n^n (\gamma_M^m \cdot \gamma_A^n)}} \quad (2.5)$$

Егер есептеулерде бөлек иондардың активтілік коэффициенттерінің орнына орташа иондық активтілік коэффициентін қолданса, (2.5) теңдеуін былай жазамыз

$$S = \frac{1}{\gamma^\pm} \sqrt[m+n]{\frac{L}{m^m \cdot n^n}} \quad (2.6)$$

Осылайша, тұз еруі еру туындысынан есептелуі мүмкін. Еру туындысы тұздың катионы мен анионының ерітіндідегі активтілігіне тәуелді. Сондықтан, бұл температурада тұздың еруі ерітіндінің иондық күшіне рН ерітіндісін, катион гидролизін, тұздың анионының гидролизін, біртекті ионды қосқанда, кешен тудырушының ерітіндіде болмаған кезде тәуелді болады.

2.2 Ерітіндінің иондық күшінің әсері

Еритін тұзбен ортақ иондары жоқ бейтарап тұздың болуы, ерігіштік ерітіндінің иондық күшінен тәуелді

болғандықтан зерттелінетін тұздың ерігіштігі өзгере алады. Тұз ерігіштігінің ерітіндінің иондық күшінен тәуелділігі иондардың белсенділік коэффициенттерінің төмендеуін әкеледі де S (тұздық эффект) артады.

2.3 Біртекті ионды қосқандағы әсері

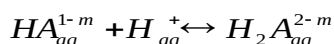
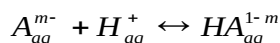
Екі тұздың жалпы анионы бар деп айталық. Зерттелінетін тұздың жалпы анионының концентрациясының аз ерігіштігі кезінде бөтен тұзды қосудың арқасында (2.1) теңдеуімен анықталатын тепе-теңдіктен асады, сонда $C_A \gg S$. Онда (2.6) теңдеуі келесі түрге ие болады

$$(2.7) \quad S = \frac{1}{\gamma^{\pm m+n}} \sqrt[m^m \cdot C_A^n]{L}$$

Бөтен тұзды қосу ерітіндінің иондық күшінің жоғарлауы кезінде ерігіштіктің жоғарлауының тұздық эффектсіне шарт болатынын, бірақ біртекті анионның артық мөлшерінің арқасында ерігіштікті төмендететінін (2.7) теңдеуінен көруге болады.

2.4 Ерітіндінің pH әсері

Әлсіз қышқылдармен (карбонаттар, сульфидтер, фторидтер, оксалаттар) пайда болған тұздардың ерігіштігіне сутектік иондардың ерітінді концентрациясының жоғарлауы қатты әсерін тигізеді. Бұл сутегінің еркін иондары бар тұз аниондарының (2.1) теңдеуімен қалыптасқан байланыспен ескертілген.



Байланыс (ассоциация) нәтижесінде ерітіндідегі тұз анионының концентрациясы төмендейді. Анионның шын концентрациясы енді nS тең болмайды, ал $nS\alpha$ тең, мұндағы α - ерітіндідегі аниондардың болуының

барлық қалыптарындағы жалпы концентрациядағы диссоциацияланған аниондардың үлесі.

Бірнегізді қышқыл үшін

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + C_{H^+}} \quad (2.8)$$

екінегізді қышқыл үшін

$$\alpha_2 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot C_{H^+} + C_{H^+}^2} \quad (2.9)$$

мұндағы K_a – бірнегізді қышқылдың диссоциация константасы;

K_1 мен K_2 – екінегізді қышқылдың бірінші және екінші сатылы диссоциация константалары.

Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып (2.4) теңдеуі келесі түрге ие болады

$$L = C_M^m \cdot C_A^n \cdot \alpha^n = (mS)^m \cdot (nS)^n \cdot \alpha^n \quad (2.10)$$

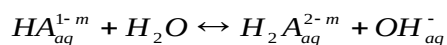
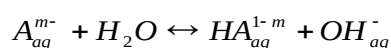
ал (2.6) теңдеуі келесідей түрленеді

$$S = \frac{1}{\gamma^{\pm m+n}} \sqrt{\frac{L}{m^m \cdot n^n \cdot \alpha^n}} \quad (2.11)$$

(2.8), (2.9) және (2.11) теңдеулерін талдау сутектік иондардың ерітінділеріндегі концентрацияның жоғарлауы pH -тың төмендеуін және әлсіз қышқылмен пайда болған тұздың ерігіштігінің сәйкес жоғарлауын ескертеді.

2.5 Анион гидролизінің әсері

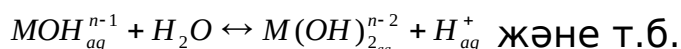
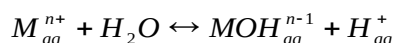
Тұздың суда еруі кезінде анион гидролизінің жүруі мүмкін



Егер A^{m-} , HA^{1-m} , ..., $H_m A$) ерітіндідегі аниондардың болуының барлық қалыптарындағы жалпы концентрациядағы гидролизденбеген аниондардың үлесін α деп белгілесек, онда ерігіштіктің α -дан тәуелділігін (2.11) теңдеуі арқылы көрсетуге болады. Бірақ гидролиз үрдісіндегі сутегі иондарының концентрациясы қалай өзгередіні белгісіз болғандықтан осы жағдайда α -ны есептеуге арналған жалпы теңдеуді құруға болмайды. Дәл осы себеппен (2.8) және (2.9) теңдеулерімен есеп шығаруға болмайды. (2.11) теңдеуінен анион гидролизі әлсіз қышқылдармен пайда болған тұздың ерігіштігін арттыратынын көруге болады.

2.6 Катион гидролизінің әсері

Кейбір металдардың катиондары бейтарап, әсіресе сілтілік ортада гидролизге ұшырайды



Сонымен қатар ерітіндідегі катионның шын концентрациясы $mS\beta$ тең, мұндағы β - ерітіндідегі катиондардың болуының барлық қалыптарындағы жалпы концентрациядағы гидролизденбеген катиондардың үлесі. Бұндай жағдайда (2.4) теңдеуі

$$L = C_M^m \cdot \beta^m \cdot C_A^n = (mS)^m \cdot \beta^m \cdot (nS)^n \quad (2.12),$$

ал (2.6) теңдеуі келесідей түрленеді

$$S = \frac{1}{\gamma^{\pm m+n}} \sqrt[m+n]{\frac{L}{m^m n^n \beta^m}} \quad (2.13)$$

Гидролизденбеген катиондардың β ертіндінің рН тәуелді

$$\beta = \frac{C_{H^+}^n}{C_{H^+}^n + K_1 C_{H^+}^{n-1} + K_1 K_2 C_{H^+}^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2.14),$$

мұндағы $K_1, K_2 \dots K_n$ – гидролизденген катиондардың сатылы диссоциациясының константалары.

Осылайша, катион гидролизі тұз ерігіштігін жоғарлатады (2.14) теңдеуінің талдау $\beta = 1$ сутегі иондарының концентрациясы артқан сайын гидролиз жүрмейді деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

Бірақ сутегі иондарының концентрациясының төмендеуі (рН өсуі) катиондар гидролизіне және қиын еритін тұздың ерігіштігінің артуына жағдай жасайды.

2.7 Эксперимент нәтижелерін өңдеу және зерттеу әдістемесі

2.7.1 Қажетті материалдар, құралдар, ыдыстар:

- 250 мл-лік конустық колба;
- 20 мл-лік тамшуыр;
- бюреткалар;
- 100 мл-лік мензурка;
- сағаттық шыны;
- судағы мыстың бірхлорлы қаныққан ерітіндісі

$CuCl_2$;

- судағы 0,1н күкірт қышқылындағы мыстың қымыздық қышқылының CuC_2O_4 қаныққан ерітіндісі;

- 0,1М Na_2CO_3 ерітіндісі;
- 0,1М $Na_2C_2O_4$ ерітіндісі;
- 0,01М H_2SO_4 ерітіндісі;
- 1,0М $NaOH$ ерітіндісі;
- 0,01М $(NH_4)_2SO_4$ ерітіндісі;
- 0,1М $NaCl$ ерітіндісі.

2.7.2 Талдауға арналған реагенттер:

- 0,05н натрий тиосульфат ерітіндісі $Na_2S_2O_4$;
- 20 %-дық KJ ерітіндісі;

- крахмал ерітіндісі (индикатор).

2.8 Жұмыстың орындалу тәртібі:

1) оқытушыдан зертханалық жұмыс (кесте 2.1) нұсқасын орындау үшін тапсырма алу, әр нұсқаны екі студент орындайды;

2) зертханашыдан әрбіреуінің құрамында қандай да бір қиын еритін тұздың қаныққан ерітіндісінің 100 мл бар 5 конустық колба алу (кесте 2.2);

3) әрбір колбаға бюреткадан түрлі көлемдегі реагентті қосамыз. Бір тәжірибені жүргізу шарттары; (кесте 2.2). Тұнба мен ерітінді арасындағы тепе-теңдікті орнату үшін колбадағы ерітінділерді сілкі арқылы араластырады және 5-10 минутқа тыныш күйде қалдырады.

Кесте 2.1 - Жұмыс нұсқалары

| Нұсқа № | Жұмыс мазмұны (қандай фактордың әсерін анықтайды) |
|---------|--|
| 1 | Ерітіндінің иондық күшінің әсері |
| 2 | Біртексті ионның әсері |
| 3 | Ерітінді рН әсері |
| 4 | Катион гидролизінің әсері |
| 5 | Кешенқұрушының әсері |
| 6 | Анионның тұнбаға түсуі мен кешеннің пайда болуы |

Кесте 2.2 - Жұмыс нұсқалары мен тәжірибе шарттары

| Нұсқа № | Қаныққан тұз ерітіндісі | Қосылатын реагент | | | | | | |
|---------|-------------------------|-------------------|----------------------|---|---|---|---|---|
| | | қосылыс | концентрация, моль/л | Колбаларға қосылатын ерітіндінің көлемі, (мл) | | | | |
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | CuC_2O_4 | Na_2CO_3 | 0,1 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 2 | CuC_2O_4 | $Na_2C_2O_4$ | 0,1 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 3 | CuC_2O_4 | H_2SO_4 | 0,01 | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 |

| | | | | | | | | |
|---|---|----------------|------|---|---|---|----|----|
| 4 | H_2SO_4 0,1н ерітіндісіндегі CuC_2O_4 | $NaOH$ | 1,0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| 5 | CuC_2O_4 | $(NH_4)_2SO_4$ | 0,01 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 6 | $CuCl$ | $NaCl$ | 0,1 | 1 | 4 | 7 | 10 | 12 |

4) абайлап құрғақ таза тамшуырман ерітінді сынамасын алады (тұнбасыз) және құрамындағы мысты білу үшін оны талдайды. Сынама көлемі 20 мл;

5) талдау нәтижелері мен эксперимент шарттарын жұмыс дәптеріне жазады және кесте түрінде рәсімдейді. Кесте формасы мен оны орындау үлгілері 2.3 кестесінде келтірілген;

6) жұмысты екі студент орындайды: біреуі сынамаларды таңдап алады, екіншісі талдау жүргізеді. Зертханалық жұмыс барысында студенттер міндеттерімен ауысады.

Кесте 2.3 - Тәжірибе мен есептеулер нәтижелерін жазып алу формасы $V = 0,1$ л, $t =$ °С, N нұсқасы, тұз, реагент

| Колба № | мсынама көлемі, мл | Ерітінді көлемі, мл | Мыс концентрациясы, моль/л | Қосқан реагент көлемі, мл | Тұз ерітіндісіндегі реагент концентрациясы, моль/л | Тұздың есептік ерігіштігі, моль/л | Ерітіндінің иондық күші, \sqrt{J} моль/л | |
|---------|--------------------|---------------------|----------------------------|---------------------------|--|-----------------------------------|--|--|
| | V_M | n | C_M | ΔV | | S^* | J | |
| 1 | 20 | n_1 | $(C_M)_1$ | ΔV_1 | | S_1^* | J_1 | |
| 2 | 20 | n_2 | $(C_M)_2$ | ΔV_2 | | S_2^* | J_2 | |

| | | | | | | | | |
|---|----|-------|-----------|--------------|--|---------|-------|--|
| 3 | 20 | n_3 | $(C_M)_3$ | ΔV_3 | | S_3^* | J_3 | |
| 4 | 20 | n_4 | $(C_M)_4$ | ΔV_4 | | S_4^* | J_4 | |
| 5 | 20 | n_5 | $(C_M)_5$ | ΔV_5 | | S_5^* | J_5 | |

2.9 Ерітінді сынамаларын талдау әдістемесі

Ерітіндідегі мыс концентрациясын анықтау әдістемесі 1 зертханалық жұмыста көрсетілген.

2.10 Тәжірибе нәтижелерін өңдеу

1) зерттелінетін ерітіндідегі металл (мыс) концентрациясын келесі теңдеу арқылы есептейді

$$C_M = \frac{N_m \cdot n_m}{V_i}, \text{ моль/л}$$

мұндағы V_M - талдауға арналған қиын еритін тұздың қаныққан ерітіндісінің сынама көлемі, мл;

n_m - ерітінді сынамасын титрлеуге жұмсалған натрий тиосульфаты ерітіндісінің мөлшері, мл;

N_m - натрий тиосульфат ерітіндісінің нормальдығы.

Зерттеу шарттарында МА типті қиын еритін тұз пайда болғандықтан, зерттелінетін ерітіндіден металдың қалдық концентрациясы тұз ерігіштігіне тең;

2) бірінші нұсқа үшін (ерітіндінің иондық күшіне әсері) зерттелінетін ерітіндінің иондық күшін келесі теңдеу бойынша есептейді

$$J = 0,5C_p \frac{\Delta V}{V + \Delta V} (z_+^2 + z_-^2)_p + 0,5C_i (z_+^2 + z_-^2)_i$$

мұндағы V - тұз ерітіндісінің алғашқы көлемі, л;

ΔV - қосылған реагент ерітіндісінің көлемі, л;

C_M - тұз ерітіндісінің концентрациясы, моль/л;

C_p - реагент ерітіндісінің концентрациясы, моль/л;

z_+ және z_- - тұз (индексі "м") немесе реагента (индексі "р") тұзының катион мен анионның сәйкес заряды.

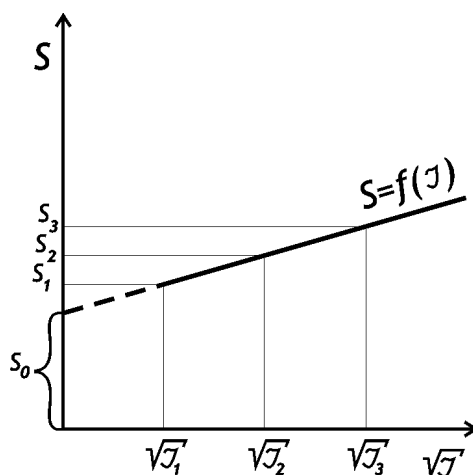
$S - \sqrt{J}$ координаттардағы тұз ерігіштігінің ерітіндінің иондық күшіне графиктік тәуелділігін құрады (сурет 2.1).

Ерігіштіктің эксперименталды мәнін әдебиет мәліметтерімен салыстыру (кесте 2.4).

3) 1 нұсқа (ерітіндінің иондық күшінің әсері) үшін (2.6) тендеуін қолданып, қиын балқитын тұздың белсенділігінің орташа коэффициентін есептейді

$$\gamma^{\pm} = \frac{\sqrt{L}}{S} = \frac{\sqrt{L}}{C_M}$$

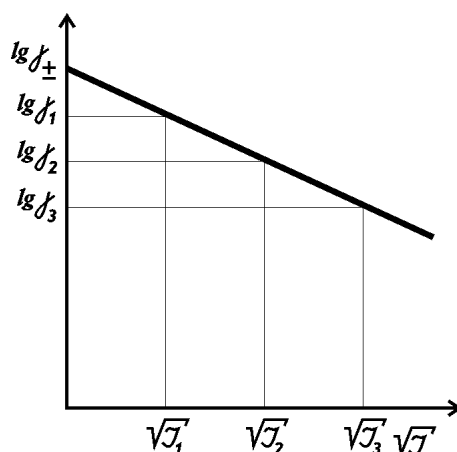
$\gamma^{\pm} = f(J)$ тәуелділігін $\lg \gamma^{\pm} - \sqrt{J}$ координаттарында құрады (суретін 2.2)



Сурет 2.1 - Тұз ерігіштігінің ерітіндінің иондық күшінен тәуелділігі

Кесте 2.4 - Ерігіштік туындысы L мен мыстын кейбір қиын еритін тұздарының судағы ерігіштігі S_0

| Тұз | $CuCl$ | $CuCO_3$ | CuC_2O_4 |
|-------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| L | $1,02 \cdot 10^{-6}$ | $2,36 \cdot 10^{-10}$ | $2,87 \cdot 10^{-8}$ |
| S_0 | $1,10 \cdot 10^{-3}$ | $1,53 \cdot 10^{-5}$ | $1,40 \cdot 10^{-4}$ |



Сурет 2.2 - Қиын еритін тұздың белсенділігінен ерітіндінің иондық күшінің тәуелділігі

4) 2 нұсқа үшін (2.7) тендеуі бойынша тұз ерігіштігін есептейді

$$S^* = \sqrt[m+n]{\frac{L}{m^m \cdot C_A^n}}$$

мұндағы L - тұз ерігіштігінің туындысы (кесте 2.4);
 C_A - жалпы анион ерітіндісіндегі концентрация, моль/л;
 n - тұздың химиялық тендеуіндегі аниондар саны;
 m - тұздың химиялық тендеуіндегі катиондар саны;

Жалпы анион ерітіндісіндегі концентрациясын келесі теңдеу арқылы табады

$$C_A = \frac{\Delta V}{V} C_P + C_H \approx \frac{\Delta V}{V + \Delta V} C_P$$

C_P мен ΔV 2.2 кестесінен алу; $V = 0,1$ л.

Ерігіштіктің S^* есептік мәндерін эксперименталды тапқан мәнмен ($S = C_M$) салыстырады.

S^* - C_A координаттарында тұз ерігіштігінен жалпы анион ерітіндісіндегі концентрациядан графикалық тәуелділігін құрайды;

5) 3 нұсқа (ерітіндінің рН әсері) үшін тұз ерігіштігін (2.11) теңдеу бойынша есептейді

$$S^* = \sqrt[m+n]{\frac{L}{m^m \cdot n^n \cdot \alpha^n}}$$

Диссоциация дәрежесін α (2.9) теңдеуі бойынша есептейді

$$\alpha_2 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot C_{H^+} + C_{H^+}^2},$$

мұндағы K_1 мен K_2 - әлсізқымыздық қышқылдың диссоциациясының сатылы константалары $H_2C_2O_4$ ($K_1 = 6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$);

C_{H^+} - зерттелінетін ерітіндідегі сутегі иондарының концентрациясы, моль/л.

Оны келесі формула бойынша есептеуге болады

$$C_{H^+} = 2 \cdot \frac{\Delta V}{V + \Delta V} C_p$$

C_p мен ΔV 2.2 кестесінен алу, $V = 0,1$ л.

Ерігіштіктің сутегі иондарының концентрациясынан тәуелділігін S - C_H координаталарында құрайды. Ордината өстеріне тәуелділікті пайдаланып, судағы тұздың ерігіштігін табады және оны әдебиеттегі мәндермен салыстырады (кесте 2.4);

6) 4 нұсқа (катион гидролизінің әсері) үшін тұз ерігіштігін (2.13) теңдеу бойынша есептейді

$$S^* = \sqrt[m+n]{\frac{L}{m^m \cdot n^n \cdot \beta^m}}$$

Тұзының жалпы концентрациясындағы гидролизденбеген катиондардың үлесін (2.14) теңдеуі бойынша есептейді:

$$\beta = \frac{C_{H^+}}{C_{H^+} + K}$$

мұндағы K - гидролизденген катионның $CuOH^+$ диссоциация константасы ($K = 3,4 \cdot 10^{-7}$).

Сутегі иондарының концентрациясын келесі теңдеу бойынша есептейді

$$C_{H^+} = \frac{V \cdot C_{H_2SO_4} - \Delta V \cdot C_{NaOH}}{V + \Delta V} = \frac{0,1V - \Delta V}{V + \Delta V}$$

Ерігіштіктің S^* есептік мәндерін эксперименталды тапқан мәнмен ($S = C_M$) салыстырады. S^*-C_H координаттарында тұз ерігіштігінен сутегі иондарының концентрациясынан графикалық тәуелділігін құрайды.

Зертханалық жұмыс № 3

Күшті қышқылды катиониттердің алмасу константасын анықтау

Жұмыс мақсаты: нақты гидрометаллургиялық үрдістерді зерттеу жолымен сутегі ионының металды түрге алмасу заңдылықтарын зерттеу, тану.

Түрлі металдардың күшті қышқылды катиондарының алмасу константасының негізінде аталмыш катиониттің қарастырылып отырған иондарға ыңғайын байқау, эксперимент деректерін периодты жүйедегі металдарының орналасуымен байланыстыру.

Бақылау сұрақтары:

- 1) Қандай гидрометаллургиялық үрдістерде ионды алмасу қолданылады?
- 2) иониттер және оның құрылымы;
- 3) иониттер типтері;

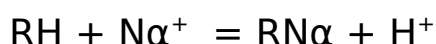
4) иониттер мен ионды алмасудың негізгі физика-химиялық ерекшеліктері;

5) жалған алмасу константасы. Ол нені анықтайды?

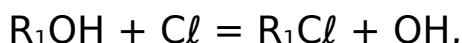
6) мақсаты, орындалған жұмыстың әдістемесі, жабдықтары.

3.1 Негізгі теориялық жағдайлар

Электролитте ерітілген ион алмасуға бейім, құрамында белсенді топтары бар қатты ерімейтін заттарды айтады. Ион алмасу – бұл екі электролиттер арасындағы иондардың алмасуы. Ол қос алмасу типті реакциясы түрінде көрсетілуі мүмкін



немесе



мұндағы R және R₁ – катионит пен аниониттің лайықты матрицалары.

Кейбір жағдайда ионды алмасу адсорбциямен бірге және керісінше жүреді.

Ион алмасу және адсорбция құбылыстарымен қатар жүретін үрдісті сорбция деп атайды.

Толық топтар ерекшеліктеріне қарай барлық ион алмасу материалдары құрамында қышқыл топтары бар катиониттерге және құрамында негізгі топтары бар аниониттерге бөлінеді. Катиониттер тек қана топтың катионын ерітінді катионына, ал анионит тек қана аниониттерге ауыстырады.

Катиониттер мен иониттердің қасиетіне бір мезгілде ие болатын амфолиттер де кездеседі.

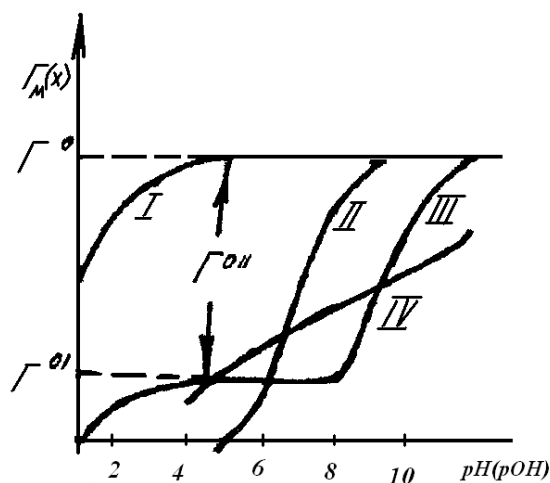
Матрица – жоғары молекулярлы өзіне сәйкес таңбалы электрлік заряды бар ионит бөлігі суда немесе басқа да еріткіштерде ерімейді (катиониттерде теріс, аниониттерде оң).

Кері иондар – тепе-теңдік күйде сақталатын, матрицаға қарама-қарсы зарядталған, қозғалмалы

ионды топтар гидрофильді. Сумен әрекеттескенде бұл топтар еруге ұмтылады. Еру үрдісі жүзеге аса қоймайды, өйткені ионит үш қырлы кеңістікті құрылымға ие, осының өзі оның ерігіштік тенденциясына кері әсер береді. Ионит ісінеді, бірақ ерімеген күйде қалады.

Иониттер, кәдімгі электролиттер тәрізді, электрөткізгіштік қасиетке ие, сол үшін оларды полимерлі қышқылдар ретінде, тұздар немесе негіздер деп қарастыра аламыз.

Диссоциациялану деңгейіне байланысты, нақтырақ айтқанда, иондар алмасуының қабілеті қозғалысына қатысты иониттер төрт топқа бөлінеді (сурет 3.1).



I – күшті қышқылдар және негіздер қасиеттерін көрсететін иониттер (күшті қышқылды катиониттер мен күшті негізді аниониттер); II – әлсіз қышқылды және негіздің қасиеттерін көрсететін аниониттер (әлсіз қышқылды катиониттер, әлсіз негізді аниониттер); III – күшті және әлсіз қышқыл мен күшті және әлсіз негіз қоспаларының қасиеттерін бір мезгілде бір мезгілде көрсететін аралас типті иониттер; IV – кең интервалда олардың мәндері рН (катиониттер үшін) және рОН-ң (аниониттер үшін) жоғарлау әсерінен алмасу сыйымдылығы үздіксіз үлкейетін иониттер

Сурет 3.1 – Иониттердің түрлі типтері үшін рН-тан алмасу сыйымдылығының тәуелділігі

Γ_M алмасу сыйымдылығы дегеніміз - 1 кг ионит (немесе мг-экв/г) сіңірілген M берілген ионның г-экв мөлшері. Көлемдік алмасу сыйымдылығы деп ионның иониттің 1см³-на сіңірілген алмасу сыйымдылығын кейде мг-экв түрінде көрсетеді.

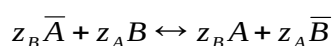
Егер барлық ион алмасуға бейімді иониттер M ионымен кіріссе, онда алмасу сыйымдылығы (Γ_M^0) толық деп аталады.

Сыйымдылық алмасудың статикалық және динамикалық түрлері бар. Берілген шарттарда ерітіндімен статикалық байланыста болатын материалдың ион алмасу бірлігімен сорбталған иондар мөлшері статикалық сыйымдылық болып табылады (мысалы: араластыру кезінде).

Ионит арқылы сорбталған ионның секірісіне дейін, динамикалық шарттарда электролит ерітіндісінің шайырдың сорбталған бірлігімен байланысы кезінде иондар мөлшермен динамикалық сыйымдылық көрсетіледі (мысалы: фильтрация кезінде).

Иониттің типін рН-тан ион алмасу сыйымдылығының тәуелділігін зерттеліп берілген график арқылы анықтауға болады.

Негізгі ион алмасу тепе-теңдігінің сипаттамасы алмасу реакциясының тепе-теңдік константасы болып табылатын Z_A және Z_B валентті А және В ион алмасу үрдісі жалпы теңдеумен жазылады.



Алмасу константасы

$$K_{A-B} = \frac{\Gamma_A^{1/z_A} \cdot a_B^{1/z_B}}{\Gamma_B^{1/z_B} \cdot a_A^{1/z_A}}$$

мұндағы a_A және a_B - А және В иондарының ерітіндідегі белсенділігі. Теңдеудегі үстіңгі сызық ионит фазасын көрсетеді.

Араластырылған ерітінділер үшін иондар белсенділігін C_A және C_B концентрациясының қатынасымен алмастыруға болады.

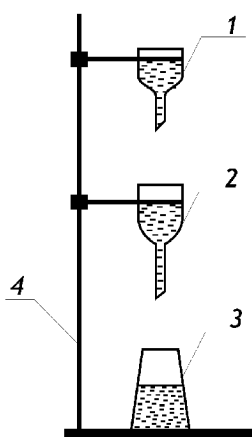
А және В иондарының алмасуы константасы

$$K_{A-B} = \frac{\Gamma_A^{1/z_A} \cdot C_B^{1/z_B}}{\Gamma_B^{1/z_B} \cdot C_A^{1/z_A}}$$

Иониттің берілген ионға қатынасымен тағайындалуы сипатталады. К шамасы алмасудың стандартты ұқсастығын анықтайды және жүйедегі тепе-теңдік жағдайын талқылау үшін түрлі иониттердің А ионына В ионымен тағайындалуын салыстыруы үшін қолданылуы мүмкін.

3.2 Эксперимент нәтижелерін өңдеу және зерттеу әдістемесі

3.2.1 Зертханалық қондырғыға сипаттама беру. Жұмыс 3.2 сызба үлгісінде көрсетілген қондырғыда жүреді.



1- ионит арқылы өтетін ерітіндісі бар ыдыс; 2 - Шотт құйғысы; 3 - фильтрат жинауға арналған колба; 4 - штатив

Сурет 3.2 - Динамикалық әдіспен катиониттің алмасу сыйымдылығынанықтайтын қондырғы

3.2.2 Қажетті материалдар, құралдар, ыдыстар:
- техникалық таразы;

- рН-метр;
- 50 мл-лік колбалар;
- берілген концентрациядағы түсті металдардың тұз ерітінділері;
- катиониттер.

3.3 Жұмыстың орындалу тәртібі:

1) 0,01 дәлдігімен өлшенген 1г ионитті жуылған және кептірілген колбаға орнатады. Ерітінді рН-ын алдын ала өлшеп, берілген концентрациясы бар металл тұзының ионит ерітіндісімен құяды. (кесте 3.1). Ерітінді көлемі 50 мл.

Тұз ерітіндісін катионитпен 5-6 сағаттан кем емес байланыста ұстайды. Сорбциядан кейін ерітіндінің рН үшін анықтайды;

2) алмасуға дейін және алмасудан кейін ерітіндіде сутегі ионы концентрациясын рН негізінде есептейді.

Кесте 3.1 - Жұмыс нұсқалары

| Нұсқа № | | Катионит | | Тұз ерітіндісі, 1г- моль/л | |
|---------|--------|------------|----------|-------------------------------|--------------|
| | | Тәжірибе № | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | КУ | $CuCl_2$ | $NiCl_2$ | $ZnCl_2$ | $FeCl_3$ |
| 2 | КУ 2-3 | $CuSO_4$ | $NiSO_4$ | $ZnSO_4$ | $Fe(SO_4)_3$ |
| 3 | КБ-411 | $CuCl_2$ | $NiCl_2$ | $ZnCl_2$ | $CoCl_2$ |
| 4 | КБ | $CuSO_4$ | $NiSO_4$ | $ZnSO_4$ | $CoSO_4$ |

Алмасу сыйымдылығын келесі формуламен есептейді

$$\Gamma^0 = \frac{(C_2 - C_1)V}{q} \quad (\text{мг-экв/г})$$

(3.1)

мұндағы C_1 және C_2 - сорбцияға дейінгі және сорбциядан кейінгі сутегі иондарының концентрациясы, г/ион;

V - ерітінді көлемі;

q - ионит навескасы.

Тәжірибелер нәтижесін және Γ^0 мәнін 3.2 кестесіне еңгізеді.

Кесте 3.2 - Тәжірибелер нәтижелері, $V = 50$ мл, $q = 1$ г
(1 нұсқа)

| Тәжірибе № | Тұз | Сорбцияға дейінгі рН | Сорбциядан кейін рН | C_1 | C_2 | Γ^0 |
|------------|----------|----------------------|---------------------|-----------|-----------|------------|
| 1 | $CuCl_2$ | $(pH_1)_1$ | $(pH_2)_1$ | $(C_1)_1$ | $(C_2)_1$ | |
| 2 | $NiCl_2$ | $(pH_1)_2$ | $(pH_2)_2$ | $(C_1)_2$ | $(C_2)_2$ | |
| 3 | $ZnCl_2$ | $(pH_1)_3$ | $(pH_2)_3$ | $(C_1)_3$ | $(C_2)_3$ | |
| 4 | $FeCl_3$ | $(pH_1)_4$ | $(pH_2)_4$ | $(C_1)_4$ | $(C_2)_4$ | |

3) салмағы 1г ионитті таза Шотт құйғысына орнатады және сол металдың тұз ерітіндісін иониттен өткізеді. Ерітінді ионит арқылы өту жылдамдығы 50 мл/сағ (минутына 35 тамшы).

Фильтратты 25-50 мл-ден алдын-ала ілінген құрғақ колбаларда жинайды. Әр колбада рН ерітіндісін өлшейді. рН бастапқы мен теңеске дейін ерітіндіні өткізеді.

Ерітіндісі бар колбаларды 0,01 г дәлдігімен өлшейді. Еш қателіксіз ерітіндінің тығыздығы 1 г/см³ деп санауға болады, сондықтан фильтрат салмағын көлеміне теңестіруге болады.

Метал ионына қатысты катиониттің сыйымдылығы алмасуын келесі формуламен есептеуді

$$\Gamma_M = \frac{(C_1V_1 + C_2V_2 + \dots + C_nV_n) - C_{бас} V_\Sigma}{q},$$

$\left[\frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{2} \right] \quad (3.2)$

мұндағы $C_1, C_2 \dots C_n$ - әр колбадағы сутек иондарының концентрациясы;
 $V_1, V_2 \dots V_n$ - колбадағы ерітінді көлемі, л;

$C_{бас}$ - бастапқы ерітіндідегі сутегі иондарының концентрациясы г-ион/л;

V_Σ - ионит арқылы өткізілген ерітінді көлемдерінің қосындысы, л;

q - ионит навескасы, г.

Алмасу константасын келесі формуламен есептейді

$$K_C = \frac{\Gamma_M^{1/z_M} \cdot C_{H^+}}{\Gamma_H \cdot C_M^{1/z_M}}$$

(3.3)

мұндағы $\Gamma_H = \Gamma^0 - \Gamma_M$.

Γ_M және K_C нәтижелерін 3.3 кестесіне еңгізеді.

Кесте 3.3 - Тәжірибе нәтижесі

| Тәжірибе № | Тұз | $V_{колб}$ | V_{K+P} | $V = V_{K+P} - V$ | pH | C_{H^+} | Γ_M | K_C |
|------------|----------|------------|-----------|-------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------|
| 1 | $CuCl_2$ | V_K | V_{K+P} | V_1 | pH_1 | C_1 | Γ_M $CuCl_2$ | K_C $CuCl_2$ |
| | | V_K | V_{K+P} | V_2 | pH_2 | C_2 | | |
| | | ... | ... | ... | ... | ... | | |
| | | ... | ... | ... | ... | ... | | |
| | | V_K | V_{K+P} | V_n | $pH = P_б$ <i>ас</i> | $C_n = C_{ба}$ <i>с</i> | | |

| | | | | | | | | |
|---|----------|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | $NiCl_2$ | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 | $ZnCl_2$ | - | - | - | - | - | - | - |
| 4 | $FeCl_3$ | - | - | - | - | - | - | - |

Тәжірибе нәтижесімен K_c мәндері арқылы металл ионына катиониттің тағайындалуының жалпы қорытындысы жасалады.

Зертханалық жұмыс № 4

Сілтінің түрлі шығындалуы кезінде металдардың тура катионалмасу экстракциясының термодинамикасын зерттеу

Жұмыс мақсаты: нақты гидрометаллургиялық үрдісті зерттеу жолымен металдың үлестірілуі және сілтінің түрлі шығындалған кездегі металдың органикалық фазаға өту коэффициенттерін анықтау.

Бақылау сұрақтары:

- 1) майлы қышқылдармен металдардың тура катионалмасу экстракция термодинамикасы;
- 2) металдың үлестіру коэффициентінің рН ортадан тәуелділігі;
- 3) әдістеме, аппаратура, жұмыс мақсаты.

4.1 Негізгі теориялық жағдайлар

Ионалмасу экстракциясы - металды бөлудің, алудың және концентрациялаудың нәтижелі әдісі.

Минерал қышқылды тұздардың сутектік ерітінділері онымен араласпайтын бастапқы ерітіндіден металдарды таңдап алатын органикалық сұйықпен әрекеттесуіне әкеледі.

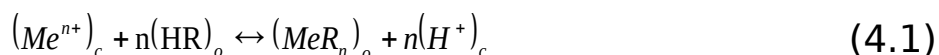
Катиондар экстракциясы үшін ерітіндіден (органикалық қышқылдар немесе олардың тұздары) өзінің катиондарын металл катионына ауыстыратын экстрагенттер қолданылады.

Катионалмасу экстракциясының жалпы заңдылықтарын тұрақты ішкі комплекстік қосылыстарын құрмайтын экстрагенттермен оқып білу ыңғайлы, өйткені бұл жағдайда негізгі өзара әрекеті қарапайым тұздардың құрылуымен ионалмасу болып табылады.

Бұл типтің экстрагенттеріне карбонды қышқылдар (майлы қышқылдар), нафтенді қышқылдар және т.б. жатады.

Майлы қышқылдардың жалпы формуласы $C_nH_{2n+1}COOH$. Карбонды қышқылдардың ионалмасу қасиеттері ондағы $COOH$ - карбоксилді атомдар тобымен анықталады. Металдардың сабындары деп аталатын $Me(C_nH_{2n+1}COO)$ типті майлы қышқыл тұздары олардың гидраттарымен және карбонаттарымен әрекеттескенде оңай құралады. Егер майлы қышқыл радикалын R әріпімен белгілесек, онда MeR_n формуласымен көрсетіледі, мұндағы n - Me валенттілігі.

Металдың органикалық фазаға экстракциялық өту үрдісі келесі теңдеумен көрсетіледі



Суда еріген заттың жалпы фаза шекарасынан өтуі изобара - изотермиялық потенциалдары теңеспегенге дейін, яғни тепе - теңдік күйге келмегенге дейін жүреді.

Жүйенің тепе - теңдік шарты

$$\Delta Z_{i1} = \Delta Z_{i2} \quad (4.2)$$

мұндағы ΔZ_{i1} - бірінші фазадағы алынатын заттың изобара - изотермиялық потенциалы;

ΔZ_{i2} - екінші фазадағы алынатын заттың изобара- изотермиялық потенциалы.

$$\Delta z_{i1} = \Delta z_{i1}^0 + RT \ln a_{i1} \quad (4.3)$$

$$\Delta z_{i2} = \Delta z_{i2}^0 + RT \ln a_{i2} \quad (4.4)$$

мұндағы Δz_{i1}^0 , Δz_{i2}^0 - бірінші және екінші фазалардағы алынатын заттың стандартты изобара-изотермиялық потенциалдары;

a_{i1} , a_{i2} - бірінші және екінші фазалардағы алынатын заттың белсеңділіктері;

R - универсалды газ тұрақтысы;

T - температура.

(4.2) теңдеуін келесі түрде көрсетуге болады

$$\Delta z_{i1}^0 + RT \ln a_{i1} = \Delta z_{i2}^0 + RT \ln a_{i2}$$

Осыдан

$$\frac{\ln a_{i1}}{\ln a_{i2}} = \frac{\Delta z_{i2}^0 - \Delta z_{i1}^0}{RT}$$

$D_i = \frac{a_{i1}}{a_{i2}}$ деп белгілесек. Онда

$$D_i = e^{\frac{\Delta z_{i2}^0 - \Delta z_{i1}^0}{RT}} \quad (4.5)$$

D_i мөлшерін заттың үлестіру коэффициенті деп атайды. D_i үлкен болған сайын, экстракция тиімдірек қолданылуы мүмкін.

Белсеңділікті концентрация көбейтіндісімен белсеңділік коэффициентімен алмастыруға болады,

онда $\frac{C_{i1} \cdot \gamma_{i1}}{C_{i2} \cdot \gamma_{i2}} = D_i$.

Араласқан ерітінділер үшін

$$D_i = \frac{C_{i1}}{C_{i2}} \quad (4.6)$$

(4.1) теңдеуі үшін тепе-теңдік константасы келесі түрде жазылады

$$K_p = \frac{[MeR_n]_o [H^+]_c^n}{[Me^{n+}]_c [HR]_o^n} \quad (4.7)$$

Осыдан

$$\frac{[MeR_n]_o}{[Me^{n+}]_c} = K_p [HR]_o \cdot \frac{1}{[H^+]_c^n} \quad \frac{[MeR_n]_o}{[Me^{n+}]_c} = D$$

Органикалық фазадағы карбонат қышқылының концентрациясы үлкен және тұрақты болады деп санап белсеңділік қатынасының белгілі жақындалуы мен концентрация қатынасымен алмастыра отырып, әлсіз органикалық қышқылдармен кез келген металлдың экстракциясын анықтайтын негізгі теңдеуді аламыз

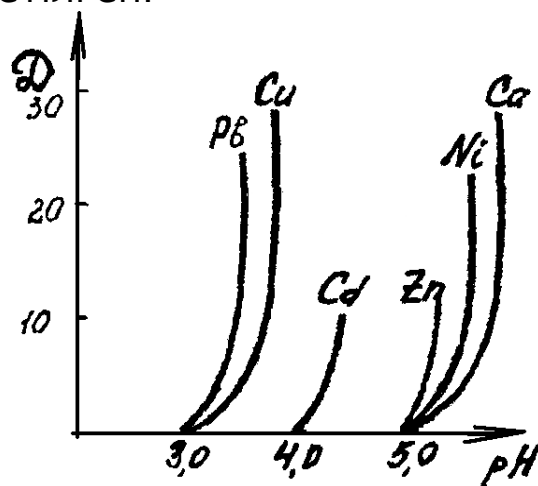
$$\ln D = K + n pH \quad (4.8)$$

мұндағы D – металлды үлестіру коэффициенті.

(4.8) теңдеуінен pH мәні жоғары болса, яғни сілтілік орта жоғары болса, онда экстракция толық жүреді. Сілтіні қосқан кезде сулы фазадағы сутегі иондарының концентрациясы төмендейді және тепе – теңдік экстракциялау тұзының қалыптасу жағына ығысады (4.1 теңдеуі).

Органикалық фазаға металлдың толық дерлік алынуы сәйкес металл тұзының гидролизінің жақын pH мәндерінде байқалады, яғни әрбір металл экстракциясы қатал анықталған pH мәндерінде болады және оның негізгі қасиеттерімен байланысты.

Үлестіру коэффициентінің pH -тан тәуелділігі 4.1 суретте көрсетілген.



Сурет 4.1 – Үлестіру коэффициентінің тепе – теңдік сулы фазасының pH -тан тәуелділігі

Металлдар органикалық фазаға өту қабілеттері бойынша гидроқышқылдың қалыптасуының pH шамасының өсу тәртібімен бір қатарда орналасатыны көрінеді.

Берілген металлдың органикалық фазаға өтуін қамтамасыз ететін pH шамасының мәндерін қатал анықталған түрде таңдай отырып, металлдарды бөлуге болады. Металлдарды бөлудің мөлшерлік сипаттамасы β бөлу коэффициенті болып табылады, ол берілген еріткіштер жұбындағы екі еріген заттың үлестіру коэффициенттерінің D_i, D_j қатынасына тең

$$\beta = \frac{D_i}{D_j}$$

Металлдың жетістікті бөлінуі мүмкін, егер бөліну коэффициенті 2-3-тен кем емес болса.

4.2 Эксперимент нәтижелерін өңдеу мен зерттеу әдістемесі

4.2.1 Қажетті материалдар, құралдар, ыдыстар:

- металл тұздарының ерітінділері, 2 г/л, $V_{с.ф.} = 25$ мл;

- керосиндегі экстрагент ерітіндісі, 200 г/л, $V_{о.ф.} = 12,5$ мл;

- 0,2 н $NaOH$ ерітіндісі;

- H_2SO_4 ерітіндісі;

- құйғы;

- 100мл-лік колба;

- 50 мл-лік өлшегіш цилиндр.

4.2.2 Жұмыстың орындалу тәртібі:

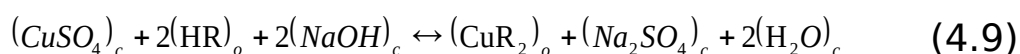
1) оқытушыдан тапсырманы алу (4.1 кесте);

Кесте 4.1 - Жұмыс нұсқалары

| Нұсқа № | Тұз | Теориялықтан $NaOH$ шығыны | | |
|---------|----------|----------------------------|---|-----|
| 1 | $CuSO_4$ | 0,6 | 1 | 1,5 |
| 2 | $PbSO_4$ | 0,5 | 1 | 2 |

| | | | | |
|---|--------------|-----|---|-----|
| | ⁴ | | | |
| 3 | $MgSO_4$ | 0,2 | 1 | 3 |
| 4 | $FeSO_4$ | 0,3 | 1 | 1,5 |
| 5 | $NiSO_4$ | 0,1 | 1 | 2,5 |

2) үрдіс үшін сілтінің мөлшерін есептеп шығару.
Сілтінің теориялық мөлшерін есептеу мыстың экстракциялау реакциясының мысалында көрсетілген



Бастапқы ерітіндідегі мыстың мөлшері

$$y_{(Cu)} = \frac{V \cdot c}{1000} = \frac{25 \cdot 2}{1000} = 0,05 \text{ (г)}$$

мұндағы V – бастапқы ерітіндінің көлемі, мл;
 c – бастапқы ерітіндінің концентрациясы, г/л.

(4.9) теңдеуінің стехиометриялық қатынасының нәтижесінен сілтінің теориялық шығынын есептейміз

$$\begin{array}{rcl} 63,5 \text{ г } Cu^{+2} & - & 80 \text{ г } NaOH \\ 0,05 \text{ г} & - & x \end{array}$$

$$X_{NaOH} = \frac{0,05 \cdot 80}{63,5} = 0,063 \text{ г}$$

$NaOH$ ерітіндісінің 0,2н алғандықтан сілтінің шығыны

$$V_{NaOH} = \frac{0,063 \cdot 1000}{0,2 \cdot 40} = 7,9 \text{ мл}$$

3) экстракция үшін орташа молекулярлық салмағы 160 тең майлы қышқылдар фракциясы қолданылады, осыдан (4.9) реакциясынан аламыз

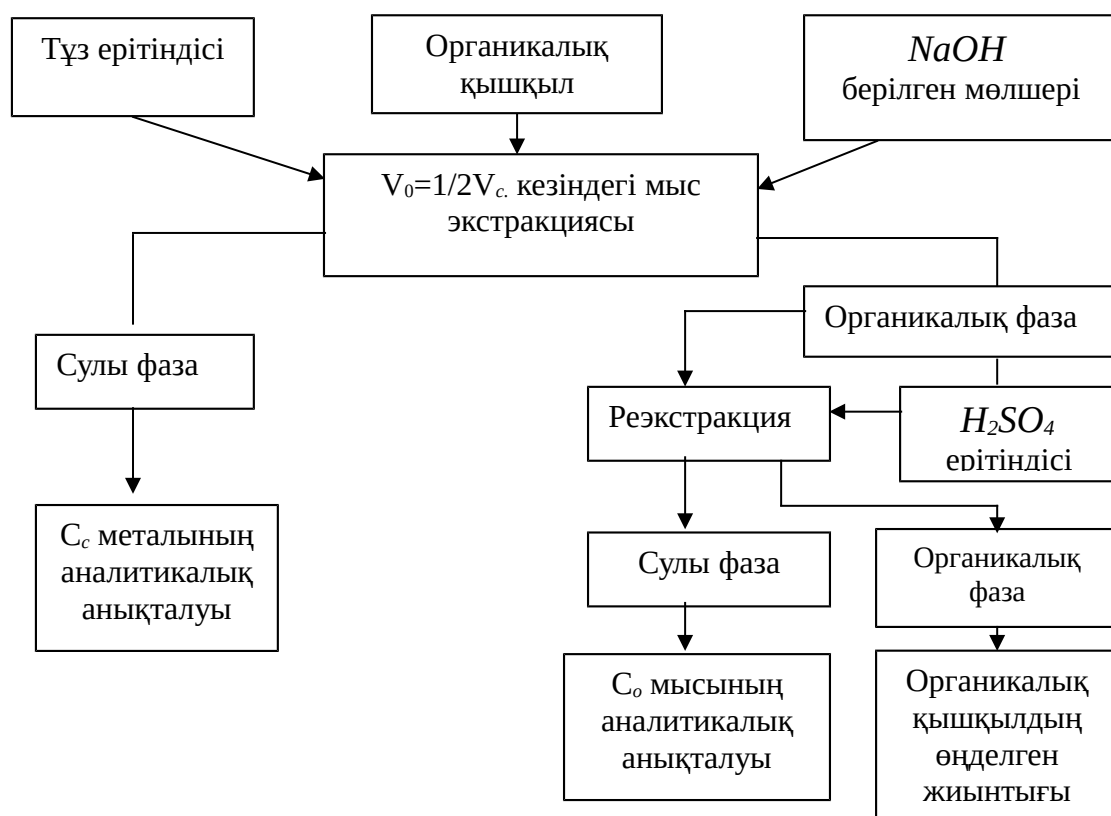
$$\begin{array}{rcl} 63,5 \text{ г} & - & 2 \cdot 160 \text{ г} \\ 0,05 \text{ г} & - & x \end{array}$$

$$X_{HR} = \frac{2 \cdot 160 \cdot 0,05}{63,5} = 0,25 \text{ г}$$

Керосиндегі органикалық қышқылдың концентрациясы - 200 г/л, $V = 12,5$ мл; онда 12,5 мл органикалық фазада $0,0125 \cdot 200 = 2,5$ г майлы қышқылы бар (G_{HR}), яғни металл сабыны еритін оның үлкен шығыны.

4.2.3 Эксперимент сұлбасы. Экстракция және реэкстракция үрдістері тығыз тығыны бар колбада жүреді. Сынақ алдында колбаны сумен тазалап жуады. Жұмысты орындау кезінде келесі шарттарды ұстанған жөн: әр ерітінді өзіне арналған ыдыспен өлшенеді.

Эксперимент келесі сұлба бойынша орындалады (сурет 4.2).



Сурет 4.2 - Эксперимент сұлбасы

4.2.4 Экстракция операциясының орындалу тәртібі. Жақсы тығыздалған тығыны бар таза колбаны

дайындау. Тамшуыр көмегімен бастапқы ерітіндінің 25 мл-ін алу және колбаға құю.

Өлшегіш цилиндр көмегімен керосиндегі $12,5 \pm 2,5$ мл экстрагент ерітіндісін алып, колбаға құю.

Содан кейін колбаға шығын коэффициентін ескере отырып, есептеумен анықталған сілтінің қажетті мөлшерін қосамыз.

Колбаны тығынмен жабу және 20 минут ішінде фазалар араласуы үшін сілкейді.

Экстракция аяқталғаннан кейін колбаның ішіндегі сұйықтықты тұндыру және сулы мен органикалық фазаларды бөлу үшін тік қалпында қойылатын құйғыға құяды.

Фазалардың толық бөлінуінен кейін құйғы тығынын ашу және, кранды (құбырды) абайлап ашып, сулы фазаны колбаға құю. Алынған сулы фазадағы металл концентрациясын анықтау (қосымшаға қараңыз). Металл концентрациясын есептеуге арналған теңдеуде $CuSO_4$ бастапқы ерітіндінің сомалық көлемі және қосылған сілтінің көлемі ескеріледі.

4.2.5 Реэкстракция операциясының орындалу тәртібі. Реэкстракция үшін, яғни металлдың органикалық фазадан сулы фазаға өту үшін, құйғыда қалған органикалық фазаны колбаға қайта құю және оған 25 мл күкірт қышқылының ерітіндісін қосады (концентрация 1:10).

Колбаны тығынмен жабу және 20 минут ішінде сілтілеу.

Араластырғаннан кейін органикалық және сулы фазалар колбадан сулы және органикалық фазалар тұнуы үшін тік қойылған құйғыға ауысады.

Қабаттардың тұнуынан кейін құйғының тығынын ашу және кранды абайлап ашып, сулы фазаны колбаға құю және ондағы металлдың концентрациясын (C_0 органикалық фазадағы металл концентрациясын) анықтау.

Құйғыда қалған органикалық фаза өңделген экстрагент үшін ыдысқа құйылады, ал құйғы жылы сумен жуылады.

Анықталған және есептелген нәтижелер келесі кесте түрінде жазылады.

Кесте 4.2 – Сынақ нәтижелері

| Тәжірибе № | Сілті шығыны | Органикалық фазадағы металл концентрациясы, г/л | Сулы фазадағы металл концентрациясы, г/л | Мыстың үлестіру коэффициенті | Органикалық фазаға ауыстыру |
|------------|--------------|---|--|------------------------------|-----------------------------|
|------------|--------------|---|--|------------------------------|-----------------------------|

Кестеде берілген мәндер өңделеді.

Алынған мәліметтер негізінде экстрагент және оның экстракциялық қабілеттілігіне мінездеме беріледі.

4.2.6 Есептеу мысалы:

1) C_c сулы фазадағы мыстың концентрациясы

$$C_c = \frac{T \cdot V'}{V_1 + V_2} \cdot 1000 \text{ г/л}$$

мұндағы T – мыс бойынша натрий тиосульфатының титры;

V_1 – мыс сульфат ерітіндісінің көлемі, мл;

V_2 – қосылған сілті ерітіндісінің көлемі, мл;

V' – ($V_1 + V_2$) берілген фазада

титрлеуден өткен натрий тиосульфат ерітіндісінің көлемі.

2) C_o органикалық фазадағы мыстың концентрациясы

$$C_o = \frac{T \cdot V''}{V_o} \cdot 1000 \text{ г/л}$$

мұндағы V'' – реэкстракт титрінен өткен натрий тиосульфат ерітіндісінің көлемі;

V_o – органикалық фазаның көлемі.

3) α үлестіру коэффициенті

$$\alpha = \frac{C_o}{C_c}$$

4) U_{Cu} органикалық фазаға мысты ауыстыру

$$U_{Cu} = \frac{C_o V_o}{C_c (V_1 + V_2) + C_o V_o} \cdot 100\%$$

Қалған металлдар сәйкес есептеледі.

4.2.7 Ерітіндідегі металл құрамын анықтау. Кешендік әдіспен қорғасынды титрлеу. Қорғасынды анықтау үшін 25 мл аликвотты алып, (рН = 5-6) 35-45 мл 15 %-дық аммонидіңсірке қышқылын қосып, қалақша ұшымен қызғылт-сары индикаторды қосады және Б трилон ерітіндісімен қызғылт түстен сары түске боялмағанша титрлейді. Қорғасын құрамын келесі теңдеу арқылы есептейді.

$$C_{Pb} = \frac{V \cdot T \cdot 1000}{H} \text{ г/л}$$

мұндағы V - титрлеуден өткен Б трилон ерітіндісінің мл мөлшері;

T - қорғасын бойынша Б трилонның титры;

H - навеска (аликвот).

Қалған металлдар сәйкес есептеледі.

Темірді анықтау. Аликвотты бөлігін алып, оны ысытады. рН = 1-2 буферді ерітіндіден 10-15 мл қосып, сульфосолицил қышқылының қатысуымен Б трилонмен қызғылт түстен сары түске боялмағанша титрлейді. Б трилон мл мөлшері бойынша темір құрамын анықтайды.

Магнийді анықтау. (10-15мл) ерітіндіден аликвоттық бөлігін алып, (10-20 мл) буферді ерітіндіні қосады. Тұйық көк индикаторды қосып, магнийді Б трилон ерітіндісімен күлгін қызғылттан таза көк түске боялмағанша титрлейді.

Никельді анықтау. 25 мл аликвотты бөлігін алып, содан оған 50 мл су қосады. Лакмус бойынша аммиакпен сілтілеп, 0,2 г натрий хлорымен мурексид

қосып, Б трилонмен сарыдан қызғылт түске боялғанша титрлейді.

Мырышты анықтау. 10 мл ерітіндіден аликвотты бөлігін алып, 10-15 мл буферді ерітінді мен 5 мл су қосады. Қалақша ұшымен қызғылт-сары индикатор қосып, Б трилон ерітіндісімен қызғылттан сабан түсіне боялмағанша титрлейді.

Зертханалық жұмыс № 5

Электролиттің белсенділігінің орташа коэффициентін потенциометрлі әдіспен анықтау

Жұмыстың мақсаты :

1) электролиттер белсенділігін анықтау әдістемесін потенциометрлі әдіспен зерттеу;

2) сулы ерітінділердегі түсті металдар тұздарының реалды белсенділіктерін анықтау әдісімен берілген температурада зерттеленетін заттың концентрациядан белсенділіктің орташа коэффициентінің тәуелділігін құрастыру.

Жұмыс түрлі концентрациясы бар ерітінділердегі зерттелетін тұздың анион мен катионға қайтымды электродтардың тепе-теңдік электро-химиялық потенциалдарын анықтауға негізделген.

Бақылау сұрақтары:

1) белсенділік және ұшқыштық әдісін кім, қашан, не үшін ұсынды?

2) «белсенділік» және «белсенділік коэффициенті» терминдердің физикалық мағынасы қандай?

3) неге технологиялық есептеулерде концентрациялардан гөрі белсенділіктерімен пайдаланған жөн;

4) қандай параметрлерден белсенділік коэффициентінің шамасы тәуелді болады?

5) электролит белсенділігінің орташа коэффициентінің потенциометрлі әдісін анықтаудың мәнін түсіндіріңіздер?

6) Дебай-Гюккель теориясы бойынша белсенділік коэффициентін қалай есептейді? Теорияның қолдану саласы;

7) жұмыстың орындалу тәртібі және нәтижелердің өңделуі;

8) жұмыс қорытындысы.

5.1 Негізгі теориялық жағдайлар

5.1.1 Белсенділік пен ұшқыштық әдісі. Эксперименталды материалдың жалпы қорыту әдісі сияқты термодинамиканың қолданылуы металлургиялық өндірістің теория мен тәжірибенің дамуында үлкен мәнге ие болады. Бірақ, практикалық есептеулер күй теңдеулер белгілі жүйелер үшін ғана жүзеге асады. Қазіргі кезде термодинамикада қарапайым идеалды жүйелер үшін теңдеулерді кең қолданады. Идеалды жүйенің бөлшектеріне осындай қасиеттер жатады: шар тәрізділік, шексіз кіші өлшемдер, әрекеттестіктің болмауы, абсолютті серпімділік және басқалар. Реалды термодинамикалық жүйелердің тәртібі жеңілдеткен үлгіге қарағанда едәуір қиын және реалды жүйелердің қатал күй теориясы әлі құрастырылмаған. Өлшенетін аргументтерден (қысым, температура, концентрация және басқалар) реалды жүйелер үшін күй теңдеулері өте қиын, рабайсыз үлкен және кейбір кезде жеткілікті дәл болмайды. Принципиалды басқа тәсілін реалды жүйелердің термодинамикалық бейнелеуін Дж. Льюис 1905 ж. шығарды. Осы тәсіл «ұшқыштық әдісі» (фугативті) деген атпен газдар мен булар үшін және ерітінділерге қолданылуда белсенділік әдісі. Әдіс кең қолданылым тапты. Термодинамикалық есептеулерде аналитикалық концентрациядан гөрі басқа шаманы – белсенділікті қолданылуға ұсыныс берілді және егер жүйе идеалды болса, онда концентрация белсенділік болуға тиісті. Бұл оның идеалды жүйелер заңдарының реалды ерітінділерге қолданылуға мүмкіндік берді. Сонымен, Льюис реалды және идеалды жүйелер үшін алынған функционалды тәуелділіктерін сақтауға, бірақ аналитикалық концентрацияны белсенділікке ауыстырып, идеалды емес аргументке өзгертуін еңгізуді ұсынды.

5.1.2 Белсенділіктің орташа коэффициентінің бағасы. Белсенділік – белсенділік коэффициент деп аталатын кейбір көбейтіндіге концентрациядан ерекшеленетін және оның функциясы болып табылады

$$a = \gamma \cdot c$$

(5.1)

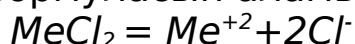
мұндағы a – белсенділік;
 γ – белсенділік коэффициенті;
 c – аналитикалық концентрация.

Онда Нернст теңдеуі бойынша ионға қайтымды электродтық потенциалы осыған тең болады

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{Fn} \ln a/a^0$$

мұндағы φ^0 – стандартты потенциал;
 R – универсал газ тұрақтысы;
 T – температура, K^0 ;
 F – Фарадей саны;
 a – ионның белсенділігі;
 a^0 – әрқашан бірге тең болатын (электрод) қатты фазаның белсенділігі;
 n – реакцияға қатысатын электрондар саны.

$MeCl_2$ тұздар түрі үшін белсенділіктің орташа коэффициентінің формуласын аламыз



Катионға қайтымды электрод потенциалы мынаған тең болады

$$\varphi_+ = \varphi_+^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_+$$

Осыған ұқсас, анионға қайтымды электрод үшін

$$\varphi_- = \varphi_-^0 - \frac{RT}{F} \ln a_- = \varphi_-^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_-^2$$

Өлшенетін ұяшықтың ЭҚК мынаған тең болады

$$\Delta\varphi = \varphi_+ - \varphi_- = (\varphi_+^0 - \varphi_-^0) + \frac{RT}{2F} \ln(a_+ \cdot a_-^2)$$

$a_+ \cdot a_-^2$ көбейтіндіні осылай өзгертуге болады

$$a_+ \cdot a_-^2 = (c_+ \gamma_+) (c_- \gamma_-)^2 = (c \cdot \gamma_+) \cdot (2 \cdot c \cdot \gamma_-)^2 = 4c^3 \gamma_+ \cdot \gamma_-^2$$

мұндағы c_+ – катиондар концентрациясы;
 c_- – аниондар концентрациясы;
 c – электролиттің концентрациясы.

Онда

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{3RT}{2F} \ln(4c^3 \gamma_+ \cdot \gamma_-^2)^{1/3}$$

немесе

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + 3/2 \frac{RT}{F} \ln(4^{1/3} \cdot c \cdot \gamma_{\pm})$$

(5.2)

мұндағы γ_{\pm} – белсенділіктің орташа коэффициенті

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^n \cdot \gamma_-^m)^{1/m+n}$$

Жалпы жағдайда көрсетуге болады

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^n \cdot \gamma_-^m)^{1/m+n}$$

Теңдеуді келесі түрге өзгертуге қолайлы

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + 3/2 \frac{RT}{F} \ln 4^{1/3} + 3/2 \frac{RT}{F} \ln c + 3/2 \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm} = \Delta\varphi^{0'} + 3/2 \frac{RT}{F} \ln c + 3/2 \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

осыдан

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{(\Delta\varphi - 3/2 \frac{RT}{F} \ln c) - \Delta\varphi^{0'}}{3/2 \frac{RT}{F}}$$

$$(\Delta\varphi - 3/2 \frac{RT}{F} \ln c) = E_{\text{экл.}}; \Delta\varphi^{0'} = E^0$$

Соңғы белсенділік орташа коэффициент осыған тең

$$\gamma_{\pm} = e^{\frac{E_{\text{эксп}} - E^0}{3/2 \frac{RT}{F}}} \quad (5.4)$$

5.1.3 Дебай-Гюккель теориясы. Теория электролиттің толық диссоциациялау түсінігінен және ерітіндінің жалпы электрбейтараптылығы болғанда, қарама-қарсы зарядтың иондық бұлттың кез келген ионның айналасында пайда болуынан шығады. Белсенділіктің орташа коэффициентінің теңдеу қорытындысы шарлы конденсаторы бар, иондық атмосферамен қоршалған ионның салыстыруына негізделген. Өзгертулерден кейін осы формула пайда болады.

$$\ln \gamma_{\pm} = - z_+ z_- A \sqrt{I} / (1 + B \cdot d \cdot \sqrt{I}) \quad (5.5)$$

мұндағы A және B – берілген затқа сипатталған эмпирикалық коэффициенттер;

d – иондардың орташа диаметрі;

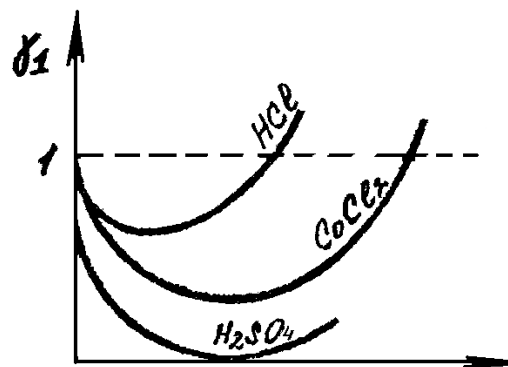
I – ерітіндінің иондық күші;

z – ион заряды.

Иондық күш – ерітіндідегі барлық иондар молярдылықтарының және олардың валенттілігінің квадраттарына көбейтіндісінің жартылай қосындысы

$$I = 1/2(m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_i z_i^2) = \Sigma(m_i z_i^2) / 2$$

Сулы ерітінділерде 0,05 Н үлкен емес концентрация кезіндегі эксперименталды берілгендермен (5.5) теңдеу қанағат сәйкес келетінің екенін практика көрсетті, сондықтан технологиялық есептеулерде шекті қолданылуын табады. Электролит концентрациясынан белсендіктің орташа коэффициентінен тәуелділігінің ерекше түрі 5.1 суретте көрсетілген.

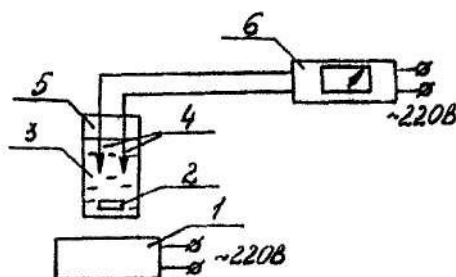


Концентрациясы C , моль/л

Сурет 5.1 - Әр түрлі электролиттер үшін белсенділіктің орташа коэффициентінің концентрациядан тәуелділігі

5.2 Зертханалық қондырғы және эксперименттерді орындау әдістемесі

5.2.1 Зертханалық қондырғы сұлбасы 5.2 суретте көрсетілген. Анықтауға арналған қондырғының сұлбасы.



1- магниттік араластырғыш; 2 - ырылдауық; 3 - зерттеленетін ерітінді; 4 - жұмыс электродтар; 5 - 150 мл-лік стақан; 6 - жоғарыомды вольтметр

Сурет 5.2 - Электролиттің белсенділігінің орташа коэффициентін

5.2.2 Эксперименттерді өткізу тәртібі. Мұғалімнен зерттеленетін түсті металл тұздың 8...10 ерітінділерін

және тиісті катион мен анион сезімтал электродтарын алу (катиондар үшін аттас металдан жасалған электродтар болады, мысалы $Cu^{+2}-Cu^0$, аниондар үшін – құрамындағы осы анионы бар қиын еритін қосылыстар, мысалы Cl^-AgCl)

1) тәжірибелерді бастаудан бұрын ерітіндінің температурасын өлшеу немесе мұғалімнің тапсырмасы бойынша оларды термостатта керекті шамаға дейін қыздыру;

2) ең кіші концентрациядан бастап, магниттік араластырғыш көмегімен ерітіндіні араластырғанда электрохимиялық ұяшықта потенциалдар айырмасын өлшеу.

Электродтардың тепе-теңдік потенциалдарды тіркеу қажеттілігіне көңіл аудару керек, вольтметрдегі потенциал шамасы біржолата тіркелгенде;

3) тәжірибелер нәтижелерін таблица түрінде келесі түрде көрсету:

- зерттелінетін зат;
- ерітінділер температурасы;
- катион сезімтал электрод;
- анион сезімтал электрод.

Кесте 5.1 – Тәжірибелер мен есептеулердің нәтижелері

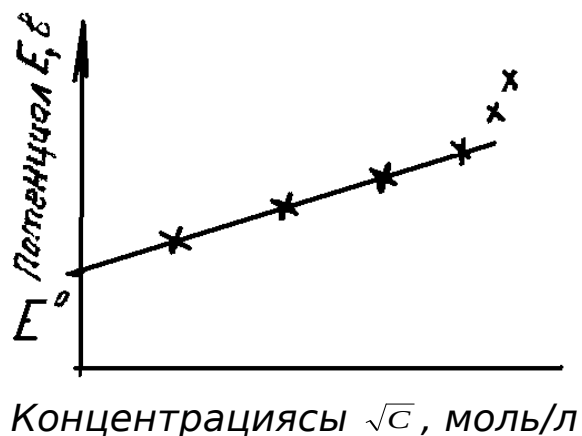
| Тәжірибе № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
| Концентрациясы С, моль/л | | | | | | | | | | |
| Потенциалы | | | | | | | | | | |
| Орт. коэффициенті | | | | | | | | | | |

5.3 Тәжірибе нәтижелерін өңдеу

Белсенділіктің орташа коэффициенттері мына формуламен есептеледі

$$\gamma_{\pm} = e^{\frac{E_{\text{эксп}} - E^0}{3/2 \frac{RT}{F}}}$$

осы үшін шексіз сұйылтылған ерітіндіге экстраполяция жолымен E^0 ұяшығының стандартты потенциалын анықтау керек. Сол үшін $E_{\text{эксп.}} - \sqrt{c}$ осьтеріндегі графикті құру (сурет 5.3).



Сурет 5.3 - Электрохимиялық ұяшығының стандартты потенциалының графикалық анықтауы

Содан кейін, Кельвин градустағы эксперименттің температурасы кезінде $\frac{RT}{F}$ шамасын есептеу; $R/F = 8,61 \cdot 10^{-5} \text{ В}^\circ\text{К}$ В/К және берілген электролиттің белсенділігінің орташа коэффициенттерін (5.3) формула бойынша анықтау.

Есептеу нәтижелерін 1 кетеге енгізу және осы берілгендермен «белсенділіктің орташа коэффициенті γ_{\pm} - тұздың концентрациясы C , моль/л» графигін құрастыру (сурет 5.1).

Жұмысқа қорытынды жасау. Басқа жағдайлармен алынғанмен алынған мәліметтермен нәтижелерді салыстыру ұсынылады.

Әдебиеттер

1 Бройнштейн Б. И. Физико-химические основы жидкостной экстракции / Б. И. Броунштейн, А. С. Железняк. – Л. : Химия, 1966. – 320 с.

2 Вольдман Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. – М. : Metallurgia, 1982. – 376 с.

3 Вольдман Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – М. : Интернет Инжиниринг, 2003. – 464 с.

4 Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов: учебное пособие для вузов. – М. : Высшая школа, 1981. – 333 с.

5 Линчевский Б. В. Физическая химия : учебное пособие. – М. : МГВМИ, 2001. – 256 с.

6 Масленицкий И. Н. Автоклавные процессы в цветной металлургии / И. Н. Масленицкий, В. В. Доливо-Добровольский, Г. Н. Добротов. – М. : Metallurgia, 1969. – 349 с.

7 Скорчилетти В. В. Теоретическая электрохимия. – Л. : Химия, 1974. – 568 с.

Мазмұны

| | |
|--|----|
| Кіріспе..... | 3 |
| Зертханалық жұмыс № 1. Химиялық реакциялармен қатар жүретін сілтілеу үрдістерінің термодинамикасын зерделеу..... | 5 |
| Зертханалық жұмыс № 2. Тұз еруіне әртүрлі факторлардың әсер етуін зерттеу..... | 14 |
| Зертханалық жұмыс № 3. Күшті қышқылды катиониттердің алмасу константасын анықтау..... | 26 |
| Зертханалық жұмыс № 4. Сілтінің түрлі шығындалуы кезінде металдардың тура катионалмасу экстракциясының термодинамикасын зерттеу..... | 33 |
| Зертханалық жұмыс № 5. Электролиттің белсенділігінің орташа коэффициентін потенциометрлі әдіспен анықтау..... | 41 |
| Әдебиеттер..... | 49 |

Қазақстан Республикасының Білім және ғылым
министрлігі

С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік
университеті

МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ҮРДІСТЕР ТЕОРИЯСЫ

(Гидрометаллургия)

металлургиялық мамандықтағы студенттеріне
зертханалық жұмыстарына арналған
әдістемелік нұсқау

Павлодар
Қазақстан Республикасының Білім және ғылым
министрлігі

С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік
университеті

Металлургия, машина жасау және көлік
факультеті

Металлургия кафедрасы

МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ҮРДІСТЕР ТЕОРИЯСЫ

(Гидрометаллургия)

металлургиялық мамандықтағы студенттеріне
зертханалық жұмыстарына арналған
әдістемелік нұсқау

Павлодар
Кереку
2010

ӘОЖ 669.02/.09(07)
КБК 34.3я7
М48

**С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік
университеті металлургия, машина жасау және
көлік факультетінің металлургия кафедрасының
отырысында басуға ұсынылды**

Пікірсарапшы:

техника ғылымдарының кандидаты, доцент М. М. Сүйіндіков

Құрастырушылар: З. Б. Каршигина, Г. Б. Байділдаева,
А. Ж. Таскарина

М48 Metallургиялық үрдістер теориясы
(Гидрометаллургия) :
металлургиялық мамандықтағы студенттеріне
зертханалық
жұмыстарына арналған әдістемелік нұсқау /
құраст. :
З. Б. Каршигина, Г. Б. Байділдаева, А. Ж.
Таскарина. –
Павлодар : Кереку, 2010. – 49 б.

Әдістемелік нұсқаулықта студенттер сілтілеу үрдісінің термодинамикалық заңдылықтарын, ерітіндіден сульфид түріндегі металл тұндырмасын анықтайды, сулы ерітіндідегі тұздардың еруіне әсер ететін әртүрлі факторларды зерттейді. Ионалмасу және экстракциялық үрдістердің термодинамикасы бойынша жұмыстар ұсынылады.

Әдістемелік нұсқаулық металлургиялық мамандықтағы студенттеріне арналған.

669.02/.09(07) ЭОЖ
34.3я7 КБК

т.б., 2010 © Каршигина З. Б. және

© С. Торайғыров
атындағы ПМУ, 2010

Материалдық дұрыс болуына, грамматикалық және орфографиялық қателерге авторлар мен құрастырушылар жауапты

БЕКІТЕМІН

Торайғыров атындағы
оқу ісі
проректоры
Пфейфер

С.
ПМУ-дың
жөніндегі
_____ Н. Э.
2010 ж. « ____ » _____

Құрастырушылар: аға оқытушы З. Б. Каршигина,
аға оқытушы Г. Б. Байділдаева,
магистр, аға оқытушы А. Ж. Таскарина

Металлургия кафедрасы

Металлургиялық үрдістер теориясы
(Гидрометаллургия) :
металлургиялық мамандықтағы студенттеріне
зертханалық
жұмыстарына арналған әдістемелік нұсқау

Кафедра мәжілісінде бекітілді 2010 ж. « ____ »
№ ____ хаттама

Кафедра меңгерушісі _____ М. М. Сүйіндіков

Металлургия, машина жасау және көлік факультетінің
оқу-әдістемелік кеңесінде мақұлданған
2010 ж. « ____ » _____ № ____ хаттама

ОӘК төрағасы _____ Ж. Е. Ахметов

КЕЛІСІЛДІ

ММЖЖКФ деканы _____ Т. Т. Тоқтағанов 2010 ж.
«___»_____

СМ бөлімінің н/б _____ Г. С. Баяхметова 2010 ж.
«___»_____

МАҚҰЛДАНДЫ

ОҮЖ ж ӘҚБ бастығы _____ А. А. Варакута 2010 ж.
«___»_____

Пікірсарап

З.Б. Каршигина, Г.Б. Байділдаева, А.Ж. Таскарина
әзірлеген «Металлургиялық үрдістер теориясы» пәні
бойынша металлургиялық мамандықтағы студенттерге
арналған зертханалық жұмыстарына әдістемелік
нұсқауларға берілген

«Металлургиялық үрдістер теориясы» пәні
бойынша әдістемелік нұсқаулардың қара және түсті
металдар металлургиясы бойынша мамандырылатын
студенттерді жалпы ғылыми және арнайы дайындауға
маңызды мәні бар.

Зертханалық тәжірибеде бөлімінде студенттер
сілтілеу үрдісінің термодинамикалық заңдылықтарын,
ерітіндіден сульфид түріндегі металл тұндырмасын
анықтайды, сулы ерітіндідегі тұздардың еруіне әсер
ететін әртүрлі факторларды зерттейді. Ионалмасу және
экстракциялық үрдістердің термодинамикасы бойынша
жұмыстар ұсынылады.

Әрбір жұмыста оның орындалу мақсаты
қалыптасады және келесі нәтижелерді өңдеу мен
тәжірибеге тірелетін негізгі теориялық жағдайлар
беріледі. Содан кейін сынақты орындаудың
әдістемесінің толық бейнелеуі мен алынған
нәтижелерді өңдеу тәртібі беріледі.

Осы әдістемелік нұсқаулар дер уақытында жазылған, студенттерге теориялық материалдарды тереңдете меңгеруге жол ашатын құрал деп санаймыз.

**т.ғ.к., профессор
Сүйіндіков**

М.М.

Министерство образования и
науки Республики Казахстан

Павлодарский государственный
университет им. С. Торайгырова

Факультет металлургии, машиностроения
и транспорта

кафедра металлургии
ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА № 8
заседания кафедры
от «15» марта 2010 г.
г. Павлодар

Председатель: зав. кафедрой металлургии Суюндиков М.М.

Секретарь: лаборант Абишева Ж.Б.

ПОВЕСТКА ДНЯ:

8. О рекомендации для издания учебно-методического материала в издательстве «КЕРЕКУ» ПГУ.

8. СЛУШАЛИ: ст. преподавателей Каршигину З.Б., Байдильдаеву Г.Б., Таскарину А.Ж. Представили свои методические указания для лабораторных занятий дисциплине «Металлургиялық үрдістер теориясы». Доложили содержание методических указаний и их особенность.

ВЫСТУПИЛИ: к.т.н., профессор Суюндиков М.М. Методические указания состоят из пяти лабораторных работ по разделу «Гидрометаллургия». В каждой работе формируется цель ее выполнения, и излагаются основные теоретические положения, на которые опираются опыт и последующая обработка результатов. Затем дается подробное описание методики выполнения эксперимента и порядок обработки полученных результатов.

Считаю, что данные методические указания являются своевременными и способствуют лучшему освоению теоретического материала, пройденного на лекциях.

ПОСТАНОВИЛИ: Рекомендовать методические указания для издания в издательстве «КЕРЕКУ» ПГУ.

Председатель, к.т.н., профессор,
зав. кафедрой
Секретарь, лаборант

М. М. Суюндиков
Ж. Б. Абишева